

УДК 544.7

ВЛИЯНИЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ОСОБЕННОСТИ ИХ КОАГУЛЯЦИИ

© 2019 г. И. Ю. Скворцов¹*, Л. А. Варфоломеева¹, В. Г. Куличихин¹

¹Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН
Россия 119991 Москва, Ленинский проспект, 29

*e-mail: Amber5@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.10.2018 г.

После доработки 07.11.2018 г.

Принята к публикации 09.11.2018 г.

Проанализированы совместимость тетраэтоксисилана (ТЭОС) с растворами полиакрилонитрила (ПАН) в диметилсульфоксиде, морфология смесевых систем и их реологическое поведение. Совокупность методов интерферометрии, рефрактометрии и оптической микроскопии позволила исследовать фазовое равновесие, реализующееся в смесях ТЭОС с диметилсульфоксидом и с раствором ПАН, и построить фазовые диаграммы, свидетельствующие о растворимости до 10–11% ТЭОС в растворе ПАН. При увеличении содержания ТЭОС в интервале его концентраций 10–20% формируется эмульсия с размером капель до 40 мкм, а при более высоком содержании ТЭОС происходит макрорасслоение системы. Методом ротационной реометрии показано, что в области растворов присутствие ТЭОС приводит к снижению их вязкости и упругости, а в зоне эмульгирования вязкость возрастает. При анализе динамических данных впервые обнаружена бифуркация зависимостей модуля упругости от модуля потерь в точке фазового разделения. Расчет характерного времени релаксации тройной системы и его зависимости от концентрации ТЭОС позволил зарегистрировать резкий рост времени релаксации в области образования эмульсии, обусловленный релаксационными свойствами межфазных границ. Рассматривая полученные системы как источник получения композитных волокон, провели моделирование на капле раствора влияния ТЭОС на кинетику коагуляции растворов ПАН осадителями различной активности. Показано, что в зависимости от концентрации ТЭОС в процессе осаждения возможно получение гелей как с однородным, так и с неоднородным по гипотетическому поперечному сечению волокна содержанием этой кремнийорганической добавки.

DOI: 10.1134/S0023291219020149

ВВЕДЕНИЕ

Введение кремнийсодержащих добавок в прядильные растворы для получения волокон различного назначения актуально, в первую очередь, в случае прекурсоров углерод-карбидокремневых волокон. Свойства конечного волокна в равной степени зависят от структуры полимера, характера распределения добавки в нем, взаимодействия между базовым полимером и добавкой на различных стадиях получения гибридных волокон и условий их карбонизации [1–3]. Вводимая добавка может оказывать существенное влияние на комплекс свойств как прядильного раствора, так и сформованного волокна [4].

Получению гибридных углерод-карбидокремневых волокон посвящен ряд работ, в которых использованы разные варианты введения кремнийсодержащей добавки. Так, в [5] описано введение несовместимых кремнийсодержащих со-

единений (тетраэтоксисилана (ТЭОС), винилтриэтоксисилана и др.) в прядильный раствор целлюлозы с получением композитных волокон — прекурсоров углеводородных волокон, что позволило существенно изменить их структуру. Карбонизация композитных волокон на основе целлюлозы с кремнийорганической добавкой характеризуется повышенным выходом по углероду в конечном продукте и формированием карбидокремневых включений [6]. Таким образом, присутствие в целлюлозном волокне-прекурсоре кремнийорганической добавки позволяет катализировать процесс пиролиза целлюлозы и функционализировать готовый углеродный материал наночастицами карбида кремния.

Введение добавок не может не сказываться на морфологии и реологических свойствах систем, оказывая прямое влияние на параметры процесса прядения и возможность формования волокон в

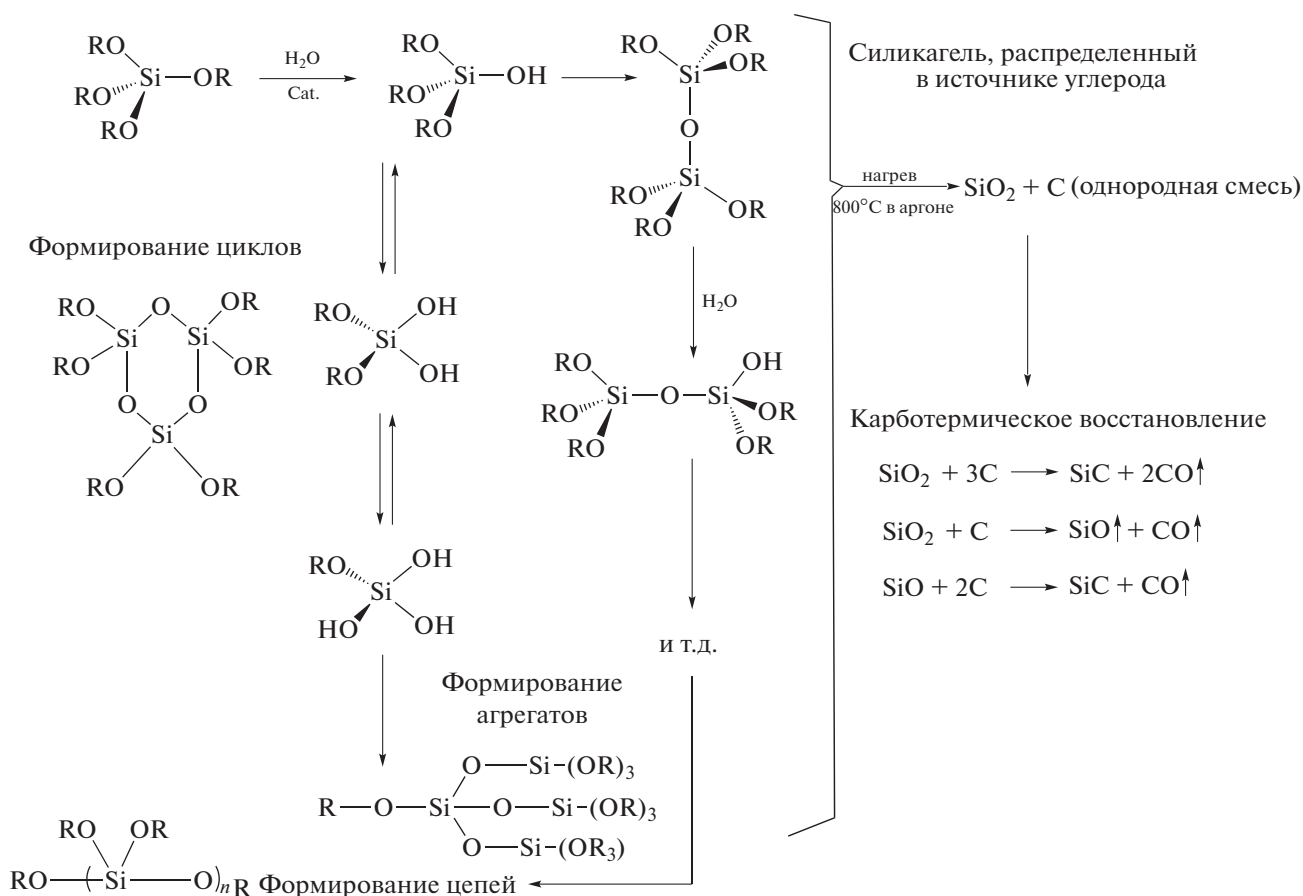


Рис. 1. Схема реакций гидролитической поликонденсации ТЭОС и последующего восстановления SiO_2 в SiC [5].

целом. Опубликовано множество работ о влиянии растворимых и нерастворимых добавок на свойства прядильных растворов полиакрилонитрила (ПАН). На качественном уровне можно выделить 3 типа возможных композиций: растворы с добавками меньшей и большей, чем раствор полимера, вязкостью, эмульсии различной морфологии и, наконец, суспензии с частицами различных геометрии и размеров.

Получение частиц SiC из кремнийсодержащих соединений, таких как ТЭОС и метилтриэтоксисилан, в присутствии ПАН по золь–гель технологии описано в работе [7], где ПАН служил источником углерода на стадии восстановления кремния. В данном случае золь–гель процесс представляет собой реакцию гидролитической поликонденсации ТЭОС в растворе ПАН с последующим переводом его в олигосилоксановый гель, то есть в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, включенной в пространственную сетку, образованную частицами дисперсной фазы. В ходе термообработки такой гелеобразной системы авторами [7] получены образцы частиц карбида кремния различной плотности и пористости; в работе показано, что в

случае золь–гель процесса, образование карбида кремния происходит при более низкой температуре в сравнении с классическим процессом получения карбида кремния путем его восстановления из оксида кремния в избытке углерода.

Наиболее близкий с точки зрения целей данной работы способ – введение золя, полученного из ТЭОС в водном растворе HCl с тетрагидрофураном, в раствор ПАН с получением оптически прозрачных органо-неорганических материалов с долей SiO_2 , образующегося в результате гидролитической поликонденсации ТЭОС, равной 12–93% [8]. В процессе восстановления SiO_2 при термолитизе образуется карбид кремния. Схема химических превращений при получении таких материалов показана на рис. 1.

Авторами [8] установлено, что цепи ПАН при введении ТЭОС золь–гель методом ковалентно связаны с сеткой, сформированной частицами SiO_2 , и распределены в системе равномерно во всем диапазоне концентраций компонентов, что обусловлено высаживанием образующихся частиц SiO_2 из изначально гомогенной системы.

Другим вариантом включения кремния в углеродную матрицу является синтез ПАН в среде золя, полученного из эмульсии ТЭОС в диметилсульфоксиде (ДМСО). Сопоставлению этого метода с прямым введением ТЭОС посвящена работа [9]. В ней показано, что при механическом смешении раствора ПАН с ТЭОС при добавлении для получения SiO_2 стехиометрических количеств воды и HCl образуются рыхлые и дефектные волокна. В то же время проведение синтеза ПАН в присутствии золя продуктов гидролитической конденсации ТЭОС приводит к образованию смешанного олигосилоксан-полиакрилонитрильного золя, из которого, в дальнейшем, были получены волокна без видимых дефектов и признаков фазового разделения.

В цитированных литературных источниках часто рассматривается золи, полученные из ТЭОС в различных полярных жидкостях. Между тем, было бы интересно рассмотреть структуру и свойства растворов и эмульсий собственно ТЭОС в апротонных растворителях, а также в растворах полимеров в таких растворителях. Особенно важным представляется реология эмульсий как двух низкомолекулярных жидкостей, так и более сложной системы, когда одна из жидкостей является раствором полимера. В вышедшей недавно монографии [10] рассмотрены основные факторы, влияющие на реологические свойства эмульсий. С точки зрения вязкости, это, конечно же, значения вязкости дисперсионной среды и дисперсной фазы, а роль межфазного слоя описывается межфазным натяжением. А вот что касается упругих и релаксационных свойств, реология межфазного слоя становится определяющей и часто дополняется учетом лапласова давления.

Очевидно, что при более высокой вязкости дисперсной фазы капли практически не деформируются при течении, однако если вязкость дисперсионной среды становится достаточно высокой, сферические капли в потоке трансформируются в эллипсоиды. Присутствие эмульгаторов значительно повышает упругость межфазного слоя, которая отдельно вводится в реологическое уравнение состояния [11, 12]. В целом, вязкоупругость эмульсий определяется деформируемостью межфазного слоя, а релаксация (восстановление формы капли) — межфазным натяжением.

Однако в существующей литературе редко рассматривается ситуация, когда дисперсионной средой является раствор полимера, обладающий собственной вязкоупругостью. Для устранения этого пробела мы планируем в данной статье определить границы совместимости ТЭОС с растворами ПАН в ДМСО, исследовать его влияние на реологическое поведение трехкомпонентных систем ТЭОС–ПАН–ДМСО и проанализировать процесс коагуляции такого композиционного

раствора под действием осадителя (нерастворителя) полимера, как главную стадию мокрого/сухого мокрого формования волокон и пленок.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты

В качестве объектов исследования был выбран промышленный сополимер на основе полиакрилонитрила AN316020 (Good Fellow, Великобритания) следующего состава: 93.9% акрилонитрила, 5.8% метилакрилата, 0.3% метилсульфоната со средневесовой молекулярной массой 85 кг/моль и индексом полидисперсности 2.1. В роли растворителя использовали ДМСО, а в качестве добавки ТЭОС (оба реактива марки “х. ч.”; Экос-1, Россия). Для моделирования процесса осаждения был приготовлен бинарный раствор состава ДМСО/дистиллированная вода с массовым соотношением компонентов, равным 85/15.

Для снижения погрешностей, связанных с процессом приготовления исследуемых систем, сначала был приготовлен 20%-ный базовый раствор ПАН в ДМСО (при температуре 50°C и постоянном перемешивании в течение 20 ч). На его основе получили широкий ряд смесевых систем с содержанием ТЭОС 0, 0.15, 0.3, 0.45, 0.6, 0.75, 0.8, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 и 30 мас. %. Композиции перемешивали с помощью лопастной мешалки в герметичных емкостях с тефлоновым затвором в течение 1 ч при 50°C. Температура смешения была выбрана именно такой, чтобы снизить вязкость раствора, обеспечивая хорошее качество смешения, но не вызвать протекание реакции гидролиза ТЭОС под действием присутствующего в ДМСО небольшого остаточного количества воды. Приготовленные таким образом композиции и являлись основными объектами исследования.

Методы

Исследование морфологии полученных систем. Морфологию полученных растворов исследовали с помощью оптического поляризационного микроскопа Биомед 6 ПО (Россия). Методика заключалась в следующем: каплю исследуемого раствора ($d \approx 1$ мм) наносили на предметное стекло, затем ее быстро, во избежание испарения растворителя и попадания влаги воздуха, накрывали покровным стеклом. Предварительно по краям покровного и предметного стекол наклеивали пленку, что обеспечивало наличие между ними постоянного зазора шириной ≈ 100 мкм. Эксперименты проводили при температуре 25°C.

Определение взаимной растворимости компонентов. Совместимость ТЭОС с ДМСО и растворами ПАН была исследована методами рефракто-

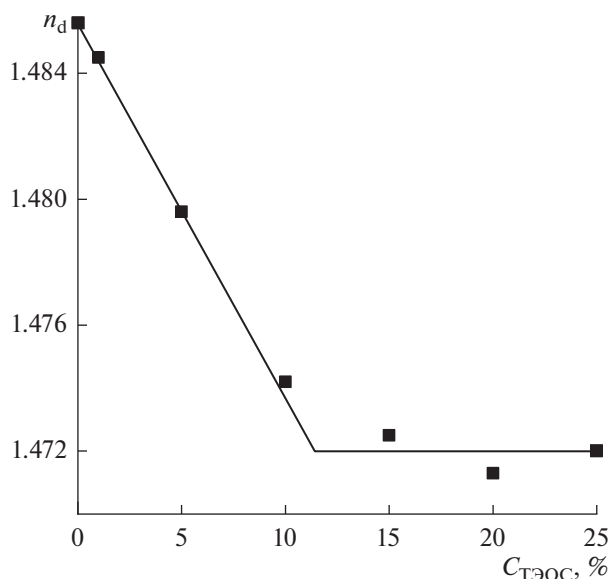


Рис. 2. Зависимость показателя преломления раствора ПАН–ДМСО от концентрации в нем ТЭОС в при температуре 21°C.

метрии и микроинтерферометрии. В первом случае был использован рефрактометр Carl Zeiss Jena 1 (Германия), подключенный к жидкостному термостату ВПЖ-ТС-01 (Россия) с возможностью поддержания постоянной температуры в диапазоне от 20 до 70°C с погрешностью 0.1°C. Для определения границ растворимости системы ТЭОС–ДМСО была приготовлена смесь с соотношением компонентов 1 : 1. Ниже критической температуры смесь расслаивалась на два раствора (ТЭОС в ДМСО и ДМСО в ТЭОС) разной концентрации, о чем свидетельствовало наличие фазовой границы. При критической температуре смесь достигала точки помутнения с последующим образованием истинного раствора.

Для построения фазовой диаграммы были предварительно определены показатели преломления исходных компонентов при разных значениях температуры с шагом 10°C и показатели преломления растворов с известной концентрацией ТЭОС с шагом 20% при температуре выше критической температуры смешения (47°C). Было установлено, что в области совместимости показатель преломления линейно зависит от концентрации. В области несовместимости эксперимент проводили по следующей схеме: смесь перемешивали 1 мин при заданной температуре, после ее расслоения на две макрофазы отбирали нагретым до температуры эксперимента пипетатором пробу объемом 100 мкл и определяли показатель преломления для верхней и нижней фаз. После этого температуру поднимали на 10°C и эксперимент повторяли.

Ввиду высокой вязкости растворов ПАН описанная выше методика оказалась для них неприменима. Поэтому для определения фазового состава данных систем был приготовлен ряд растворов ПАН с различным содержанием ТЭОС в условиях постоянного перемешивания, и определены их показатели преломления при разных значениях температуры с выдержкой при каждой температуре в течение 20 мин. На рис. 2 представлена зависимость показателя преломления системы ПАН–ДМСО–ТЭОС от концентрации ТЭОС.

По точке перегиба определяли предельную концентрацию ТЭОС, выше которой начинается его выделение в отдельную фазу. При этом показатель преломления “матрицы” (раствора ПАН и ТЭОС в ДМСО) становится постоянным. Другими словами, в растворе ПАН растворяется до 10–11.5% ТЭОС, а далее следует фазовое расслоение. Таким образом, рефрактометрические измерения позволяют определить границу между однородными смешанными растворами ПАН и ТЭОС в ДМСО и гетерофазными системами.

Более детально фазовый переход в указанной тройной системе исследовали с помощью интерферометрии, которую использовали для двух задач: исследования растворимости ТЭОС в растворах ПАН в ДМСО и моделирования процесса взаимодействия раствора с осадителем, состав которого был выбран по методике, описанной в работе [2]. При пропускании монохроматического света через слой переменной толщины, состоящий из двух компонентов, приведенных в торцевой контакт друг с другом, в каждом из них возникают интерференционные полосы с шагом, обратно пропорциональным показателю преломления компонента. В ходе эксперимента при наличии диффузионного взаимодействия происходит эволюция положения межфазной границы и формы полос в зоне взаимодействия, визуализация которой позволяет оценить совместимость компонентов и скорость диффузионного взаимодействия. В работе использовали стандартную методику измерения и анализа интерферограмм, описанную в работе [13].

Предварительно было исследовано взаимодействие пленки ПАН с ТЭОС, для чего методом полива из раствора ПАН в ДМСО была приготовлена пленка толщиной 117 мкм. Пленку зажимали между стеклами, задавая требуемый клиновидный зазор в ячейке, и выдерживали 5 ч при 100°C до завершения релаксации внутренних напряжений, после чего ее приводили в контакт с ТЭОС в варианте “бок-о-бок”. Показано, что в диапазоне температур 25–110°C в течение двухчасового контакта фазовая граница не исчезает и интерференционные полосы, характерные для ПАН и ТЭОС, не изгибаются. Это свидетельствует об отсутствии взаимодействия между этими компонентами.

В случае взаимодействия раствора ПАН в ДМСО с ТЭОС происходит эволюция интерференционных картин. Эти эксперименты позволили оценить кинетику взаимодиффузии в тройных системах. Эксперименты проводили при температуре от 25 до 70°C с шагом 10°C.

Реология. Реологическое поведение растворов исследовали в непрерывном и осцилляционном режимах сдвигового деформирования на ротационных реометрах Anton Paar MCR 301 и Thermo Haake RheoStress RS600 при температуре 25°C. Использовали два разных рабочих узла: коаксиальные цилиндры с диаметром внутреннего цилиндра 10 мм и зазором между цилиндрами 0.42 мм и систему конус–плоскость с конусом диаметром 60 мм и углом между образующей конуса и плоскостью 1°. Были получены: кривые течения в диапазоне скоростей сдвига 10^{-3} – 10^4 с⁻¹, амплитудные зависимости комплексного модуля упругости в интервале деформаций 10^{-3} – $10^3\%$ при частоте 1 и 80 Гц, частотные зависимости модулей накопления и потерь в линейной области вязкоупругости при круговой частоте от 10^{-3} до 10^3 с⁻¹.

Моделирование процесса мокрого формирования волокон и пленок. Кинетику взаимодействия 20%-ного раствора ПАН в ДМСО, содержащего различное количество ТЭОС с осадителем (ДМСО/вода = 85/15) исследовали методом оптической интерферометрии при 25°C. Ранее данный метод был разработан и успешно опробован на оптическом микроскопе [2]. Использование вместо микроскопа интерферометра с монохроматическим светом позволило существенно увеличить четкость изображения и проследить за деталями процесса взаимодиффузии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость ТЭОС в ДМСО и растворах ПАН

На первом этапе работы, методом рефрактометрии была исследована растворимость ТЭОС в ДМСО и построена фазовая диаграмма, представленная на рис. 3. Видно что, компоненты полностью совместимы при температуре выше 47°C и диаграмма относится к аморфному равновесию с верхней критической температурой смешения. При понижении температуры происходит распад раствора на две фазы, причем зона растворимости смещена в сторону ДМСО.

Добавление полимера в ДМСО, т.е. использование раствора ПАН в качестве одного из компонентов системы, существенно снижает совместимость, по-видимому, из-за расхода свободного ДМСО на сольватацию ПАН. Определение границ растворимости ТЭОС в растворах ПАН важно для выбора рабочего диапазона концентраций, обеспечивающего либо гомогенный, либо гетерогенный характер распределения добавки в пря-

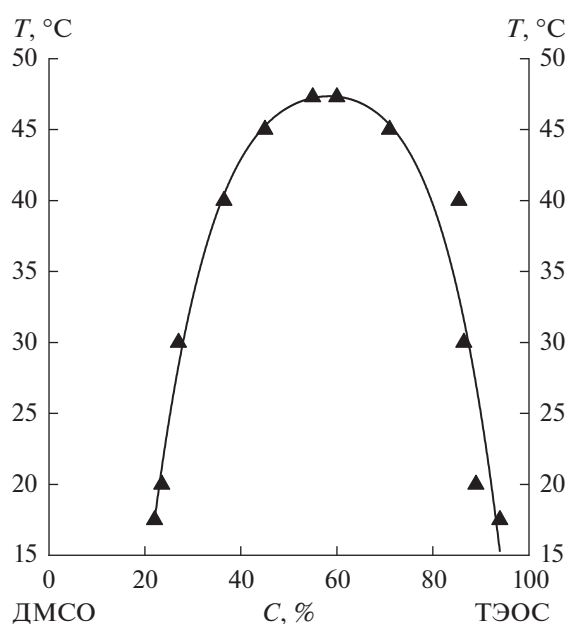


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы ТЭОС–ДМСО.

дильном растворе. Проанализируем ситуацию с растворением ТЭОС в 20%-ном растворе ПАН.

Рефрактометрическим методом были определены значения показателя преломления, отражающие концентрацию растворенного ТЭОС в системе. Изотерма показателя преломления (рис. 2) показывает, что максимальная концентрация ТЭОС в 20%-ном растворе ПАН достигается при его введении в количестве 10 мас. %, после чего ТЭОС выделяется в отдельную фазу.

Интерферограммы, иллюстрирующие завершающую стадию взаимодействия 20%-ного раствора ПАН в ДМСО с ТЭОС при двух значениях температуры, показаны на рис. 4.

В результате взаимодиффузии возникает градиент концентраций компонентов, который приводит к искривлению полос вблизи межфазной границы. Эволюция формы полос во времени дает информацию о перераспределении компонентов в зоне диффузии, позволяя рассчитать предельную концентрацию ТЭОС в образующемся трехкомпонентном растворе. Данные интерферометрии были сопоставлены с результатами рефрактометрии, и в результате были построены представленные на рис. 5 фазовые диаграммы, на которых в качестве одного из компонентов выступает раствор ПАН в ДМСО с концентрацией 10 или 20%, а другого – ТЭОС.

Полученные фазовые диаграммы свидетельствуют о том, что с ростом температуры растворимость ТЭОС в растворах ПАН практически не изменяется, в то время как повышение концентрации ПАН в ДМСО с 10 до 20% снижает растворимость ТЭОС в растворе полимера примерно в 1.5 раза.

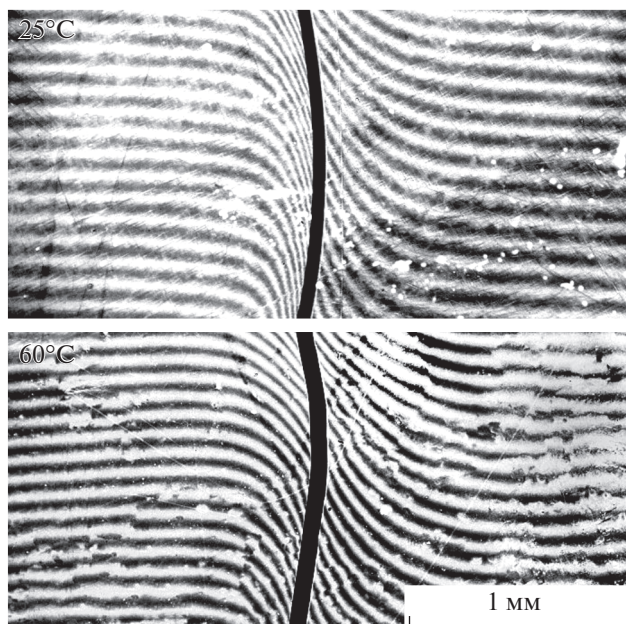


Рис. 4. Интерферограммы, отражающие взаимодействие 20%-ного раствора ПАН в ДМСО (слева) и ТЭОС (справа) при температуре 25 и 60°C.

Морфология трехкомпонентных систем ДМСО–ПАН–ТЭОС была исследована с помощью оптической микроскопии. На рис. 6 показаны фотографии объема образцов с разным содержанием ТЭОС и соответствующие микрофотографии их тонких слоев. При содержании ТЭОС до 5 мас. % исследованные системы не обнаруживают признаков фазового разделения, т.е. являются растворами. При содержании ТЭОС 10% формируется эмульсия с размером капель до 40 мкм. С дальнейшим ростом концентрации ТЭОС вплоть до 15–20% размер и количество капель в эмульсии увеличивается. При содержании добавки 20% начинается макрорасслоение системы. В случае 30%-ного содержания ТЭОС система в соответствии с фазовой диаграммой расслаивается на две равновесные фазы: раствор ДМСО в ТЭОС (внизу) и раствор ТЭОС в ДМСО (вверху), что было доказано рефрактометрическими измерениями.

Реология

Основной целью данного раздела является оценка влияния ограниченно растворимой добавки тетраэтоксисилана на реологические свойства растворов ПАН. На рис. 7. представлены кривые течения исследованных систем во всем диапазоне составов.

Все исследуемые системы в широкой области значений скорости сдвига проявляют ньютоновское поведение. При концентрациях ТЭОС выше

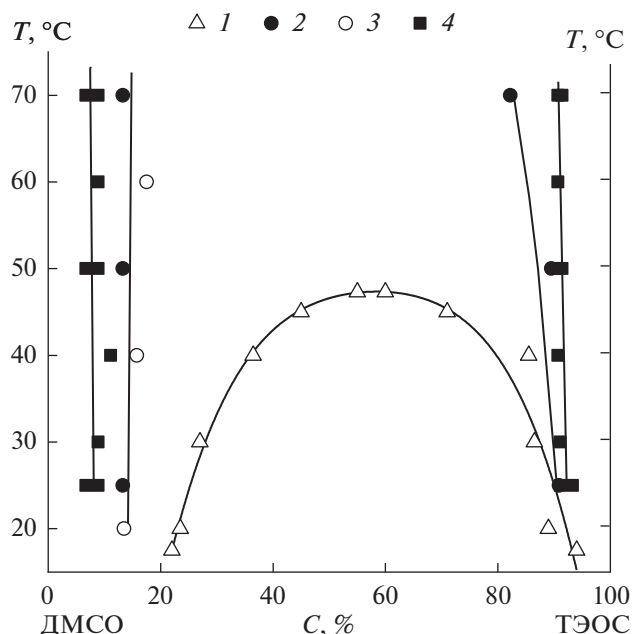


Рис. 5. Фазовые диаграммы следующих систем: 1 – ДМСО + ТЭОС, 2, 3 – 10%-ный раствор ПАН–ДМСО + ТЭОС, 4 – 20%-ный раствор ПАН–ДМСО + ТЭОС; 1, 3 – данные рефрактометрии, 2, 4 – данные интерферометрии.

10% вязкость с ростом скорости сдвига начинает снижаться резко, чем для исходного раствора ПАН, что может указывать на проявление эффекта срыва или межфазного скольжения [14]. При этом абсолютная величина вязкости в области не-ньютоновского течения изменяется сложным образом в зависимости от состава системы. На рис. 8 показана концентрационная зависимость вязкости при скорости сдвига 0.1 с^{-1} . Введение до 10% ТЭОС приводит к монотонному снижению вязкости, что, по-видимому, обусловлено разбавлением раствора ПАН маловязким ТЭОС. Дальнейшее увеличение содержания ТЭОС приводит к повышению вязкости системы, что, вероятно, является следствием ее разделения на две фазы, обогащенные ТЭОС и раствором ПАН соответственно. Наряду с реологическими свойствами образующихся фаз в суммарный реологический отклик начинает вносить вклад деформация межфазных границ.

Для выявления области линейной вязкоупругости были проведены предварительные эксперименты по измерению комплексного модуля упругости и его составляющих (модуля накопления G' и модуля потерь G'') при различных значениях амплитуды деформации на частотах 1 и 80 Гц. Для всех систем было показано, что действительная и мнимая компоненты комплексного модуля упругости не изменяются до деформации, равной примерно 30%, поэтому при определении частот-

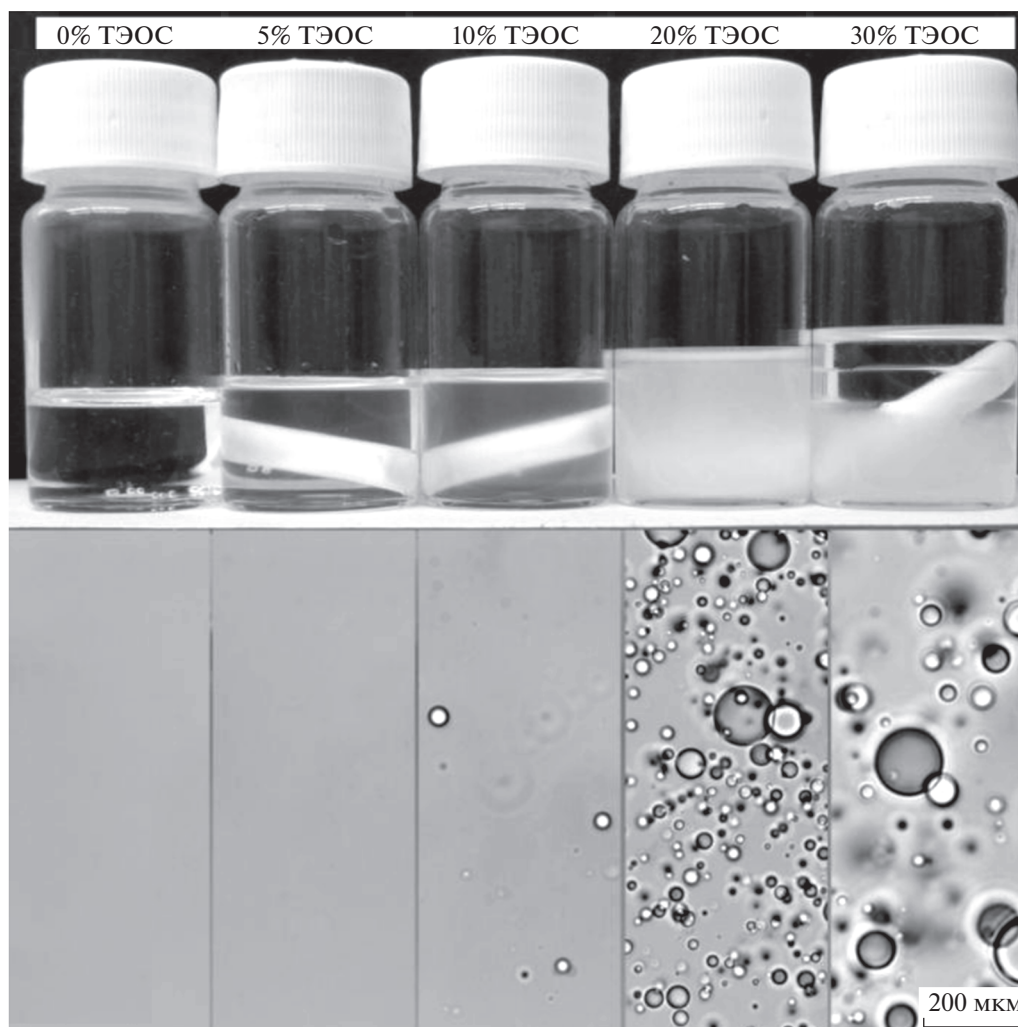


Рис. 6. Верхний ряд фотографий: внешний вид 20%-ного раствора ПАН в ДМСО с различным содержанием ТЭОС (указано над фотографиями); нижний ряд микрофотографий: морфология соответствующих систем.

ных зависимостей модуля был выбран режим деформирования с амплитудой 10%, т.е. заведомо в области линейной вязкоупругости.

На рис. 9 представлены частотные зависимости модулей накопления и потерь для некоторых тройных систем, измеренные в области их линейного вязкоупругого поведения.

Добавление 15% ТЭОС приводит к уменьшению значений компонент комплексного модуля, причем модуль потерь G'' всегда остается выше модуля упругости G' , т.е. система находится в текучем состоянии. Обращают на себя внимание следующие особенности этих данных. Во-первых, обе зависимости в конечной зоне описываются традиционными степенными функциями: модуль потерь пропорционален частоте, а модуль упругости подчиняется степенной зависимости с показателем степени 1.8–2.0. Во-вторых, характер концентрационных зависимостей модулей, в

принципе, соответствует концентрационной зависимости вязкости, приведенной на рис. 7, и отвечает переходу от растворов к эмульсиям. Однако масштаб изменения модулей в области перехода в случае малоамплитудных гармонических колебаний существенно меньше, чем в случае вязкости, измеряемой в непрерывном режиме деформирования. По-видимому, это связано с деформируемостью межфазных границ, по-разному реагирующей на тип механического воздействия.

При рассмотрении полученных данных в координатах $G' = f(G'')$ (так называемые диаграммы Коула–Коула [15], представленные на рис. 10) можно более четко определить границу перехода раствора в эмульсию: все гомогенные растворы описываются единой зависимостью, тогда как превышение концентрацией ТЭОС точки фазо-

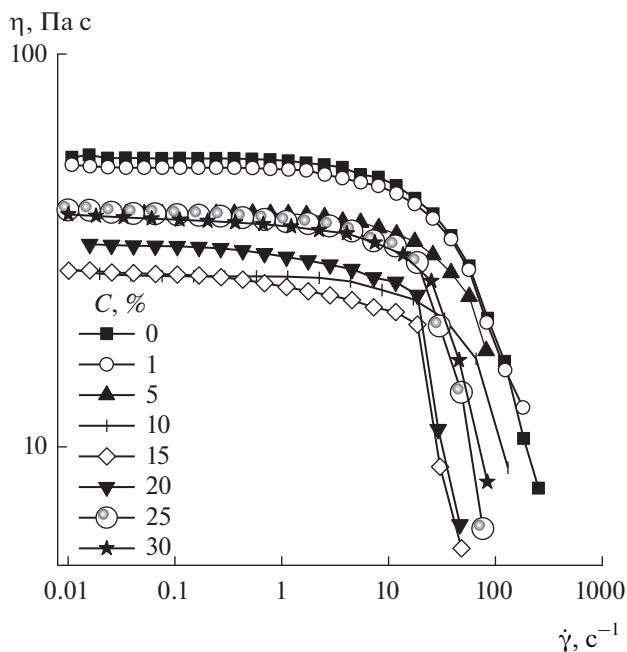


Рис. 7. Кривые течения 20%-ного раствора ПАН в ДМСО с различным содержанием ТЭОС (указано в поле рисунка) при температуре 21°C.

вого разделения приводит к ее раздвоению (бифуркации).

Учитывая довольно большое отклонение компонент модулей, особенно в области малых напряжений, от единой зависимости, было инте-

ресно оценить влияние ТЭОС на релаксационные свойства систем. С этой целью на основании данных динамических испытаний было рассчита-

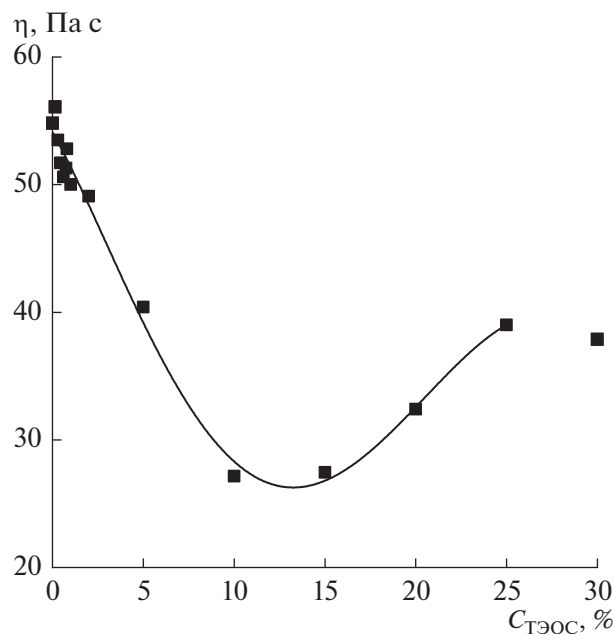


Рис. 8. Зависимость вязкости 20%-ного раствора ПАН в ДМСО от концентрации ТЭОС.

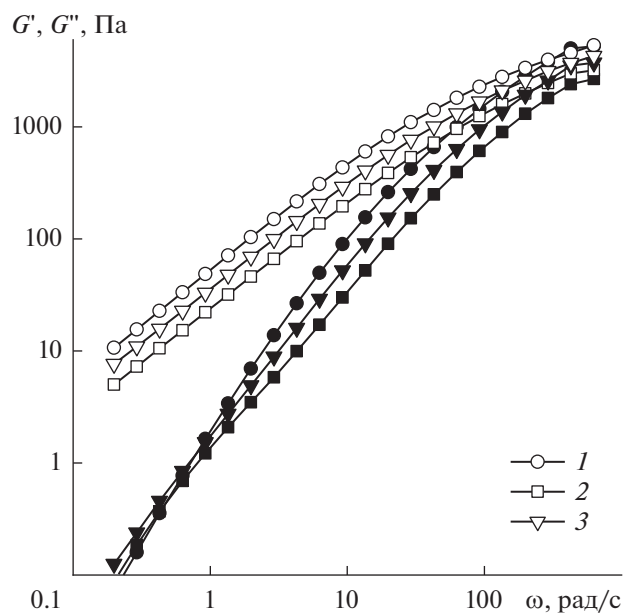


Рис. 9. Зависимости упругой (закрашенные символы) и диссипативной (пустые символы) компонент комплексного модуля упругости от угловой частоты деформирования для 20%-ного раствора ПАН в ДМСО, содержащего ТЭОС в количестве 0 (1), 15 (2) и 30% (3).

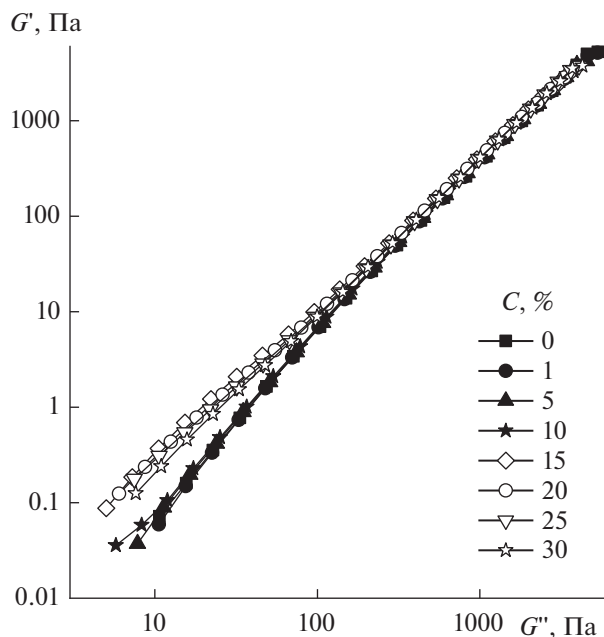


Рис. 10. Зависимость G' от G'' для 20%-ного раствора ПАН в ДМСО при разном содержании ТЭОС (указано в поле рисунка).

но характерное время релаксации по следующему уравнению [16]:

$$\lambda = \frac{G'}{|\eta^*|\omega^2},$$

где $|\eta^*|$ — комплексная вязкость, ω — угловая частота.

Для выяснения влияния ТЭОС на время релаксации при разных частотах полученные данные были нормированы путем использования отношения времени релаксации образца с добавкой ТЭОС к времени релаксации исходного раствора ПАН при соответствующей частоте, т.е. определения значения $\Delta\lambda$.

На рис. 11 представлена серия значений $\Delta\lambda$, рассчитанных для различных частот, в зависимости от содержания ТЭОС. При высокой частоте деформации регистрируется только релаксационный отклик полимерных цепей, поэтому зависимости $\Delta\lambda(c)$ практически параллельны оси абсцисс во всем диапазоне концентраций ТЭОС. Другими словами, в условиях высоких скоростей деформации структурная сетка полимера воспринимает всю нагрузку на себя вне зависимости от присутствия растворенной или выделившейся в отдельную фазу добавки.

Снижение частоты воздействия ω выявляет роль межфазных границ в релаксационных процессах, позволяя выделить два типа поведения исследуемых систем, характеризующих область растворов, соответствующую значениям концен-

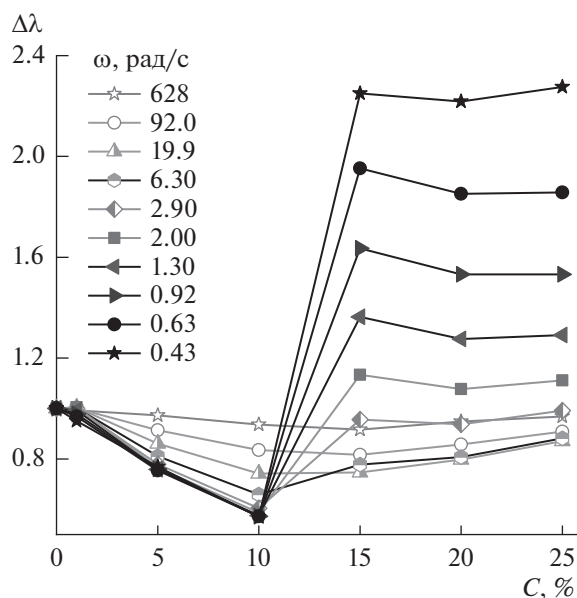


Рис. 11. Зависимости нормированного характерного времени релаксации от концентрации ТЭОС в растворе ПАН в ДМСО при разных значениях частоты деформирования (указаны в поле рисунка).

трации ТЭОС, меньшим 10%, и область эмульсий. В первом случае, разбавление раствора ПАН добавкой ТЭОС приводит к некоторому снижению времени релаксации, что обусловлено разбавлением полимерного раствора. Переход в гетерофазную область сопровождается образованием многочисленных межфазных границ, реакция которых на внешнее воздействие приводит к резкому увеличению времени релаксации системы. Рост значений $\Delta\lambda$ при содержании ТЭОС $\approx 15\%$ указывает на основной вклад межфазных границ в релаксационные свойства эмульсий.

Моделирование кинетики осаждения в растворах ПАН, содержащих ТЭОС

Моделирование процесса формирования волокон из растворов ПАН с добавками ТЭОС представляет отдельный практический интерес, так как структура и свойства волокон и пленок, получаемых из раствора формированием в осадитель (так называемый мокрый способ), во многом определяются кинетикой взаимной диффузии осадителя в струю/волокно и растворителя из струи/волокна. Процесс моделирования массобмена на капле раствора, как было продемонстрировано в [2], позволяет наглядно оценить кинетику осаждения и морфологию образующейся фазовой границы, жесткость которой, при выборе “плохого” осадителя может способствовать образованию дефектов на поверхности волокна (рис. 12).

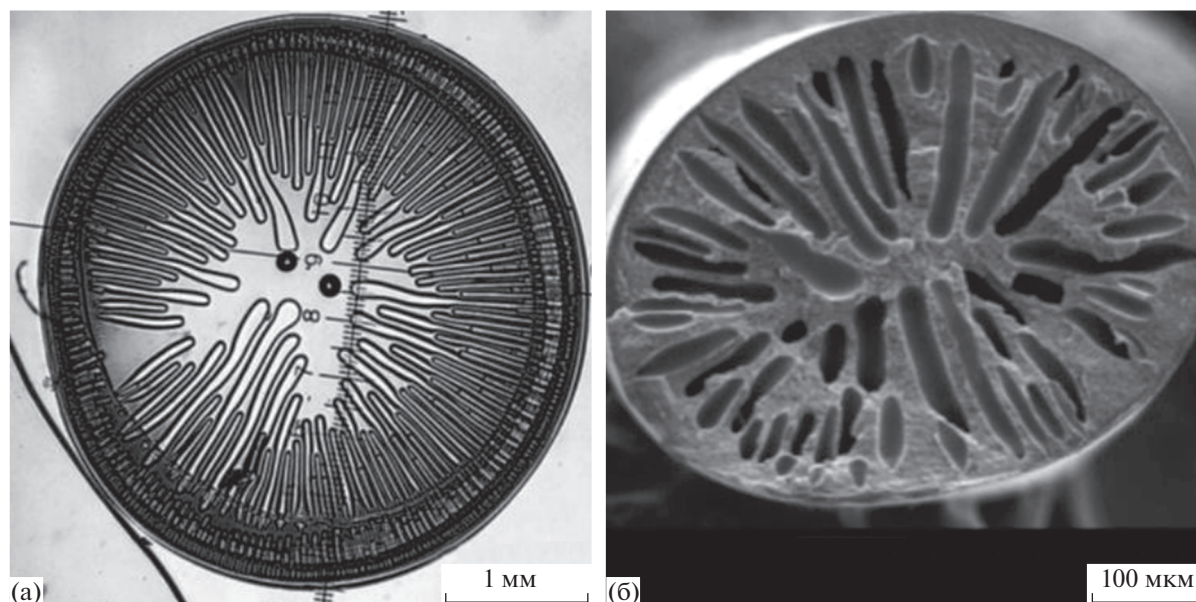


Рис. 12. Сопоставление дефектов, наблюдаемых в модельном эксперименте, с пустотами, возникающими в волокне, сформованном с использованием “жесткого” осадителя [2].

В данной работе использован другой прием моделирования, а именно анализ интерференционных картин, возникающих в ходе взаимодействия раствора ПАН, содержащего ТЭОС, с осадителем (смесью 85% ДМСО и 15% воды).

На рис. 13 показаны интерферограммы, отражающие диффузионное взаимодействие растворов с осадителем во времени. Интерферограммы левого столбца зарегистрированы после контакта растворов с осадителем в течение 2 с. Видно, что вплоть до 10%-ного содержания ТЭОС происходит стационарная взаимодиффузия растворителя и осадителя, о чем свидетельствуют примерно одинаковые загибы полос с обеих сторон межфазной границы. При этом межфазная граница не исчезает, т.е. имеет место только частичная совместимость раствора и осадителя. Однако, начиная с 10%-ной концентрации ТЭОС, при контакте раствора с осадителем наблюдается фазовое разделение, что кардинально отличает данный процесс осаждения от характерного для раствора одного ПАН (верхняя интерферограмма). В случае растворов с большим содержанием добавки о процессе диффузии можно судить только по правой интерферограмме, принадлежащей осадителю, поскольку образовавшаяся эмульсия непрозрачна. Судя по меньшему загибу полос осадителя вблизи межфазной границы, можно говорить о более медленном выделении растворителя из гетерофазной системы по сравнению с однофазной (гомогенной). Проведенный анализ показывает, что один и тот же осадитель в зависимости от состава формуемой композиции может быть либо “мягким”, либо “жестким”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы определена граничная концентрация молекулярной совместимости ТЭОС с раствором ПАН, соответствующая переходу от раствора к эмульсии. Такая граница, определенная методами рефрактометрии и интерферометрии, проходит в области 10%-ного содержания ТЭОС. При меньших концентрациях формируется молекулярный раствор и маловязкий ТЭОС снижает его вязкость. При более высоких концентрациях происходит фазовое разделение с формированием эмульсий, состав которых в соответствии с фазовой диаграммой отвечает смеси двух растворов, обогащенных либо раствором ПАН, либо ТЭОС. Этот процесс сопровождается увеличением значений всех реологических характеристик. Особенно интересным является концентрационное поведение характерного времени релаксации, имеющего экстремальные точки при содержании ТЭОС 10 и 15%, и бифуркация диаграммы Коула–Коула.

Моделирование процесса осаждения композиций на основе раствора ПАН, содержащего ТЭОС, показало, что присутствие кремнийорганического компонента в гетерофазной системе существенно влияет на кинетику массообмена, в общем случае замедляя ее.

Полученные результаты представляют собой обоснование технологических режимов, необходимых для проведения формирования гибридных волокон и пленок на основе ПАН с добавками кремнийсодержащей фазы. В частности, это относится к составу прядильных растворов и осадителя.

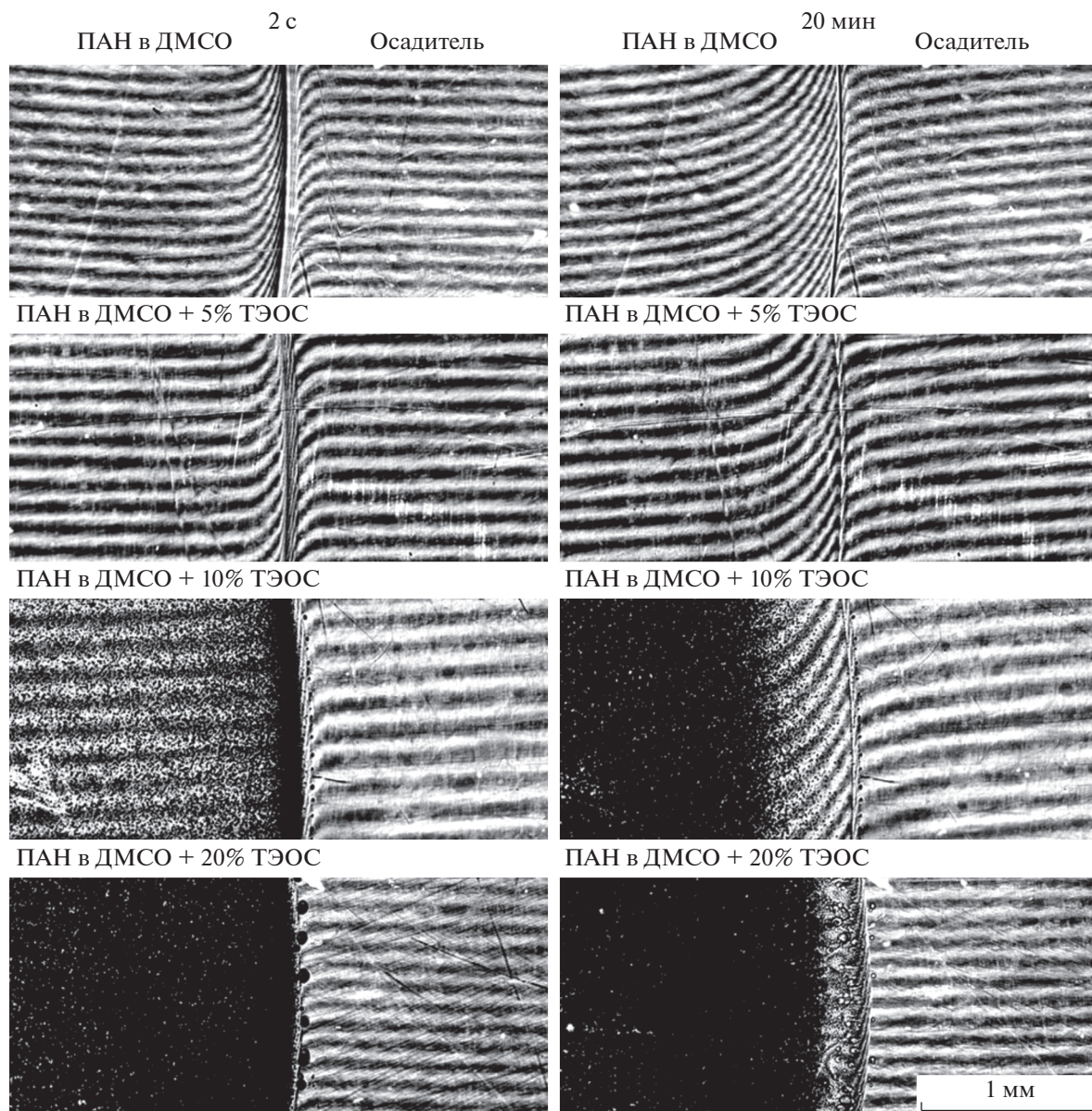


Рис. 13. Интерферограммы, характеризующие взаимодействие 20%-ного раствора ПАН в ДМСО с разным содержанием ТЭОС (слева) и осадителя (справа).

тельных ванн, кинетике массообмена при мокром формировании волокон, морфологии гибридных волокон.

Авторы благодарны Российскому научному фонду за финансовую поддержку работы (грант № 17-79-30108).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta A.K., Paliwal D.K., Bajaj P. // J. Macromol. Sci., Polym. Rev. 1991. V. 31. P. 1.
2. Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu., Mironova M.I., Ozerin A.N., Kurkin T.S., Berkovich A.K., Frenkin E.I., Malkin A.Ya. // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. P. 1099.
3. Morris E.A. Bench-Scale, Multifilament Spinning Conditions Effect on the Structure and Properties of Polyacrylonitrile Precursor Fiber. Master Thesis. University of Kentucky, 2011.
4. Chang H., Chien A.-T., Liu H.C., Wang P.-H., Newcomb B.A., Kumar S. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2015. V. 1. P. 610.
5. Макаров И.С., Голова Л.К., Кузнецова Л.К., Бондаренко Г.Н., Скворцов И.Ю., Миронова М.В., Бермешев М.В. // Химические волокна. 2017. № 2. С. 24.
6. Макаров И.С., Голова Л.К., Бондаренко Г.Н., Скворцов И.Ю., Беркович А.К., Бермешев М.В.,

- Миронова М.В.* // Химические волокна. 2017. № 4. С. 3.
7. *Raman V., Bahl O.P., Dhawan U.* // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 2686.
8. *Wei Y., Yang D., Tang L.* // Macromol. Rapid Comm. 1993. V. 14. P. 273.
9. *Song Q.-S., Shi T.-J., Ma H.-H.* // Polym. Bull. 2008. V. 61. P. 473.
10. *Деркач С.Р.* Реология эмульсий. СПб.: Наука, 2012.
11. *Danov K.D.* // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 235. P. 144.
12. *Fischer P., Erni P.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2007. V. 12. P. 196.
13. Experimental Methods of Polymer Physics (Measurements of Mechanical Properties, Viscosity, and Diffusion) / Ed. by Malkin A.Ya. New Jersey: Prentice Hall, 1983.
14. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
15. *Cole K.S., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 341.
16. *Wissbrun K.F., Griffin A.C.* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. P. 1835.