

УДК 541.64:539.3:532.72

## ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В УСЛОВИЯХ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ<sup>1</sup>

© 2008 г. С. А. Удра, В. И. Машенко, Л. А. Казарин, В. И. Герасимов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 24.10.2007 г.  
Принята в печать 25.03.2008 г.

Исследовано влияние сдвиговых полей на скорость физического гелеобразования в полуразбавленных растворах сверхвысокомолекулярного поликарбоната, а также на структурные особенности получаемых при этом гелей. Показано, что при 30–70°C в однородном сдвиговом поле с ростом величины напряжения сдвига индукционный период гелеобразования уменьшается от нескольких часов до нескольких секунд. Ход данных зависимостей достаточно близок при напряжениях сдвига выше 20 Па, заметные различия при указанных температурах наблюдаются лишь при низких напряжениях сдвига – меньше 15 Па. Обнаружено, что в зависимости от напряжения сдвига можно выделить два типа структурообразования при 70°C. При напряжениях до 15 Па выделяющаяся в процессе сдвиговой деформации полимерная фаза выстраивается вдоль линий сдвига, и образец макроскопически неоднороден, при более высоких напряжениях сдвига образуется однородная по всему объему образца структура.

### ВВЕДЕНИЕ

Гели, представляющие собой трехмерные сетки с узлами различной природы, благодаря особой структуре и свойствам давно привлекают внимание исследователей как промежуточное звено между жидким и твердым состоянием [1, 2]. Общепринята следующая классификация полимерных гелей в зависимости от природы связей между макромолекулами в узлах [2, 3]: химические гели, узлы которых образованы в результате сшивок между собой отдельных макромолекул ковалентными связями, и физические (термообратимые) гели, в которых узлы образованы за счет межмолекулярного ван-дер-ваальсова взаимодействия параллельно расположенных сегментов макромолекул или водородных связей. В зависимости от типа фазового разделения полимерного раствора в качестве узлов физических гелей могут выступать кристаллиты при кристаллическом типе фазового разделения или обогащенная по полимеру фаза при жидкостном разделении [2, 3].

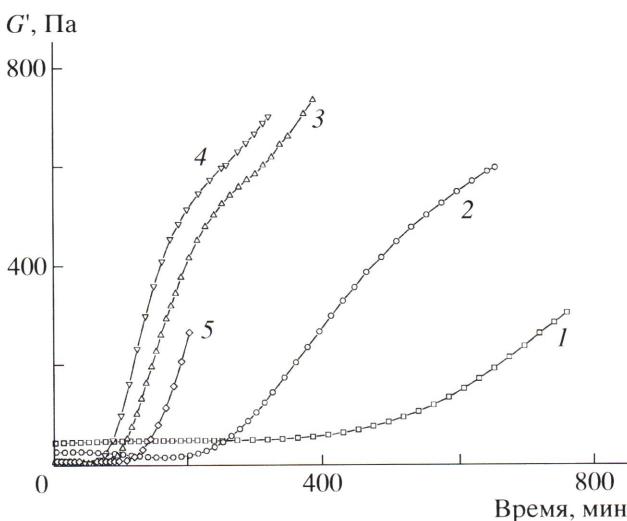
Существующий повышенный интерес к физическим гелям связан, кроме прочего, еще и с тем, что одной из важных стадий формирования полимерных волокон с высокими механическими свойствами является стадия, где прядильный раствор находится в гель-состоянии [4]. Эффективность использования гель-метода во многом зависит от свойств формируемого раствора, в частности, от скоростей протекания в нем фазового разделения. Хорошо известно, что одним из факторов, влияющих на скорость и характер протекания фазового разделения в растворах, являются внешние сдвиговые или растягивающие механические поля [5–9].

В этой связи представляется важным для управления структурой и свойствами гелей установление количественных корреляций между характеристиками внешних полей и кинетическими параметрами фазовых превращений, приводящих к образованию гелей в исследуемых растворах.

Ранее для системы высокомолекулярный ПАН–пропиленкарбонат были определены тем-

<sup>1</sup> 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).



**Рис. 1.** Изменение модуля накопления  $G'$  во времени для системы ПАН–пропиленкарбонат при 30 (1), 45 (2), 60 (3), 70 (4) и 90°C (5). Частота колебаний 1 Гц.

пературно-временные условия протекания фазовых переходов в отсутствие внешних механических полей, и было показано, что фазовое разделение в растворе с концентрацией в пределах 0.5–5% происходит с образованием термообратимых гелей [10–12].

В данной работе впервые рассмотрено влияние однородных сдвиговых полей на процесс физического гелеобразования в подобной системе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован ПАН с  $M_{\eta} = 2.5 \times 10^6$ , полученный в Государственном научном центре Российской Федерации “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова” (Обнинский филиал) методом радиационной эмульсионной полимеризации [13, 14]. Растворителем служил пропиленкарбонат квалификации х. ч., плотность  $\rho = 1.19$  г/см<sup>3</sup>,  $T_{kp} = -55^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип} = 240^\circ\text{C}$ .

Раствор готовили по методике, описанной ранее [12], путем нагревания с перемешивания до 145°C и выдерживания при этой температуре, что обеспечивало однородность раствора. Для исследования процессов гелеобразования раствор охлаждали и терmostатировали при требуемых температурах в течение времени проведения эксперимента.

Реологические свойства системы (вязкоупругие свойства и вязкость) изучали с помощью реометра RheoStress-600 (Германия), используя программное обеспечение “HAAKE RheoWin”. В терmostатируемую 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, после чего изучали поведение системы в заданном режиме при постоянной температуре. Для исследования вязкоупругих свойств системы применяли режим малоамплитудных крутильных колебаний, в процессе которых фиксировали значения модуля накопления  $G'$ , обусловленного упругой составляющей, и модуля потерь  $G''$ , отражающей вязкую составляющую системы. При этом амплитуда колебаний соответствовала относительной врачающей деформации образца на 1%, при которой не происходило нарушение структуры гелей и изменение их вязкоупругих свойств. Частота колебаний соответствовала 1 Гц. Второй режим реализовывали путем задания с помощью реометра в системе постоянного напряжения сдвига  $\tau$  требуемой величины. При этом фиксировали изменение вязкости системы  $\eta$  во времени.

Рентгенографические исследования образцов выполняли на установке УРС-55 (плоская кассета; излучение, фильтрованное никелем –  $\text{Cu}K_{\alpha}$ ;  $U = 40$  кВ;  $I = 20$  мА).

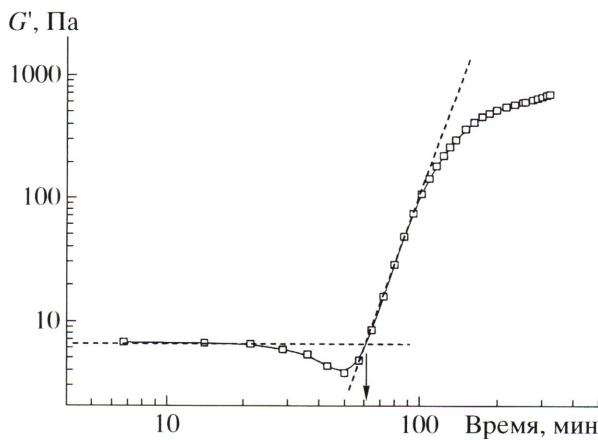
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Кинетика образования геля без сдвигового поля (в статических условиях)*

Прежде чем рассматривать поведение системы в сдвиговом поле, в качестве исходной точки рассмотрим процесс гелеобразования в системе ПАН–пропиленкарбонат в статических условиях.

Как известно [15], процесс гелеобразования в полимерных растворах сопровождается ростом модуля накопления  $G'$ , который количественно характеризует упругие свойства системы.

На рис. 1 представлены изотермы изменения во времени  $G'$  для ряда температур в 2.5%-ном растворе ПАН–пропиленкарбонат в статических условиях [12]. За индукционный период гелеобразования  $t_{\text{инд}}$  принято время, соответствующее на-



**Рис. 2.** Зависимость модуля накопления  $G'$  от времени при  $70^{\circ}\text{C}$  (частота колебаний 1 Гц). Начало роста изотермы  $G'$ , связанное с началом образования геля в системе, находили по пересечению линейных участков на кривой  $G'$ .

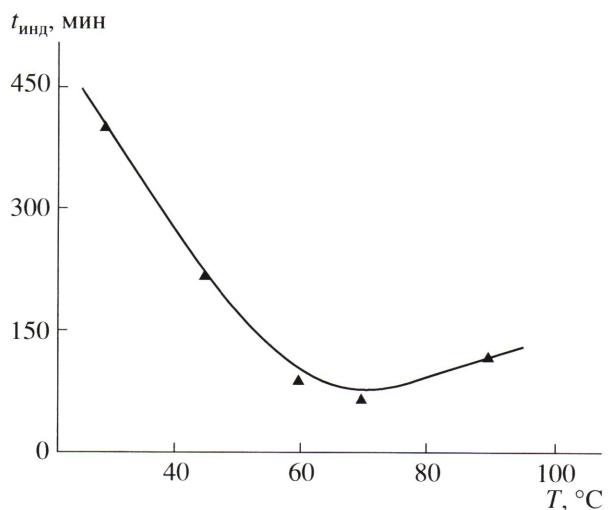
чалу роста  $G'$  (на рис. 2 оно указано как пересечение штриховых прямых для изотермы 4). Зависимость  $t_{\text{инд}}$  от температуры представлена на рис. 3.

Данные рис. 1 и 3 свидетельствуют о том, что температурная зависимость времени начала образования геля в растворе (без сдвигового воздействия) имеет экстремальный характер с минимумом при  $70^{\circ}\text{C}$  [10–12].

#### Кинетика образования геля в однородном сдвиговом поле

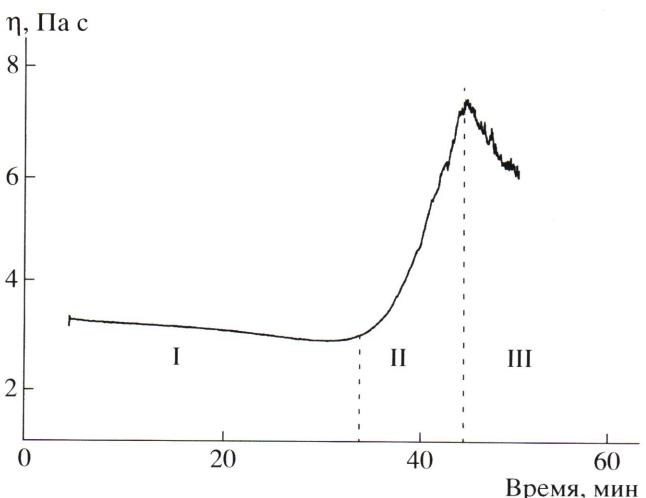
Рассмотрим влияние сдвигового поля на скорость гелеобразования. Для исследования поведения системы ПАН–пропиленкарбонат в однородном сдвиговом поле использовали реометр с рабочей ячейкой конус–плоскость. Кинетику гелеобразования для системы ПАН–пропиленкарбонат в сдвиговом поле изучали в режиме постоянного напряжения сдвига ( $5$ – $100$  Па) и фиксировали изменение вязкости  $\eta$  во времени. Изучение гелеобразования в статических условиях показало, что существенные различия в структуре и свойствах гелей достигается при температурах гелеобразования  $30$  и  $70^{\circ}\text{C}$  [12], поэтому наиболее интересным представлялось исследовать влияние механических полей на структурообразование именно при данных температурах.

Типичная зависимость вязкости  $\eta$  от времени воздействия постоянного сдвигового напряжения приведена на рис. 4. Как видно, индукционный пе-

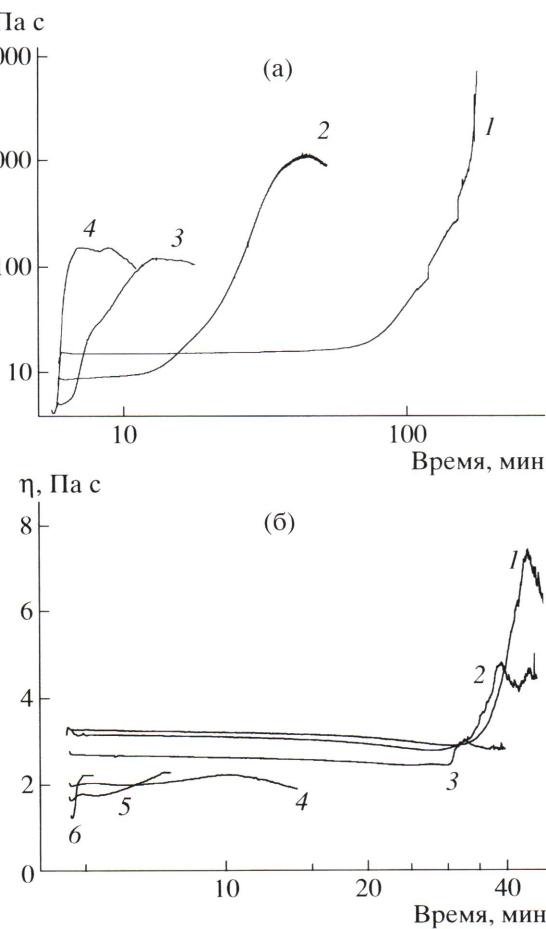


**Рис. 3.** Температурная зависимость индукционного периода гелеобразования  $t_{\text{инд}}$  в системе 2.5 мас.% ПАН–пропиленкарбонат.

риод  $t_{\text{инд}}$  (стадия I) характеризуется незначительным изменением вязкости во времени. Резкое возрастание вязкости (стадия II) свидетельствует о формировании в системе устойчивых межмолекулярных связей, приводящих к образованию геля. Падение вязкости после достижения максимума (стадия III) связано с макроскопическим разрушением геля. Длительность стадий I и II зависит от температуры и величины приложенного напряжения. Это следует из рис. 5, где приведены зависимости вязкости системы от времени воз-



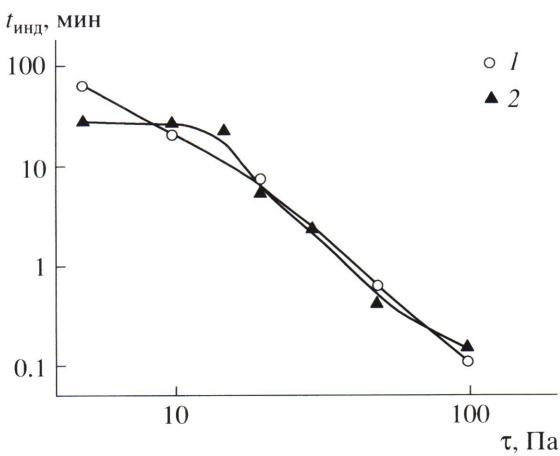
**Рис. 4.** Изменение вязкости раствора во времени в режиме однородного сдвига в системе ПАН–пропиленкарбонат при  $70^{\circ}\text{C}$  и сдвиговом напряжении 5 Па. Пояснения в тексте.



**Рис. 5.** Зависимость вязкости от времени воздействия различного по величине напряжения сдвига  $\tau$  в системе ПАН–пропиленкарбонат при 30 (а) и 70°C (б). а:  $\tau = 5$  (1), 20 (2), 50 (3), 100 Па (4); б:  $\tau = 5$  (1), 10 (2), 15 (3), 30 (4), 50 (5), 100 Па (6).

действия сдвигового поля при 30 и 70°C. При 30°C длительность стадии I достаточно сильно уменьшается с увеличением приложенного напряжения: от 65 мин при 5 Па до 8 мин при 20 Па и 2 мин при 50 Па. При этом вязкость на стадии II возрастает более чем на два порядка (рис. 5а). При 70°C длительность стадии I при сдвиговом напряжении до 15 Па изменяется слабо и составляет 28 мин для 5 Па и 25 мин для 15 Па. Большие напряжения приводят к значительному уменьшению длительности стадии I. Так, при 20 Па длительность стадии I составляет 4 мин, при 50 Па – 2 мин. Вязкость на стадии II увеличивается в 1.5–2 раза (рис. 5б).

На рис. 6 приведены зависимости индукционного периода гелеобразования  $t_{\text{инд}}$  от напряжения сдвига  $\tau$  при 30 и 70°C, полученные из рис. 5. Как

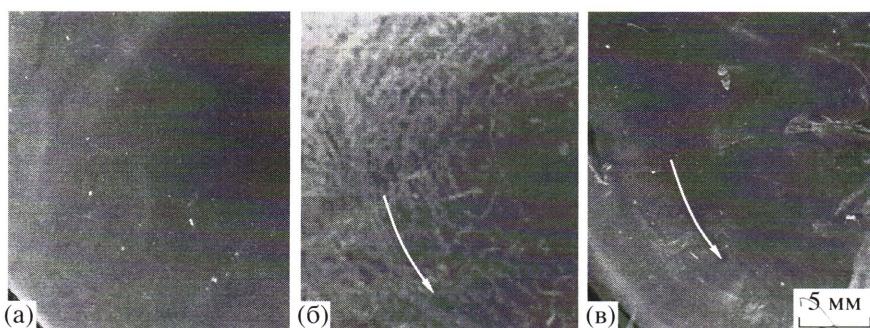


**Рис. 6.** Зависимость индукционного периода гелеобразования  $t_{\text{инд}}$  в системе ПАН–пропиленкарбонат от напряжения сдвига при 30 (1) и 70°C (2).

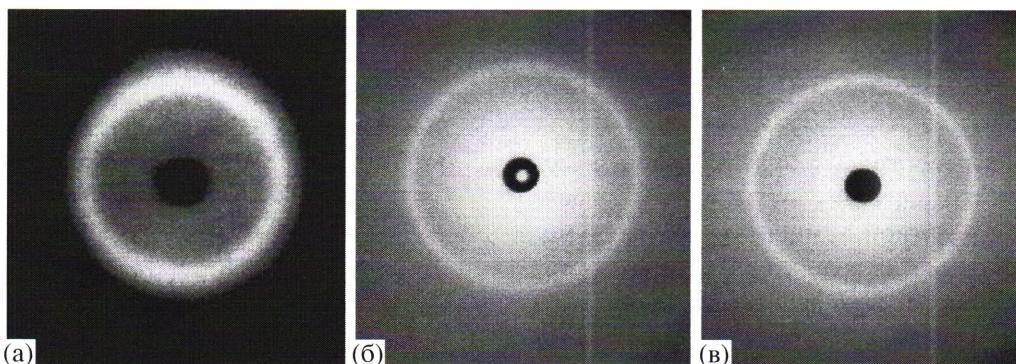
видно, при 30°C наблюдается значительное уменьшение  $t_{\text{инд}}$  на всем изученном интервале напряжений сдвига. Оно связано, очевидно, с тем, что механическое воздействие приводит к ориентации макромолекул, увеличению межмолекулярных взаимодействий и ускорению процесса фазового разделения [5]. При 70°C для небольших  $\tau$  индукционный период слабо зависит от напряжения. Это может быть обусловлено высокой подвижностью макромолекул в растворе при 70°C и, как следствие, малой ориентационной способностью механического воздействия. При напряжении сдвига более 20 Па значительно уменьшается индукционный период гелеобразования с увеличением напряжения сдвига. Отметим, что на ход зависимостей  $t_{\text{инд}}$  от напряжения сдвига при напряжениях выше 20 Па температурный фактор оказывает слабое влияние в изученном интервале температур 30–70°C.

#### Структура гелей, формирующихся в однородном сдвиговом поле

Структурные особенности гелей, получаемых в сдвиговом поле, определяются величиной действующего сдвигового напряжения и температурой. Как видно на рис. 5, гель сохраняет сплошность только при сдвиговом напряжении до 5 Па при 30°C. В остальных рассматриваемых случаях происходит разрушение геля под воздействием сдвигового поля. В связи с этим для дальнейшего исследования строения и свойств гелей сдвиговую



**Рис. 7.** Внешний вид гелей, полученных при 70°C в статических условиях (а) и в условиях постоянного сдвигового напряжения 5 Па (б) и 100 Па (в) (до максимальной вязкости). Стрелкой показано направление сдвиговой деформации.



**Рис. 8.** Рентгенограммы геля ПАН–пропиленкарбонат (а), а также ксерогелей, приготовленных из гелей, сформованных в статических условиях (б) и в сдвиговом поле с напряжением 100 Па (в).

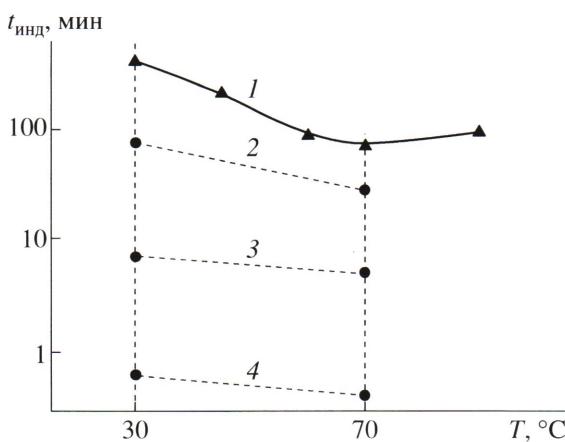
нагрузку перед участком III (рис. 4) убирали, и далее систему выдерживали в статических условиях до ее упрочнения за счет протекания гелеобразования в статических условиях. Затем созревший гель извлекали из ячейки реометра. Отметим, что при такой процедуре получаемая структура геля значительно отличается от структуры, формирующейся в процессе течения, поскольку без сдвиговой нагрузки происходит релаксация напряжения.

Фотографии образцов гелей, сформированных при 70°C в статических условиях, а также в сдвиговом поле с напряжением 5 и 100 Па представлены на рис. 7. Как видно, при небольших сдвиговых напряжениях полимерная фаза выстраивается вдоль линий сдвигового поля в виде макроскопических тяжей. При высоких сдвиговых напряжениях в образце формируется более однородная структура. Такое поведение можно объяснить следующим образом. При небольших сдвиговых напряжениях за достаточно длитель-

ный период перехода системы в гель частицы новой фазы вырастают до довольно крупных размеров, которые в процессе сдвига выстраиваются вдоль сдвиговых линий, что приводит к макроскопическим неоднородностям. В свою очередь при высоких сдвиговых напряжениях за счет ориентации макромолекул значительно возрастает скорость образования зародышей полимерной фазы, в результате чего формирующаяся структура макроскопически выглядит однородной.

На рентгенограммах в больших углах для всех гелеобразных образцов наблюдалось только диффузное рассеяние, характерное для пропиленкарбоната в отсутствии ПАН (рис. 8а), что, по-видимому, связано с низкой концентрацией полимера в исследованных системах.

Для характеристики влияния сдвиговой деформации на структуру материалов на основе гелей методом дифракции рентгеновских лучей изучали также ксерогели (гели без растворителя). Для



**Рис. 9.** Сравнение кинетических характеристик процессов гелеобразования в статических условиях и в сдвиговом поле в системе 2.5 мас. % ПАН–пропиленкарбонат.  $\tau = 0$  (1), 5 (2), 20 (3) и 50 Па (4).

формирования ксерогелей образцы гелей помещали в избыток осадителя. Затем образцы высушивали при комнатной температуре в вакууме. Ксерогели готовили из гелей, полученных в статических условиях и под действием сдвигового поля. Пучок рентгеновских лучей наводили как в направлении, перпендикулярном сдвиговым линиям, так и в параллельном направлении. На рентгенограммах ксерогелей отчетливо обнаруживается кристаллическая структура ПАН (рис. 8б, 8в), в то же время ориентация на молекулярном уровне в образцах, сформированных как в сдвиговых, так и в статических условиях, практически отсутствует.

В заключение приведем обобщенные данные о времени начала гелеобразования (индукционном периоде) в системе ПАН–пропиленкарбонат, определенные для сдвиговых и статических условий (рис. 9). Сплошная линия – индукционный период гелеобразования в отсутствие сдвиговой деформации в зависимости от температуры раствора (данные рис. 3). Вертикальные штриховые линии при 30 и 70°C – температуры, при которых исследовали процессы гелеобразования при наложении сдвиговых полей. Точки на штриховых линиях отражают зависимость индукционного периода гелеобразования от величины сдвигового напряжения. Как видно на рис. 9, сдвиговое воздействие во всех случаях значительно ускоряет процесс формирования геля. Например, при 70°C в статических условиях индукционный пери-

од составляет 62 мин, а при напряжении сдвига 20 Па – 5 мин. Как известно [5], значительное ускорение процесса фазового разделения в сдвиговом поле характерно для кристаллизационного типа фазового разделения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А., Слонимский Г.А. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967.
2. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
3. Te Nijenhuis K. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 130. P. 1.
4. Smith P., Lemstra P.J. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. № 2. P. 500.
5. Вишков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 3. С. 261.
6. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
7. Ono K., Murakami K. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1977. V. 15. № 8. P. 507.
8. De Carvalho W., Djabourov M. // Rheol. Acta. 1997. V. 36. № 6. P. 591.
9. Bashir Z., Atureliya S.K., Church S.P. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. № 10. P. 2721.
10. Герасимов В.И., Казарин Л.А., Гопоненко А.В., Миронова А.А., Луховицкий В.И., Поликарпов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 325.
11. Гопоненко А.В. Дис. ... канд. хим. наук: М.: МГУ, 2000.
12. Удра С.А., Казарин Л.А., Мащенко В.И., Герасимов В.И. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1858.
13. Поликарпов В.В., Луховицкий В.И., Поздеева Р.М., Карпов В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2207.
14. Луховицкий В.И., Поликарпов В.В. Технология радиационной эмульсионной полимеризации. М.: Атомиздат, 1980.
15. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.

## Gelation in Solutions of High-Molecular-Mass Polyacrylonitrile under Shear Deformation

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

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

e-mail: udras@mail.ru

**Abstract**—The effect of shear fields on the rate of physical gelation in semidilute solutions of ultra-high-molecular-weight polyacrylonitrile in propylene carbonate and on the structural features of the resulting gels has been studied. At 30–70°C in the uniform shear field, the induction period of gelation decreases from several hours to several seconds with an increase in the shear stress. The patterns of these dependences are rather close at shear stresses above 20 Pa, while significant differences are observed at these temperatures only at low shear stresses (below 15 Pa). Depending on the shear stress, two types of gelation can be distinguished at 70°C. At stresses below 15 Pa, the polymer phase emerging in the course of shear deformation is aligned along shear lines and the sample is macroscopically nonuniform. At higher shear stresses, the structure of the sample is uniform throughout its bulk.