

УДК 541(64+127):539.2

КИНЕТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ-ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ¹

© 2006 г. С. А. Удра, Л. А. Казарин, В. И. Мащенко, В. И. Герасимов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 18.04.2006 г.
Принята в печать 18.05.2006 г.

Для увеличения информативности результатов в данной работе были использованы различные взаимодополняющие физические методы. Методом спектроскопии мутности и динамической реометрии, а также с привлечением результатов, полученных ранее методом пропускания света, исследованы и охарактеризованы количественно структурные перестройки в растворах высокомолекулярного поликарбоната в пропиленкарбонате при фазовом разделении. Установлены кинетические особенности выделения новой фазы и роста размеров частиц. Показано, что начало процесса образования физического геля, протекающего в системе, отстает по времени от начала процесса фазового разделения. При разной температуре найдены средние размеры частиц, соответствующие переходу системы в гель, которые определяют морфологию геля на последующих этапах.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что один из распространенных и эффективных путей создания надмолекулярной структуры полимеров – фазовое разделение в “бесструктурных” системах, таких как растворы или расплавы [1–3]. В случае растворов важным этапом на пути от жидкого состояния к твердому является этап формирования гелей, причем именно структура гелей во многом определяет строение и свойства соответствующих полимерных материалов. В этой связи центральной представляется проблема получения возможно полной информации о строении исследуемых гелей на различных масштабных уровнях.

Для растворов полимеров (особенно для высокомолекулярных) характерно, что помимо термодинамических факторов на структуру гелей заметное влияние оказывают кинетические особенности процессов фазового разделения [1]. В

предыдущей работе [4] кинетические характеристики процесса гелеобразования, вызванного фазовым разделением в системе ПАН–пропиленкарбонат, были измерены методом точек мутности с регистрацией оптической плотности (метод Алексеева) [5], предполагающим проведение измерений поглощения света при фиксированной длине волны. Этот метод, однако, имеет ограниченные возможности, поскольку является чувствительным только при исследовании визуально мутных систем. Кроме того, метод не позволяет установить, особенно на начальных стадиях фазового разделения, находится ли полимерная фаза в виде отдельных частиц или в виде геля. Вместе с тем данный метод не дает количественной информации об изменении структуры системы на различных этапах фазового разделения. Это связано с тем, что оптическая плотность служит интегральной характеристикой происходящих в системе процессов и сложным образом зависит как от размеров, так и от числа частиц, рассеивающих свет [6].

В настоящей работе для установления размеров частиц полимерной фазы в исследуемой системе использован метод спектра мутности [6–9],

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32711 и 05-03-08025) и гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-5899.2006.3).

E-mail: udras@mail.ru (Удра Сергей Александрович).

достаточно эффективный для исследования “плохо определенных” систем, к которым относятся и полимерные системы, получаемые в результате фазового разделения [10–12]. В то же время метод достаточно прост с точки зрения аппаратурного оформления [6, 7, 9]. В дополнение к методу спектра мутности для дальнейшей детализации характера поведения частиц полимерной фазы в жидкости, включая их агрегацию, приводящую к возникновению гелеобразного состояния, использовали метод малоамплитудной динамической реометрии [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер с $M_\eta = 2.5 \times 10^6$ синтезировали в Государственном научном центре Российской Федерации “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова” (Обнинский филиал) методом радиационной эмульсионной полимеризации с использованием подходов, развитых в работах [14, 15].

Растворителем служил пропиленкарбонат квалификации х. ч., плотность $\rho = 1.19 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кип}} = 240^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кр}} = -55^\circ\text{C}$.

Для улучшения растворимости [16] полимер перед растворением просеивали для отбора частиц размером до 15–20 мкм и сушили в вакууме при 30–40°C в течение 12 ч. Растворение 2.5 мас. % ПАН в пропиленкарбонате проводили в два этапа [1]. Сначала отсеянный полимер набухал в заданном количестве растворителя 12 ч при комнатной температуре при перемешивании на магнитной мешалке. Полученную суспензию нагревали до 145°C и выдерживали в течение 15 мин с перемешиванием. В результате получали визуально прозрачную однородную жидкость. Ранее было установлено, что фазовое разделение в этой системе протекает в интервале –30...+135°C [4]. Далее для исследования процессов фазового разделения раствор охлаждали и терmostатировали при 30, 45, 60, 70 и 90°C в течение времени проведения эксперимента.

Оптические исследования системы ПАН–пропиленкарбонат проводили с помощью спектрометра “Specord M-40” (Carl Zeiss, Jena) с температурной приставкой. Измеряли оптическую

плотность системы $D(t, \lambda) = \lg(I_0/I)$ или пропорциональную ей величину мутности $\tau = 2.3D/l$, которые зависят от времени t протекания фазового разделения и от длины волны λ падающего света. Здесь I_0 и I – интенсивность падающего и прошедшего через исследуемую систему света соответственно, l – длина оптического пути в растворе.

Средние размеры образующихся частиц \bar{r}_λ полимерной фазы рассчитывали по методу спектра мутности, базирующемуся на результатах теории Ми, в приближении рассеяния света на оптически невзаимодействующих и непоглощающих монодисперсных шарах [7, 9]. В рамках данной теории средний радиус частицы выражается через безразмерный радиус α как $\bar{r}_\lambda = \alpha \lambda_{\text{ср}} / (2\pi\mu_0)$, где $\lambda_{\text{ср}} = (\lambda_1\lambda_2)^{0.5}$, а λ_1 и λ_2 – границы используемого интервала длины волн. В свою очередь α – это безразмерная функция двух параметров n и m . Параметр n , согласно уравнению Ангстрема $\tau \sim \lambda^{-n}$, вычисляется как тангенс угла наклона зависимости $\lg \tau$ от $\lg \lambda$ [7, 9]. Относительный показатель преломления m определяется как $m = \mu/\mu_0$, где μ и μ_0 – показатели преломления частиц и дисперсионной среды соответственно. Для нахождения α по известным m и n использовали сглаженные аппроксимационные зависимости $\alpha(m, n)$ [17]. В работах [9, 17] показано, что использование данных зависимостей позволяет перейти от модели с монодисперсными шарами к модели полидисперсных шаров. При этом относительная погрешность в определении среднего радиуса \bar{r}_λ для умеренно полидисперсных систем составляет $\pm 10\%$.

Реологические свойства системы изучали с помощью реометра RheoStress-600 (Германия), используя программное обеспечение “HAAKE RheoWin”, следующим образом. В термостатируемую рабочую ячейку реометра конус–плоскость (диаметр конуса 35 мм, угол 2°) помещали необходимое количество раствора ПАН–пропиленкарбонат и выдерживали в течение 5 мин для установления температурного равновесия. Измерения проводили в динамическом режиме малоамплитудных крутильных колебаний на частоте 1 Гц. Определяли изменение во времени модулей накопления G' и потерь G'' . Амплитуда колебаний соответствовала относительной деформации об-

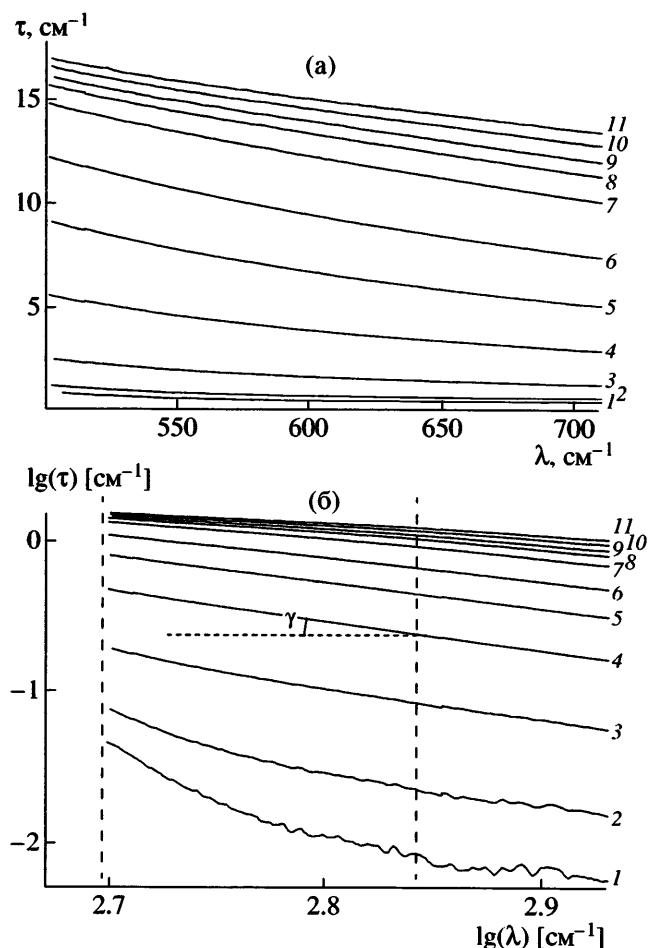


Рис. 1. Зависимость мутности τ от длины волны (а) и $\lg\tau$ от $\lg\lambda$ (б) для системы 2.5% ПАН–пропиленкарбонат (кувета $l = 2$ мм) при 70°C и времени выдержки 0 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5), 70 (6), 80 (7), 90 (8), 100 (9), 120 (10) и 170 мин (11). Вертикальными штриховыми линиями обозначена выбранная для расчета по методу спектра мутности область $\lambda_1 - \lambda_2$. Показатель в уравнении Ангстрема находили как $n = -\operatorname{tg}\gamma$.

разца на 1%, при которой не происходило разрушение структуры гелей и изменение их механических свойств.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение размеров частиц в процессе фазового разделения

Размеры частиц полимерной фазы, формирующиеся в процессе фазового разделения системы 2.5% ПАН–пропиленкарбонат, находили по методу спектра мутности при 30, 45, 60, 70 и 90°C. Для этого в пределах одной температуры на различных этапах формирования дисперсной систе-

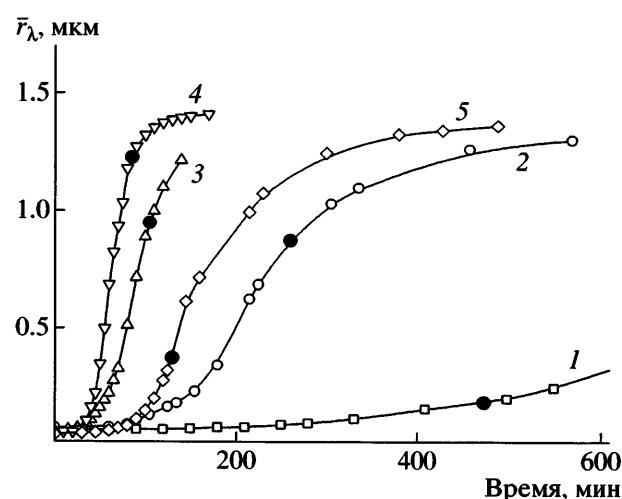


Рис. 2. Зависимость средних размеров радиусов частиц \bar{r}_λ от времени для системы 2.5% ПАН–пропиленкарбонат при 30 (1), 45 (2), 60 (3), 70 (4) и 90°C (5). Темные точки указывают средний радиус частиц в начале гелеобразования.

мы строили зависимость мутности τ от длины волны λ . На рис. 1 в качестве примера показан вид зависимостей τ от λ и $\lg\tau$ от $\lg\lambda$ для температуры 70°C. Рабочий интервал длины волн был выбран из условия отсутствия полос поглощения системой и возможности аппроксимации экспериментально полученного спектра мутности соотношением Ангстрема $\tau \sim \lambda^{-n}$. Указанный интервал составил 500–700 нм (на рис. 1б выделен вертикальными штриховыми линиями). Для установления зависимости скорости изменения размеров частиц от температуры аналогичные графики были построены также для температур 30, 45, 60 и 90°C. Показатель преломления частиц дисперсной фазы μ считали равным показателю преломления чистого ПАН, а дисперсионной среды μ_0 – показателю преломления исходного раствора ПАН–пропиленкарбонат. Анализ температурных зависимостей показателей преломления ПАН и раствора ПАН–пропиленкарбонат позволил установить, что относительный коэффициент преломления m для условий, в которых изучалось поведение системы, составляет 1.08.

Из найденных по исходным спектрам (рис. 1) значениям n и относительному показателю преломления m в соответствии с работой [17] были рассчитаны средние размеры эффективного радиуса частиц \bar{r}_λ (рис. 2). На рис. 2 наблюдается

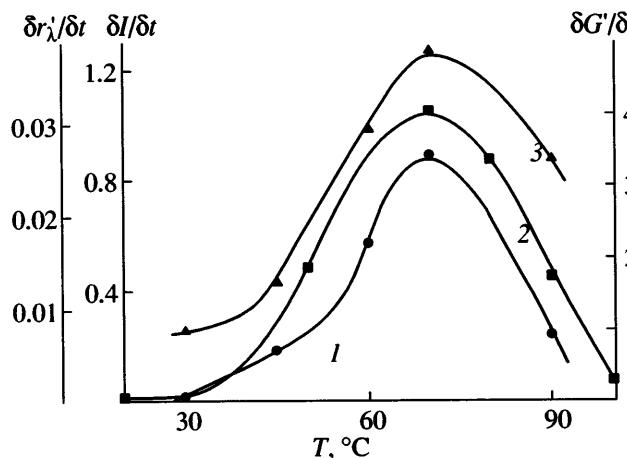


Рис. 3. Температурные зависимости скорости роста среднего радиуса частиц новой фазы (1), скорости уменьшения пропускания света I/I_0 в системе при $\lambda = 700$ нм (2) (получено в работе [4]), скорость возрастания механических свойств геля G' (3).

экстремальная зависимость скорости роста частиц от температуры с максимумом при 70°C . В работе [4] отмечалось, что подобная экстремальная температурная зависимость характерна для скоростей изменения пропускания в аналогичной системе. Кривые скоростей роста размеров частиц и изменения пропускания в системе приведены на рис. 3 (кривые 1 и 2 соответственно).

Для более детальной характеристики исследуемых гелей наряду с полученными результатами о размерах частиц полимерной фазы (узлов), можно привести данные [4] о размерах эквивалентных пор, полученных методом продавливания растворителя [18] через образцы подобных гелей. В таблице представлены данные о средних размерах частиц \bar{r}_λ (рис. 2) и о размерах пор [4] для соответствующих гелей. Видно, что средние размеры узлов и пор в исследуемых гелях одного порядка.

Изменение механических характеристик системы в процессе гелеобразования

Изменение механических свойств (модуля накопления G') в исследуемой системе при гелеобразовании изучали методом динамической реометрии для тех же температур: $30, 45, 60, 70, 90^\circ\text{C}$. На рис. 4 приведены изотермы модуля накопле-

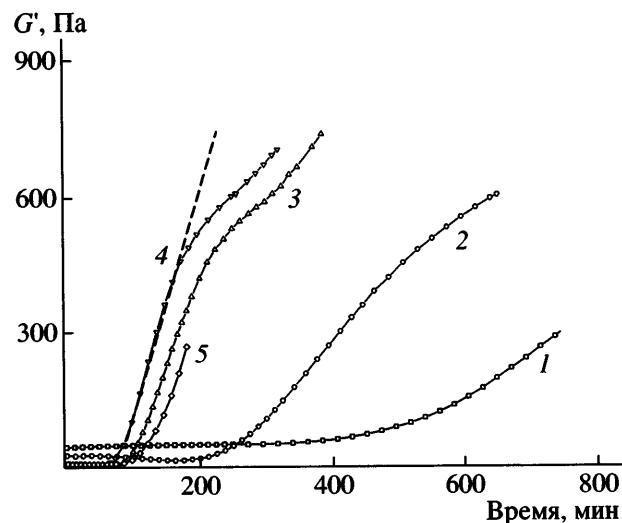


Рис. 4. Изменение модуля накопления G' во времени при 30 (1), 45 (2), 60 (3), 70 (4) и 90°C (5) для системы 2.5% ПАН–пропиленкарбонат. G' измеряли при частоте 1 Гц. Точка пересечения штриховой прямой с осью абсцисс принята за начало гелеобразования (указано для изотермы 4).

ния G' в зависимости от времени. Полученные результаты позволяют выделить три этапа гелеобразования, различающиеся характером поведения во времени модуля накопления (рис. 4). На первом этапе модуль механических потерь G'' (на рисунке не показан) больше модуля накопления G' , это свидетельствует о том, что система находится в вязкотекучем состоянии. На втором этапе наблюдается инверсия значений модулей, что связано с образованием в процессе фазового разделения пространственной сетки физического геля. Далее происходит достаточно быстрый рост обоих модулей, что отражает образование и упрочнение связей между узлами сетки за счет продолжающегося фазового разделения. Скорость роста модуля накопления замедляется на третьем этапе, по-видимому, из-за уменьшения концентрации полимера в жидкой фазе. Зависимость скорости

Характеристики системы 2.5% ПАН–пропиленкарбонат, через 5 ч термостатирования при указанных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$\bar{r}_\lambda, \mu\text{мм}$	$r, \mu\text{мм}$ [4]
20	0.2*	0.27
70	1.4–1.5	0.86
90	1.2	0.8

* При 30°C .

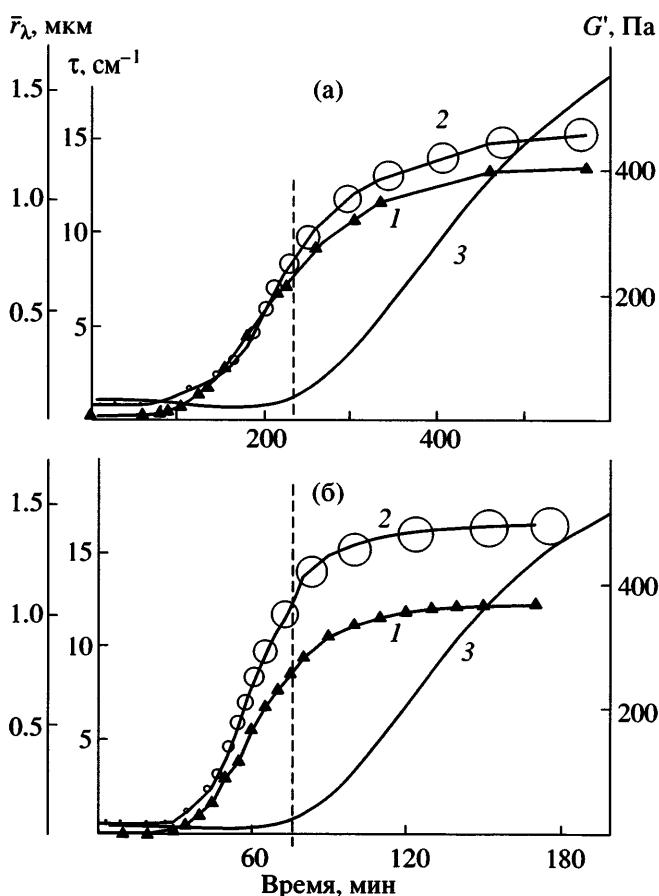


Рис. 5. Сравнение результатов, получаемых методами светопропускания (кривая мутности t) (1), спектра мутности (кривая изменения радиусов \bar{r}_λ) (2), реометрии (модуль накопления G') (3). Система 2.5% ПАН–пропиленкарбонат при 45 (а) и 70°C (б). Штриховой линией показано время начала образования геля. Для наглядности на кривой 2 размер кружков пропорционален размерам частиц полимерной фазы.

роста модуля накопления G' от температуры, при которой проходило гелеобразование, представлена на рис. 3 (кривая 3). Как и для кривых, полученных оптическим методом, здесь наблюдается экстремальная зависимость с максимумом при 70°C, что свидетельствует о тесной взаимосвязи процессов фазового разделения и гелеобразования при разных температурах.

Важным параметром процесса гелеобразования является время от начала изотермической обработки до начала образования в системе геля. За время начала образования сетки геля t_r принимали значение, получаемое экстраполяцией линейного участка роста G' до оси абсцисс (рис. 4). Ис-

пользуя данные, полученные методом спектра мутности (рис. 2) и данные реологических испытаний (рис. 4), можно получить важную характеристику процесса гелеобразования, а именно, размеры частиц, при которых в системе начинается процесс образования геля (на рис. 2 показано темными точками) и которые определяют структуру геля на последующих этапах.

Преимущества применения разных методов для изучения одной системы проиллюстрирует рис. 5, где данные, полученные различными методами, приведены к единой временной шкале. Из представленных графиков видно следующее.

1. Начало процесса гелеобразования отстает по времени от начала процесса фазового разделения в системе ПАН–пропиленкарбонат (для 45°C время отставания около 125 мин, для 70°C – 45 мин).
2. Гелеобразование начинается в зависимости от температуры на разных стадиях процесса фазового разделения и при различных размерах частиц выделяющейся фазы.
3. Увеличение модуля накопления G' при практически неизменных размерах узлов сетки геля может быть вызвано усилением межузловых связей за счет продолжающегося в системе процесса фазового разделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.
2. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
3. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
4. Герасимов В.И., Казарин Л.А., Гопоненко А.В., Миронова А.А., Луховицкий В.И., Поликаров В.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 325.
5. Алексеев В.Ф. // Журн. русск. физ.-хим. об-ва. 1877. Т. 9. С. 208.
6. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
7. Щеголев С.Ю., Кленин В.И. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 12. С. 2809.

8. Heller W., Pangonis W.J. // J Chem. Phys. 1957. № 3. Р. 498.
9. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1977.
10. Кленин В.И., Прозоров Л.В., Жиздюк Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1665.
11. Блинас Ю.-Ю.К., Кленин В.И., Шереметева Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1020.
12. Прозоров Л.В., Бронштейн Л.М., Жиздюк Б.И., Кленин В.И., Чеголя А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 10. С. 761.
13. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003.
14. Поликарпов В.В., Луховицкий В.И., Поздеева Р.М., Карпов В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2207.
15. Луховицкий В.И., Поликарпов В.В. Технология радиационной эмульсионной полимеризации. М.: Атомиздат, 1980.
16. Eur. pat. 139. 141A. 1985.
17. Герасимов В.И., Казарин Л.А., Гопоненко А.В., Ефимов А.В., Луховицкий В.И., Поликарпов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 641.
18. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978.

Kinetic and Structural Aspects of Gelation in Polyacrylonitrile–Propylene Carbonate System

S. A. Udra, L. A. Kazarin, V. I. Mashchenko, and V. I. Gerasimov

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia
e-mail: udras@mail.ru*

Abstract—Various complementary physical methods were used to enhance the information content of results of this study. Structural rearrangements in solutions of high-molecular-mass polyacrylonitrile in propylene carbonate upon phase separation were studied and quantitatively characterized by means of turbidity spectroscopy and oscillation rheometry with attraction of the previous data obtained using the light transmission technique. The kinetic features of separation of the new phase and the particle size growth were established. It was shown that there is a time lag between the onset of physical-gel formation in the system and the onset of phase separation. The average particle size that corresponds to the transition of the system into gel and determines the gel morphology at the subsequent further stages was found for different temperatures.

УДК 541.64:535.5:532.73

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОПТИЧЕСКУЮ АНИЗОТРОПИЮ МОЛЕКУЛ ПОЛИ-1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА¹

© 2006 г. Г. Ф. Колбина*, И. Н. Штеникова*, А. Е. Грищенко**, В. С. Хотимский***

*Институт высокомолекулярных соединений

Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока

Санкт-Петербургского государственного университета

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева

Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 16.11.2005 г.

Принята в печать 11.05.2006 г.

Методом динамического ДЛП исследованы оптические свойства растворов поли-1-триметилсилил-пропина в растворителях с показателями преломления и оптической анизотропией. В растворителях, характеризующихся показателями преломления, отличными от показателя преломления сухого полимера, обнаружен оптический эффект формы. Этот эффект определяется асимметрией формы сегмента макромолекулы и его жесткостью. Оценка показала, что длина статистического сегмента, характеризующая термодинамическую жесткость исследованных макромолекулярных цепей, составляет 82×10^{-8} см. Значение оптического коэффициента сдвига растворов исследуемого полимера в анизотропном растворителе существенно превышает аналогичную величину в изотропном растворителе. Это различие обусловлено ориентацией анизотропных молекул растворителя осью наибольшей поляризуемости вдоль основной цепи макромолекулы. Предположение о том, что ориентационная упорядоченность молекул растворителя относительно цепных макромолекул не зависит от термодинамической жесткости цепных молекул, позволило получить независимую оценку размеров статистического сегмента исследованных макромолекул (98×10^{-8} см).

Использование полимерных пленок в качестве мембран показало, что их проницаемость для газов зависит от молекулярной структуры полимеров. Особый интерес в последнее время вызывают полимеры на основе полиацетиленов. В частности, получены данные, свидетельствующие об экстремально высоких показателях проницаемости для газов пленок из пол-1-триметилсилил-1-пропинов (ПТМСП) [1, 2].

В предыдущих работах [3–7] было высказано предположение, что высокая проницаемость пленок на основе молекул ПТМСП существенно зависит от равновесной жесткости молекул (величины сегмента Куна A) и непосредственно связан-

ной с ней величиной оптической анизотропии сегмента макромолекулы ($\alpha_1 - \alpha_2$) и макромолекулы в целом ($\gamma_1 - \gamma_2$), являющихся мерой внутримолекулярного ориентационного порядка [8].

В настоящей работе исследованы оптические свойства молекул ПТМСП с учетом влияния природы растворителя на оптическую анизотропию молекул ПТМСП.

Оптическая анизотропия макромолекулы, определяемая экспериментально методом ДЛП, связана с такими характеристиками молекулы, как химическое строение мономерного звена, равновесная жесткость макромолекулярной цепи, ММ и степень стереорегулярности [8].

Большое значение для определения оптической анизотропии макромолекулы имеют свойства используемого растворителя – химическое

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-3194) и фонда Министерства образования и науки (код проекта РНП 2.1.1.4139).

E-mail: kolbina@imc.macro.ru (Колбина Галина Федоровна).