

УДК 541.64:532.1=135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕВЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОГО И ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 2022 г. М. В. Миронова^а, А. Е. Тарасов^б, М. С. Кузин^а, И. Ю. Скворцов^{а,*}, Н. А. Архарова^с, Ю. В. Подвальная^б, А. А. Грищук^б, Э. Р. Бадамшина^б, В. Г. Куличихин^а

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^б Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка, пр. ак. Семенова, 1, Россия

^с Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук
119333 Москва, Ленинский пр., 59, Россия

*e-mail: iskhortsov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 28.02.2022 г.

После доработки 10.03.2022 г.

Принята к публикации 24.03.2022 г.

Разветвленный полиакрилонитрил синтезирован методом анионной полимеризации с использованием 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-этиленоксида в качестве иницирующей системы. Степень разветвления определена методом ЯМР-спектроскопии и косвенно подтверждена вискозиметрическими измерениями разбавленных растворов. Приготовлены растворы бинарных смесей разветвленного ПАН с линейным промышленным полимером в диметилсульфоксиде с различным соотношением компонентов; исследовано их реологическое поведение. Показано, что введение разветвленного полимера в раствор линейного ПАН позволяет существенно уменьшить вязкость совместных растворов при постоянной суммарной доле полимеров. Добавление разветвленного ПАН в раствор линейного приводит к росту общей концентрации полимера в системе, способствуя возрастанию вязкости смесевых растворов, но масштаб достигнутой вязкости при этом существенно ниже, чем для эквиконцентрированного раствора линейного полимера. Исследование частотной зависимости компонент комплексного модуля упругости таких растворов продемонстрировало, что увеличение вязкоупругих характеристик происходит преимущественно за счет роста модуля упругости. Показатель степени частотной зависимости модуля потерь в терминальной зоне практически не меняется, в то время как для модуля упругости он снижается до значения 0.4 во всем исследуемом диапазоне соотношений разветвленного и линейного ПАН. Удельное время релаксации падает по мере увеличения доли линейного ПАН. Методом ДСК изучено термическое поведение линейного и разветвленного ПАН. Проведенные исследования открывают возможность получения смесевых пленок и волокон на основе линейного и разветвленного полиакрилонитрила.

DOI: 10.31857/S2308112022200044

ВВЕДЕНИЕ

Разветвленные и сверхразветвленные полимеры обладают рядом особенностей по сравнению с линейными полимерами аналогичного химического строения и молекулярной массы: у них более компактная, в пределе, глобулообразная форма макромолекул, существенно более низкая плотность сетки зацеплений, а в пределе, ее полное отсутствие, повышенная растворимость, низкая вязкость растворов, повышенная концентрация концевых функциональных групп в единице объема [1, 2]. Уникальная топологическая структура и специфические физико-химические свой-

ства сверхразветвленных полимеров позволяют использовать их как реакционноспособные макромономеры, маловязкие добавки в смесях полимеров в качестве сшивающих агентов [3–6].

Согласно литературным данным, интерес к сверхразветвленным полимерам продолжает расти. Такие полимеры находят применение и в новых областях — при изготовлении красок, в разработке средств доставки лекарственных препаратов, в электролитах и т.д. [7, 8]. Множество работ посвящено изучению свойств мембран на основе сверхразветвленных полимеров, в том числе сравнение их с линейными аналогами. В работе

[9] установлено, что мембраны на основе сверхразветвленного полиимида обладают лучшими газоразделительными характеристиками, чем их линейные аналоги. На примере сульфированных ароматических полимеров было показано, что мембраны на основе разветвленных полимеров демонстрируют лучшую химическую стабильность по сравнению с мембранами на основе линейных полимеров [10]. Ряд исследователей отмечали более высокую проводимость протон-проводящих мембран на основе сверхразветвленных полимеров [11], а авторы работы [12] использовали в качестве добавки к сульфированному полиимиду разветвленный мономер с целью повышения селективности мембраны.

Одним из распространенных мембранных материалов является полиакрилонитрил [13, 14]. Этот полимер обладает химической стойкостью ко многим органическим растворителям. Мембраны на его основе демонстрируют хорошие механические свойства [15, 16]. Однако в научной литературе имеется ограниченное число работ, посвященных вопросам получения разветвленного и, особенно, сверхразветвленного ПАН и исследованию его свойств. Первые публикации о разветвленном ПАН появились в 50-х годах прошлого столетия [17–19]. Было показано, что разветвленный ПАН образуется за счет передачи цепи на полимер в процессе радикальной полимеризации акрилонитрила под действием инициатора [18]. В работе [19] отмечена хорошая растворимость полимера и удовлетворительные механические свойства сформованных волокон, полученных из несильно разветвленных полимеров.

Недавно была разработана новая методика анионной полимеризации акрилонитрила с использованием иницирующих систем на основе бициклических третичных аминов и этиленоксида [20]. Определены оценочные значения среднего числа разветвлений на макромолекулу и реализована возможность синтеза высокоразветвленного ПАН с регулируемой степенью разветвления. Экспериментально продемонстрировано, что характеристическая вязкость разветвленного ПАН существенно ниже, чем линейного ПАН, объясняется это более компактной конформацией макромолекул разветвленного полимера в растворе [21]. Подобный эффект снижения вязкости также был отмечен для образцов звездообразного ПАН с различным числом ветвей и их жесткостью, регулируемой за счет введения метилакрилатного сомономера [22].

По целевому применению разветвленного ПАН существует лишь несколько публикаций. Одна из них представляет несомненный интерес и указывает на актуальность темы подобных исследований. Авторами был синтезирован гиперразветвленный полиамидамин на поверхности ПАН

с дендритоподобной структурой, получены волокна. Материал показал высокую адсорбционную активность по отношению к урану VI^{+} , что объясняется специфической топологией гиперразветвленных макромолекул и их упорядоченностью в полимере [23].

В настоящей работе представлены результаты поисковых исследований, направленных на изучение реологических свойств разветвленного ПАН, полученного по механизму анионной полимеризации [24], и его бинарных смесей с линейным полимером. Данный подход является первым шагом к получению композитных материалов (волокон и пленок), сочетающих два типа макромолекулярной организации одного и того же полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Акрилонитрил (“Acros Organics”, >99%) сушили над свежeproкаленным $CaCl_2$. Непосредственно перед началом эксперимента помещали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке. В качестве растворителя применяли диметилсульфоксид (“Sigma-Aldrich”, $\geq 99.5\%$). Осушение вели над прокаленным CaO , перегоняли в вакууме над CaH_2 и хранили в сосуде на вакуумной установке над CaH_2 . Диметилсульфоксид-d6 (“Sigma-Aldrich”, 99.9%) использовали без дополнительной очистки. Инициатор 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (“Acros Organics”, 97%) перед использованием вакуумировали при повышенной температуре для удаления влаги. Этиленоксид (“Fluka”, “Purum”; 99.8%) непосредственно перед использованием помещали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке. Аргон (Открытое акционерное общество “Линде Газ Рус”, 99.998%; ТУ 6-21-12-94) применяли без дополнительной очистки.

Полимеризация

Полимеризацию акрилонитрила осуществляли при комнатной температуре в стеклянном круглодонном сосуде, снабженном штуцером, подсоединенным к вакуумной установке и помещенным в термостатируемую водяную баню. Перемешивание реакционной смеси проводили с использованием магнитной мешалки. В реакционный сосуд помещали 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан и дегазировали его для удаления следов влаги. Затем в вакууме в реактор загружали расчетное количество растворителя, акрилонитрил и этиленоксид. Раствор термостатировали при комнатной температуре при перемешивании. По окончании полимеризации реакционный сосуд отделяли от вакуумной установки, полученный раствор полимера выливали в большой объ-

ем дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой. Выпавший осадок полимера промывали на фильтре водой, после чего сушили на роторном испарителе до постоянной массы.

Анализ полимеров

Определение молекулярно-массовых характеристик полимеров осуществляли с использованием хроматографа “Agilent 1260 Infinity II”, снабженного рефрактометрическим детектором, колонкой “Waters Styragel HR 5E” 7.8 × 300 мм. Элюентом служил диметилформамид, скорость элюирования составляла 1 мл/мин. Калибровку колонки выполняли по стандартам полиметилметакрилата с пересчетом на полиакрилонитрил: $k = 20.9$, $\alpha = 0.6420$. Регистрацию и обработку хроматограмм проводили по программе “Agilent GPC/SEC Software”.

Интенсивность протекания реакции передачи цепи на полимер определяли с помощью методов спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C с использованием спектрометра “Avance-500” фирмы “Bruker”; для ЯМР ^1H рабочая частота – 500 МГц, внешний стандарт – тетраметилсилан. Для анализа готовили раствор 10 мас. % полимера в ДМСО- d_6 . Среднечисловую степень полимеризации линейных участков цепи между узлами ветвления определяли по отношению удвоенной площади сигнала СН-группы полиакрилонитрила к площади сигнала метиленового фрагмента концевой группы – $\text{CH}_2\text{—CN}$, рассчитанных из спектров ЯМР ^1H , которая образуется в результате протекания реакций передачи цепи на полимер [24].

Приготовление смесевых растворов

Для приготовления смесевых растворов использовали линейный полиакрилонитрил фирмы “Good Fellow” (AN316020; состав сополимера – 93.9% акрилонитрил, 5.8% метилакрилат, 0.3% метилсульфонат). Предварительно порошки высоковетвленного и линейного ПАН полимеров смешивали в заданной пропорции, добавляли растворитель. Перемешивание вели в течение 4 ч при 70°C. Использовали мешалку с J-образным ротором (“Heidolph RZR-2020”, “Schwabach”, Германия). Скорость варьировали в пределах 10–60 об/мин.

В первой части работы исследовали серию смесевых растворов линейного и разветвленного ПАН в разных соотношениях при условии постоянной общей концентрации полимера, относительно растворителя (40 мас. %). Составы смесей представлены в табл. 1.

Вторую часть работы посвятили анализу влияния добавки разветвленного ПАН, вводимой в растворы линейного полимера. Для этой цели го-

Таблица 1. Содержание и соотношение компонентов смесевых растворов высоковетвленного и линейного ПАН в ДМСО (общая концентрация полимера постоянна; общая масса полимеров в растворе ДМСО 40 мас. %)

Соотношение компонентов, мас. %	
высоковетвленный ПАН : линейный ПАН	высоковетвленный ПАН : линейный ПАН : ДМСО
20 : 80	8 : 32 : 60
30 : 70	12 : 28 : 60
40 : 60	16 : 24 : 60
50 : 50	20 : 20 : 60
60 : 40	24 : 16 : 60

Таблица 2. Соотношение компонентов смесевых растворов

Доля линейного ПАН относительно ДМСО, мас. %	Доля высоковетвленного ПАН относительно раствора линейного ПАН в ДМСО	Соотношение компонентов в растворе высоковетвленного ПАН : линейный ПАН, мас. %
20	0	0 : 100
	24	60 : 40
25	0	0 : 100
	20	50 : 50
29	0	0 : 100
	16	40 : 60
32	0	0 : 100
	12	30 : 70
35	0	0 : 100
	8	20 : 80

товили серию растворов линейного ПАН и такого же раствора с добавлением в него разветвленного полимера. Изучали влияние двух параметров – увеличение концентрации линейного ПАН при соответствующем снижении доли разветвленного ПАН относительно линейного. Составы смесей представлены в табл. 2.

Для исследования морфологии методом полива отливали пленки из раствора линейного ПАН

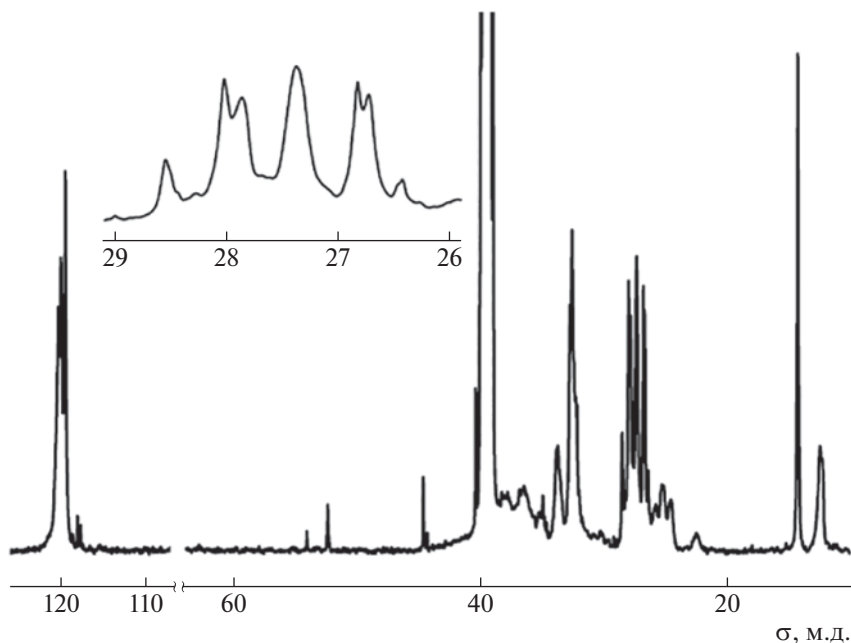


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C полиакрилонитрила, полученного анионной полимеризацией под действием иницирующей системы 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан–этиленоксид. $T = 22^\circ\text{C}$. Концентрация ПАН – 5.04 моль/л, этиленоксида – 0.07 моль/л, 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октана – 0.07 моль/л в ДМСО- d_6 .

в ДМСО и раствора на основе смеси линейного и разветвленного ПАН, вводимых в соотношении 1 : 1. Для получения пленок раствор выливали на стеклянную подложку с ограничителями толщиной 0.7 мм и равномерно распределяли по поверхности стеклянным роликом. Полученные образцы высушивали в течение 5 ч при 50°C для реализации равномерного испарения растворителя, затем 5 ч при 70°C , после чего сушили под вакуумом (3 мБар) при 70°C еще 5 ч.

Методы исследования

Термические свойства высокоразветвленного ПАН оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе совмещенного термического анализа ДСК-DSC823^e (“Mettler Toledo”, Швейцария) с охлаждением жидким азотом (сенсор FRS5). Термограммы регистрировали при скорости 10 град/мин в температурном диапазоне 25– 400°C в атмосфере азота, расход – 50 мл/мин.

Вискозиметрические измерения разбавленных растворов проводили на вискозиметре Уббе-лоде согласно ГОСТ 25438-82 при температуре $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Реологическое поведение смесевых растворов изучали методом ротационной реометрии. Применяли реометр “НААКЕ MARS 60” (“Thermo Scientific”, Германия), с рабочим узлом конус–плоскость (диаметр конуса 20 мм, угол между

плоскостью и образующей конуса 1°). Испытания вели в режиме контролируемой скорости сдвига в диапазоне 10^{-2} – 10^3 c^{-1} , а также в динамическом режиме, отвечающем области линейного вязкоупругого поведения исследуемых систем (частотный диапазон 0.1 – 628 c^{-1} , амплитуда деформации 1%). Температура испытаний составляла 70°C .

Морфологию поперечных сколов высушенных пленок исследовали методом низковольтной растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе “FEI Scios” (США) при ускоряющем напряжении 1 кВ в режиме вторичных электронов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация акрилонитрила

Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C установлено, что анионная полимеризация акрилонитрила сопровождается достаточно интенсивно протекающими внутри- и межмолекулярными реакциями передачи цепи на полимер (рис. 1) [24].

Сигнал метиленового фрагмента, имеющий химический сдвиг 12.50 м.д., относится к группе $-\text{CH}_2-\text{CN}$ в ответвлении, содержащем два мономерных звена. Он характерен для короткоцепных разветвлений, образующихся по реакции внутримолекулярной передачи цепи на полимер:

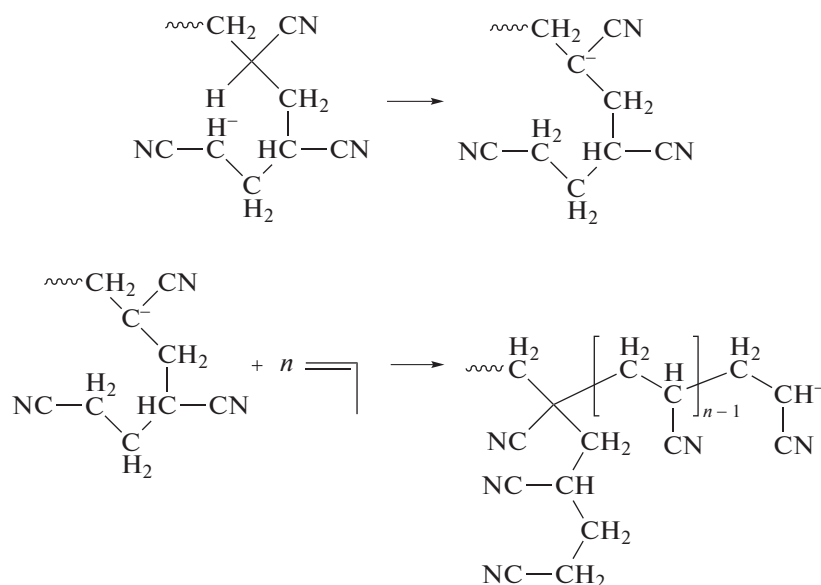


Схема 1.

Сигнал с химическим сдвигом 14.30 м.д. относится к группе $-\text{CH}_2-\text{CN}$ в ответвлении от основной цепи полиакрилонитрила, содержащем более двух мономерных звеньев, и,

соответственно, характерен для длинноцепных разветвлений, формирующихся по реакции межмолекулярной передачи цепи на полимер [25]:

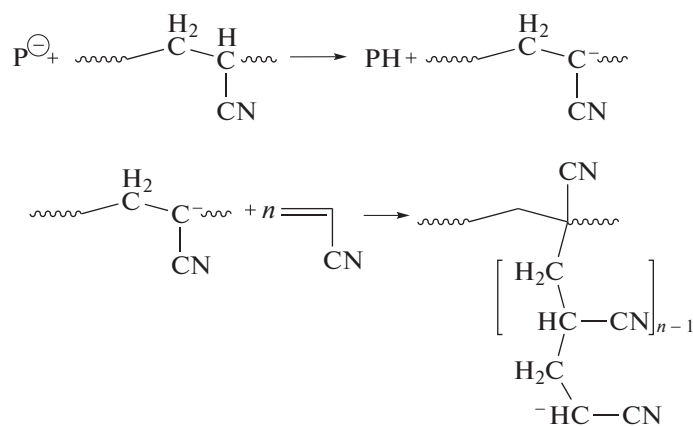


Схема 2.

Оценочные значения средней степени разветвленности были определены по формуле: $SP = 2D/(2D + L)$, где D и L – количество разветвленных и линейных звеньев соответственно, причем для сверхразветвленных полимеров оно составляет ~ 0.5 [26]. Полимер, полученный анионной полимеризацией в присутствии системы 1,4-дизабицикло[2.2.2]октан-этиленоксид, имеет значение степени разветвленности равное 0.57. Это подтверждает образование высоковетвленной структуры. При этом интенсивное протекание передачи цепи на полимер определяет широкое

молекулярно-массовое распределение полиакрилонитрила, полученного анионной полимеризацией высоковетвленного ПАН: $M_n = 11.5 \times 10^3$, $M_w = 27.6 \times 10^3$, $D = 2.4$.

Сигналы метинового углерода в спектре ЯМР ^{13}C полиакрилонитрила разделяются на три группы с близкими химическими сдвигами (26.73–28.02 м.д.). Согласно литературным данным [27], это разделение обусловлено тактичностью полимера. Изотактические триады представлены сигналами, характеризующимися химическими

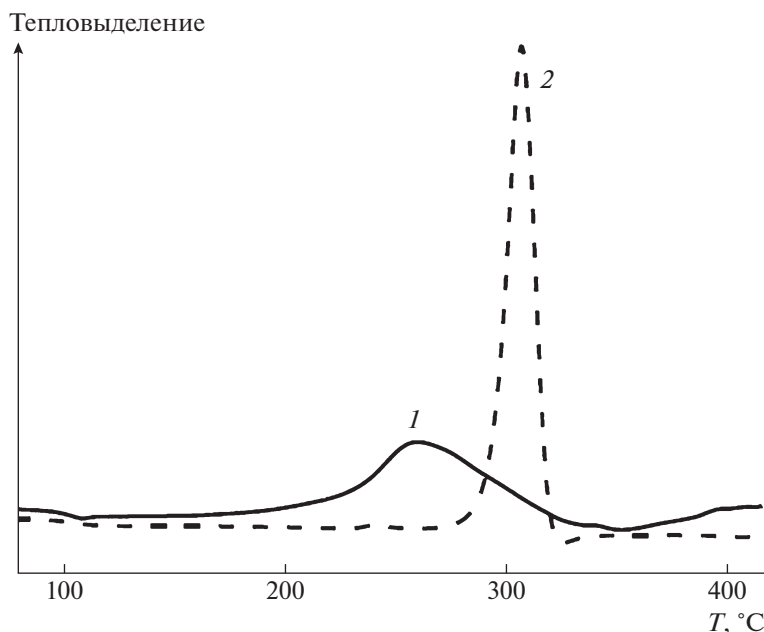


Рис. 2. ДСК-термограммы высокоразветвленного ПАН (1) и линейного ПАН (2).

сдвигами в области 26.5–27.0 м.д., атактические триады – в области 27.0–27.7 м.д., а синдиотактические триады – в области 27.7–28.3 м.д. Исследуемый в настоящей работе высокоразветвленный ПАН является атактическим полимером, поскольку имеет три сигнала в области 27–27.7 м.д. (см. рис. 1).

Анализ ДСК

Результаты исследования термического поведения линейного и разветвленного ПАН в атмосфере азота представлены на рис. 2.

Высокоразветвленный ПАН в исследуемом диапазоне температуры демонстрирует один экзотермический пик, отнесенный к реакции циклизации нитрильных групп [28]. Эта реакция для высокоразветвленного ПАН характеризуется расширенным температурным диапазоном тепловыделения по сравнению с линейным полиакрилонитрилом, полученным радикальной полимеризацией. Это расширение температурного диапазона связано не только с понижением температуры начала тепловыделения, что характерно для линейных сополимеров акрилонитрила с кислородсодержащими мономерами, но и с повышением температуры конца тепловыделения. При этом тепловой эффект реакции циклизации в случае высокоразветвленного ПАН составляет 506.6 Дж/г, в случае линейного полимера – 527 Дж/г. Установлено также, что энергия активации реакции циклизации высокоразветвленного ПАН (93 ± 7 кДж/моль) значительно ниже, чем таковая для линейного полимера (213 ± 5 кДж/моль).

Полученные данные свидетельствуют о существенных отличиях в термическом поведении линейного и разветвленного ПАН, обусловленных различиями в их химическом строении.

Характеристическая вязкость

Характеристическая вязкость высокоразветвленного ПАН была оценена с использованием уравнений Хаггинса (1) и Крамера (2) [29, 30]:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + K_X [\eta]^2 c, \quad (1)$$

$$\frac{\ln \eta_{отн}}{c} = [\eta] + K_{кр} [\eta]^2 c, \quad (2)$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, K_X – константа Хаггинса, c – концентрация раствора, $\eta_{отн}$ – относительная вязкость, $K_{кр}$ – константа Крамера.

Значения характеристической вязкости, рассчитанные с применением уравнений (1) и (2), хорошо согласуются друг с другом (рис. 3). Сравнение величин вязкости разветвленного полимера ($[\eta] = 0.1$ дл/г) и его линейного аналога ($[\eta] = 0.3$ дл/г) с приведенными в литературе данными для линейного гомополимера ПАН с такой же молекулярной массой ($M_n = (1.1–1.6) \times 10^4$) [31] показало, что характеристическая вязкость разветвленного полимера значительно ниже; это объясняется компактной конформацией разветвленных макромолекул [21].

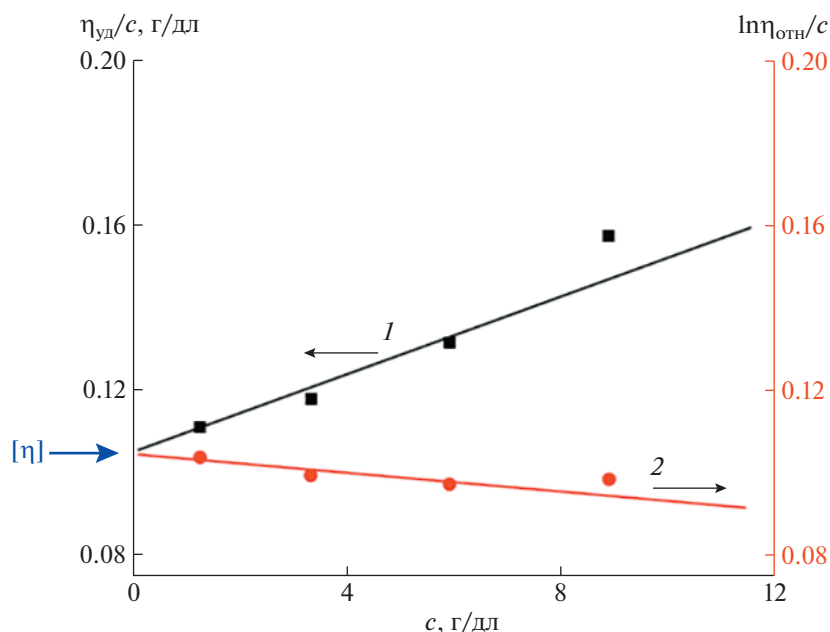


Рис. 3. Характеристическая вязкость высокоразветвленного ПАН в растворе ДМСО при 25°C.

Реологическое поведение

Для изучения реологического поведения бинарных смесей были приготовлены и исследованы две серии растворов. В первом случае суммарная концентрация ПАН в растворе была постоянной (40 мас. %), при этом изменялось соотношение высокоразветвленного и линейного ПАН. Это дало возможность оценить относительное влияние высокоразветвленного ПАН на реологическое поведение данной смеси, для состава которой выполнялось следующее условие:

$$0.4(m_{р-ПАН} + m_{л-ПАН}) + 0.6m_{ДМСО} = m_{раствора}$$

Здесь $m_{р-ПАН}$ — масса навески высокоразветвленного ПАН, $m_{л-ПАН}$ — масса навески линейного ПАН, $m_{ДМСО}$ — масса растворителя, $m_{раствора}$ — масса раствора.

Во второй серии экспериментов были исследованы смесевые растворы линейного и высокоразветвленного ПАН и сопоставлены с растворами линейного ПАН так, чтобы его концентрация в ДМСО была одинаковой для сравниваемых образцов.

Реология бинарных смесей высокоразветвленного и линейного ПАН

Кривые течения полимеров высокоразветвленного ПАН, линейного ПАН и смесей на их основе представлены на рис. 4. Раствор высокоразветвленного ПАН в ДМСО (40 мас. %) демонстрирует низкие значения сдвиговой вязкости и проявляет ньютоновское поведение во всем ис-

следуемом диапазоне скорости. Добавление высокомолекулярного линейного полимера закономерно приводит к росту сдвиговой вязкости. Кроме того, характер кривых течения претерпевает изменения. Вязкость остается постоянной лишь в ограниченной области низких значений скорости сдвига. При некотором значении скорости сдвига (тем меньшим, чем выше концентрация линейного ПАН в растворе) наблюдается переход к неньютоновскому течению. Выраженное неньютоновское поведение регистрируется и для раствора линейного ПАН (40 мас. % в ДМСО).

Особенности реологического поведения растворов смесей в установившемся режиме течения подтверждаются данными динамических испытаний. Для растворов с низким содержанием линейного полимера в смеси (высокоразветвленный ПАН : линейный ПАН = 60 : 40, 50 : 50) комплексная вязкость остается постоянной в узком частотном диапазоне — до 10 рад/с (рис. 5). Для смесей с соотношением 20 : 80, 30 : 70 и 40 : 60 комплексная вязкость уменьшается с увеличением частоты колебаний ω . Растворы ПАН классифицируются как неньютоновские жидкости и демонстрируют очевидное псевдопластическое поведение [32].

Для всех исследуемых смесей были проведены осцилляционные испытания и построены частотные зависимости динамических модулей. Присутствие линейного ПАН в смесевом растворе оказывает влияние на вязкоупругие характеристики, которые повышаются с ростом содержания линейного полимера (рис. 6).

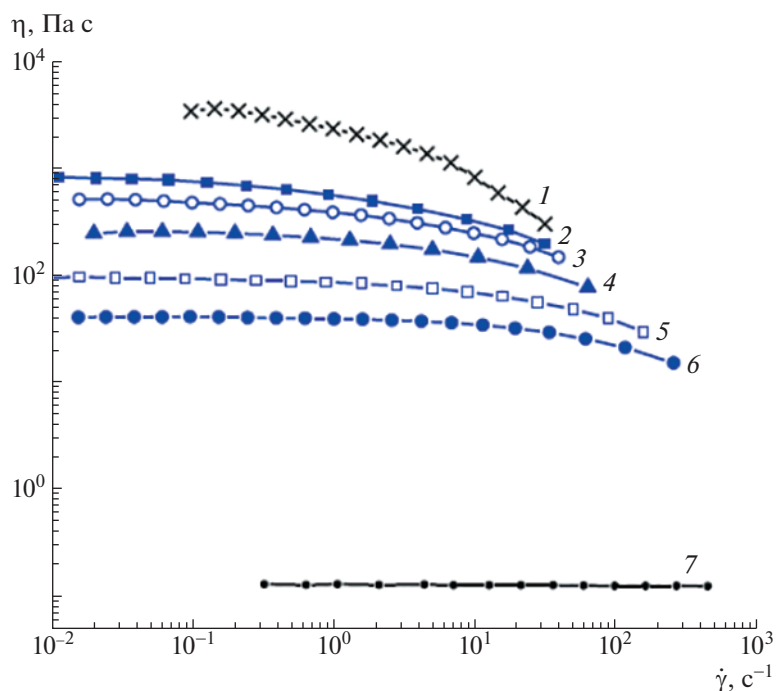


Рис. 4. Кривые течения растворов ПАН в ДМСО (40 мас. %). Соотношение компонентов высокоразветвленный ПАН : линейный ПАН = 0 : 100 (1), 20 : 80 (2), 30 : 70 (3), 40 : 60 (4), 50 : 50 (5), 60 : 40 (6) и 100 : 0 (7). $T = 70^\circ\text{C}$.

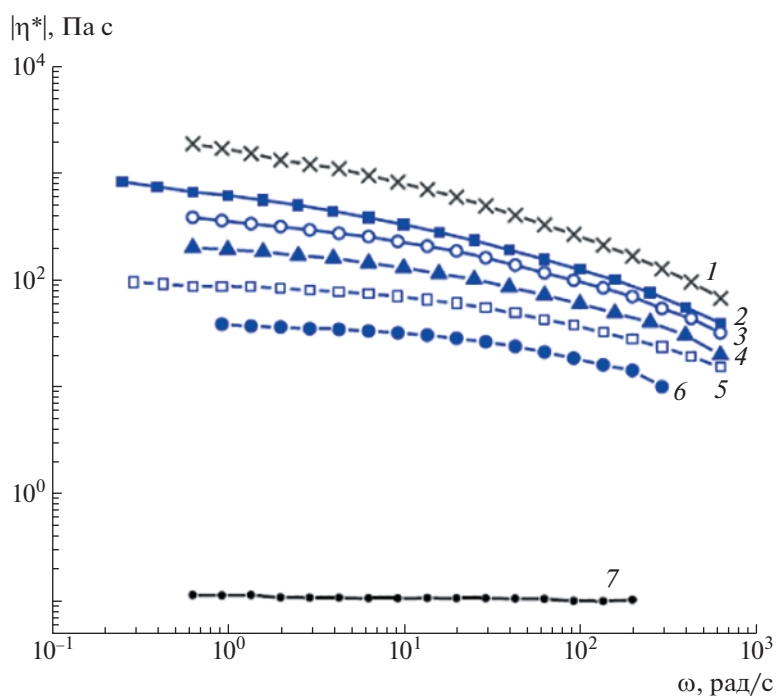


Рис. 5. Частотная зависимость комплексной динамической вязкости растворов ПАН в ДМСО (40 мас. %). Соотношение компонентов высокоразветвленный ПАН : линейный ПАН = 0 : 100 (1), 20 : 80 (2), 30 : 70 (3), 40 : 60 (4), 50 : 50 (5), 60 : 40 (6) и 100 : 0 (7). $T = 70^\circ\text{C}$.

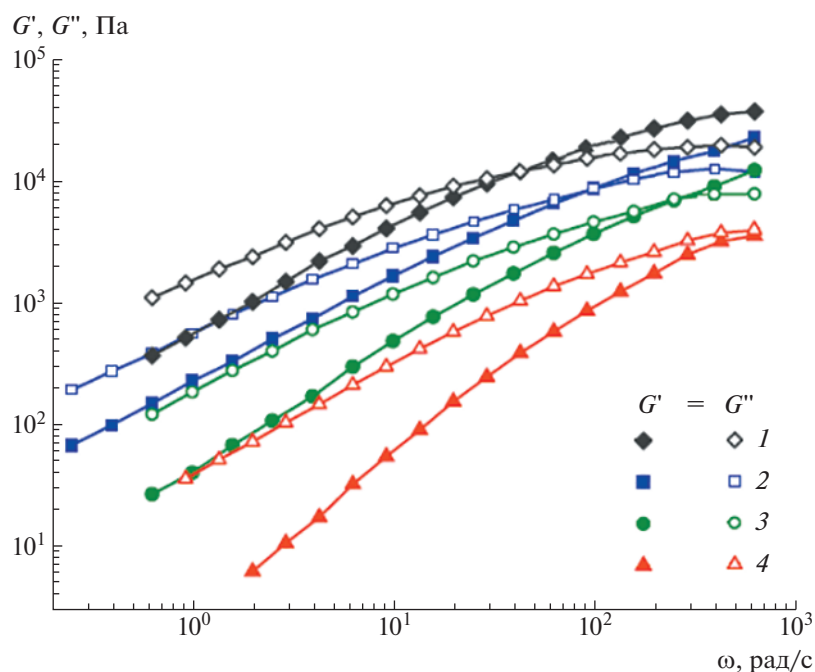


Рис. 6. Частотная зависимость модулей упругости и потерь растворов ПАН в ДМСО (40 мас. %). Соотношение компонентов высокоразветвленный ПАН : линейный ПАН = 0 : 100 (1), 20 : 80 (2), 40 : 60 (3) и 60 : 40 (4). $T = 70^\circ\text{C}$.

Одновременно точка “кроссовера” ($G' = G''$) смещается в область низких частот. Так, для смеси высокоразветвленный ПАН : линейный ПАН = 60 : 40 на частотных зависимостях можно наблюдать преобладание диссипативной составляющей модуля во всем исследуемом частотном диапазоне. При увеличении доли линейного ПАН до 50–60% (по отношению к высокоразветвленному ПАН) кроссовер регистрируется при частоте ~ 270 рад/с, выше которой упругая составляющая начинает превышать вязкую. Для раствора линейный ПАН (40 мас. % в ДМСО) частота кроссовера равна 42 рад/с.

Влияние добавки высокоразветвленного ПАН на реологические свойства растворов линейного ПАН

Характеристики смесевых растворов были сопоставлены с данными, полученными для раствора линейного полимера. Пары для сравнения подбирали таким образом, чтобы концентрация линейного полимера относительно ДМСО в смесевом и индивидуальном растворах было одинаковым. Значения наибольшей ньютоновской (“нулевой”) сдвиговой вязкости, полученные для смесевых растворов, были сопоставлены с данными для растворов линейного ПАН в ДМСО (рис. 7). Как видно из сопоставления кривых 1 и 2, добавление в раствор линейного полимера высокоразветвленного компонента увеличивает вязкость раствора. Если сравнивать двухкомпонент-

ные (линейный ПАН в ДМСО) и трехкомпонентные (линейный ПАН–высокоразветвленный ПАН в ДМСО) растворы одной концентрации от-

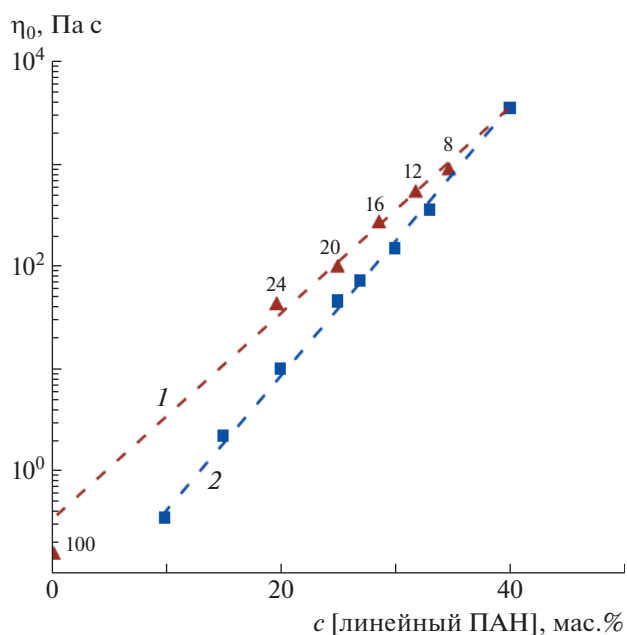


Рис. 7. Зависимость “нулевой” сдвиговой вязкости растворов от соотношения линейного и разветвленного полимеров при общей концентрации растворов 40 мас. % и доле высокоразветвленный ПАН : линейный ПАН = ПАН, указанной на графике (1) и концентрационная зависимость вязкости растворов линейного ПАН (2).

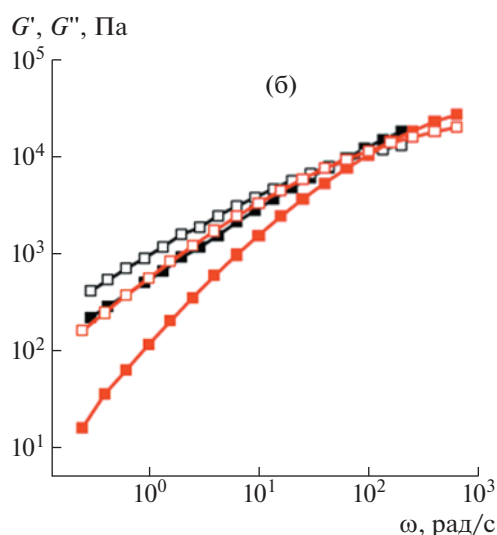
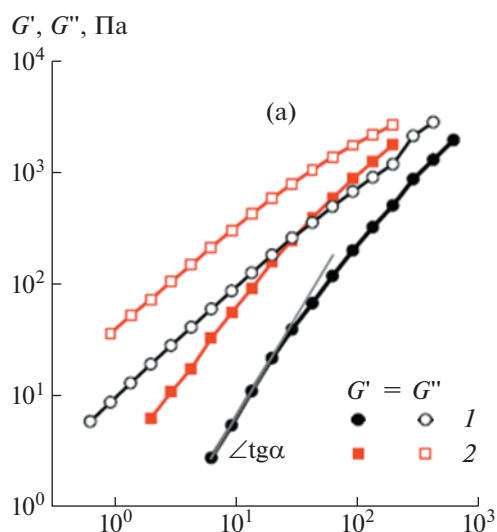


Рис. 8. Динамические характеристики для двухкомпонентных растворов линейный ПАН–ДМСО (1) и трехкомпонентных растворов линейный ПАН–высокоразветвленный ПАН–ДМСО (2) с концентрацией линейного ПАН 20 (а) и 35% (б).

носителю ДМСО, то прослеживается снижение вязкости по мере увеличения доли высококоразветвленного ПАН в растворе.

На рис. 8 представлены результаты сравнения частотных зависимостей G' и G'' для индивидуальных растворов линейного ПАН и растворов линейного ПАН с добавкой высококоразветвленного ПАН. Рассчитанные из графиков тангенсы углов наклона кривых ($\text{tg}\alpha$) G' и G'' в линейной области, соответствующей сегментальной подвижности полимерных цепей, приведены на диаграмме рис. 9. Видно, что угол наклона частотных зависимостей модуля потерь остается практически неизменным при изменении состава смесового раствора. При этом значения $\text{tg}\alpha$ сов-

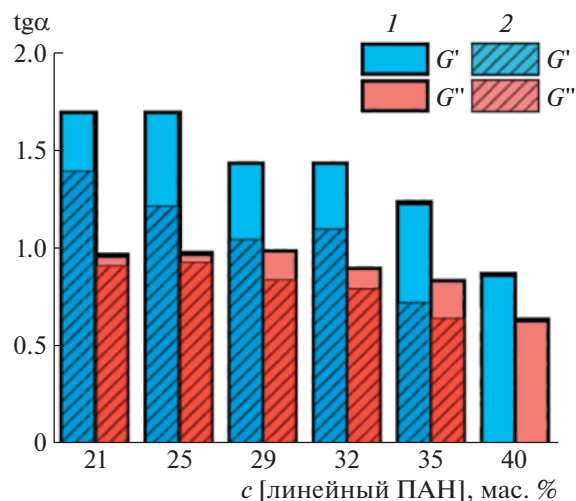


Рис. 9. Тангенсы угла наклона логарифмических частотных зависимостей модулей упругости и потерь для растворов линейный ПАН–ДМСО (1) и трехкомпонентных растворов линейный ПАН–высокоразветвленный ПАН–ДМСО (2).

падают для трехкомпонентных растворов и растворов линейный ПАН–ДМСО и близки к единице. Для модуля упругости наблюдаются существенные изменения в зависимости от состава раствора. Темп роста модуля с частотой смесовых растворов оказывается ниже, чем для растворов линейный ПАН–ДМСО, для которых уровень значений $\text{tg}\alpha$ находится в пределах от 1.0 до 1.5. Это значение существенно ниже теоретического, которое, согласно модели Максвелла, должно быть равно двум. Таким образом, присутствие в смеси разветвленного полимера влияет, прежде всего, на упругость раствора.

Для получения дополнительной информации о влиянии разветвленного полимера на поведение смесовых растворов линейный ПАН–высокоразветвленный ПАН–ДМСО частотные зависимости G' и G'' были построены в координатах Коула–Коула [33]. Как правило, зависимость $\log G' - \log G''$ позволяет оценить гомогенность и полидисперсность полимерных систем [34]. Для совместимых систем кривая $\log G' - \log G''$ не должна зависеть от изменения состава. Результаты сравнения смесовых растворов представлены на рис. 10. Практически для всех значений концентрации растворов линейный ПАН–ДМСО соблюдается единая зависимость. Для смесовых растворов линейный ПАН–высокоразветвленный ПАН–ДМСО наблюдаются отклонения от обобщенной кривой. Эти данные могут указывать на ограниченную совместимость линейного трехкомпонентного и разветвленного гомополимера, по крайней мере, в варианте микрофазового расслоения. В дальнейшем, есть смысл вернуться к этому вопросу.

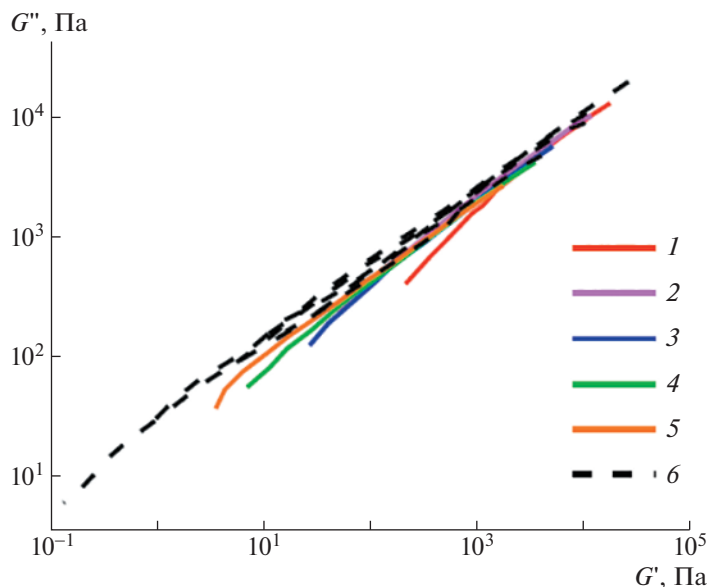


Рис. 10. Модули упругости и потерь в координатах Коула–Коула для смесевых растворов линейный ПАН–высокоразветвленный ПАН–ДМСО (1–5) и растворов линейный ПАН–ДМСО (6) (угол наклона 0.6). Доля линейного полимера относительно растворителя в смесевых растворах 35 (1), 32 (2), 29 (3), 25 (4) и 21% (5).

Релаксационные свойства

Изучение релаксационного поведения смесового раствора – еще один способ дать оценку влиянию разветвленного полимера на поведение смеси. Для полимерных систем время релаксации λ при динамическом сдвиге ω можно рассчитать с помощью следующего уравнения [35]:

$$\lambda = \frac{G'}{|\eta^*| \omega^2}, \quad (3)$$

где $|\eta^*|$ – комплексная динамическая вязкость, G' – модуль упругости.

Для каждого из растворов высокоразветвленный ПАН–линейный ПАН были рассчитаны времена релаксации как функция частоты. Полученные значения сопоставлены с данными для растворов линейного ПАН различной концентрации. Пары для сравнения подбирали таким образом, чтобы концентрация линейного ПАН относительно ДМСО в трехкомпонентных растворах (линейный ПАН–высокоразветвленный ПАН в ДМСО) и в двухкомпонентных растворах (линейный ПАН в ДМСО) было одинаковым. Для наглядности полученные данные были преобразованы следующим образом: рассчитано отношение разницы времен релаксации растворов линейный ПАН–ДМСО ($\lambda_{\text{л-ПАН}}$) и линейный ПАН–высокоразветвленный ПАН–ДМСО ($\lambda_{\text{см}}$) к $\lambda_{\text{л-ПАН}}$. Полученные зависимости представлены на рис. 11. По оси абсцисс отмечено содержание линейного полимера в растворе ДМСО, а также соотношение компонентов высокоразветвленный ПАН–линейный ПАН в смесевых растворах.

При снижении доли высокоразветвленного ПАН относительно общей доли полимера в трехкомпонентном растворе относительное время релаксации пропорционально снижается. Это может дополнительно указывать на ограниченную совместимость линейного и разветвленного ПАН и одновременно на более быстрый спад напряженного состояния при формировании волокон и пленок.

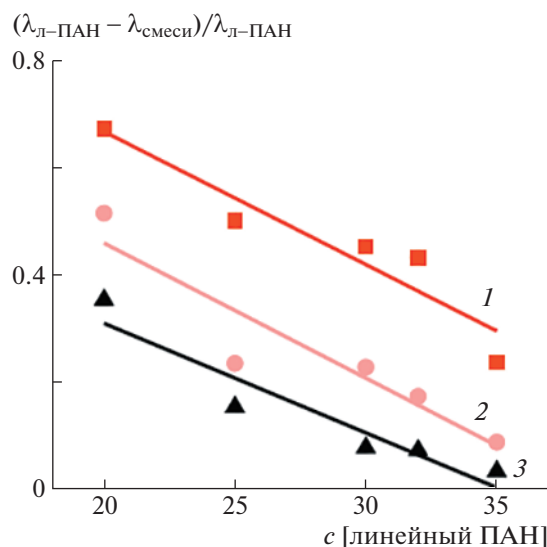


Рис. 11. Зависимость разницы времен релаксации смесевых растворов линейный ПАН–высокоразветвленный ПАН в ДМСО от концентрации линейного ПАН в ДМСО при частотах 4.1 (1), 41.0 (2) и 420.0 рад/с (3).

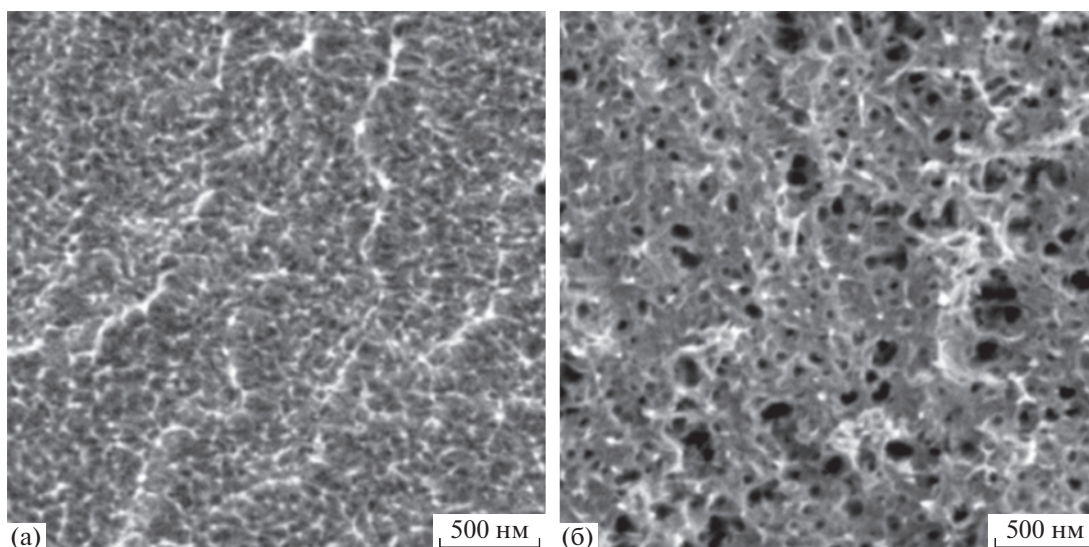


Рис. 12. РЭМ-микрофотографии поперечного скола пленок: а – линейный ПАН, б – линейный ПАН : высокоразветвленный ПАН = 1 : 1.

Морфология пленок

Микрофотографии поперечных сколов пленок, приготовленных из линейного ПАН и смеси линейного и разветвленного ПАН, продемонстрированы на рис. 12.

Видно, что пленка, отлитая из линейного полимера, имеет монолитную структуру с размерами пор менее 50 нм (рис. 12а). Морфология поперечного скола смеси пленки (рис. 12б) кардинально отличается, являя собой губчатую структуру с большим количеством пор, с широким разбросом по размеру – от нескольких нанометров до 150 нм.

Результаты хорошо коррелируют с данными работы [36]. Авторы работы исследовали пленки из линейных и разветвленных полиэфиров. Показано, что поперечный срез пленки из линейного полимера гладкий и однородный, в то время как для разветвленного полимера срез представляет собой разветвленную сеть из множества связанных ветвей, что существенно увеличивает свободный объем и делает возможным использование такого материала в качестве мембраны. Следует отметить, что подобная морфология срезов характерна и для высокоселективного полимера политриметилсилпропина, обладающего при этом рекордной проницаемостью [37].

Таким образом, можно сделать вывод, что транспортные свойства пленок должны быть различными, причем это касается как проницаемости, так и селективности. Предварительные данные по газоразделению подтверждают данное ожидание. Более детальное тестирование этих характеристик на различных бинарных смесях газов планируется провести в ближайшее время.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подробно исследованы реологические свойства бинарных смесей линейного и разветвленного ПАН, полученного анионной полимеризацией, в растворах ДМСО. Полимеры охарактеризованы с точки зрения их строения и термического поведения. Определены значения характеристической вязкости и второго вириального коэффициента линейного и разветвленного полимеров; показано, что последний в 2 раза выше для разветвленного ПАН. Вязкость растворов разветвленного полимера при равной концентрации на несколько порядков ниже, чем растворов линейного полимера, а увеличение доли разветвленного ПАН относительно линейного приводит к пропорциональному снижению вязкости смеси раствора. Добавление разветвленного ПАН в раствор линейного полимера во всем исследуемом диапазоне соотношений компонентов приводит к снижению модуля упругости при практически постоянном модуле потерь. Происходящее при этом повышение тангенса угла механических потерь позволяет надеяться на успешную переработку таких композитных растворов. Морфология пленок, полученных из растворов смесей, кардинально отличается от таковой, присущей линейному ПАН, прежде всего, более высокой пористостью. С одной стороны, это указывает на ограниченную совместимость линейного трехкомпонентного сополимера ПАН и разветвленного гомополимера ПАН, с другой – на необычные транспортные (мембранные) свойства композитных пленок.

Работа по синтезу полимера и исследованию термических свойств выполнена при финансовой

поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 18-03-00612 и 20-33-90139).

Реологические исследования выполнены в рамках госзадания Института нефтехимического синтеза РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

Морфологические исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллографии и фотоники” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Irzhak V.I.* // Polymer Science B. 2009. V. 51. № 4. P. 183.
2. *Voit B.I., Lederer A.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 11. P. 5924.
3. *Belgaonkar M.S., Kandasubramanian B.* // Eur. Polym. J. 2021. V. 147. P. 110301.
4. *Jeon I.-Y., Noh H.-J., Baek J.-B.* // Molecules. 2018. V. 23. № 3. P. 657.
5. *Sengupta S., Das T., Bandyopadhyay A.* // Hyperbranched Polymers for Biomedical Applications. Singapore: Springer, 2018.
6. *Zheng Y., Li S., Weng Z., Gao C.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. № 12. P. 4091.
7. *Schulze A., Went M., Prager A.* // Materials. 2016. V. 9. № 8. P. 706.
8. *Zhang X., Chen T.-H., Chen F.-F., Wu H., Yu Ch.-Y., Liu L.-F., Gao C.-J.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 618. P. 118455.
9. *Fang J., Kita H., Okamoto K.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 182. P. 245.
10. *Faiz A., Chandra S.S., Taewook R., Hohyoun J., Kyoung C., Hanmo Y., Sujin Y., Mahbur R.M., Whangi K.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2018. V. 43. № 10. P. 5374.
11. *Neelakandan S., Wang L., Zhang B., Ni J., Hu M., Gao C., Wong W.-Y., Wang L.* // Polym. Rev. 2021. V. 61. P. 1.
12. *Long J., Xu W., Xu S., Liu J., Wang Y., Luo H., Zhang Y., Li J., Chu L.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 628. P. 119259.
13. *Semenistaya T.V.* // Advanced Materials / Eds. by I. Parinov, Sh. Chang, V. Topolov. New York: Springer Proc. Phys., 2016. V. 175. P. 61.
14. *Chernikova E.V., Toms R.V., Gervald A.Y., Prokopov N.I.* // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 1. P. 17.
15. *Wu Q.-Y., Wan L.-Sh., Xu Z.-K.* // J. Membr. Sci. 2012. V. 409–410. P. 355.
16. *Tüfekci M., Durak S.G., Pir İ., Acar T.O., Demirkol G.T., Tüfekci N.* // Polymers. 2020. V. 12. № 10. P. 2378.
17. *Peebles L.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 21. P. 5603.
18. *Ulbricht J.* // Zeitschrift für Phys. Chem. 1962. V. 221O. № 1. P. 346.
19. *Hunyar A., Roth E.* // Faserforschung und Textiltechnik. 1957. V. 8. P. 179.
20. *Estrin Y.I., Tarasov A.E., Grishchuk A.A., Chernyak A.V., Badamshina E.R.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 108. P. 106064.
21. *Liu Q., Xiong M., Cao M., Chen Y.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 110. P. 494.
22. *Pitto V., Voit B.I., Loontjens T.J., Benthem R.A.* // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 17. P. 2346.
23. *Ju P., Liu Q., Zhang H., Chen R., Liu J., Yu J., Wang J.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 374. P. 1204.
24. *Tarasov A.E., Grishchuk A.A., Karpov S.V., Podval'naya Yu.V., Chernyak A.V., Garifullin N.O., Badamshina E.R.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 2. P. 82.
25. *Ono H., Hisatani K., Kamide K.* // Polym. J. 1993. V. 25. № 3. P. 245.
26. *Holtel D., Burgath A., Frey H.* // Acta Polym. 1997. V. 48. № 1–2. P. 30.
27. *Yamadera R., Murano M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1967. V. 5. № 5. P. 1059.
28. *Fu Z., Gui Y., Liu S., Wang Z., Liu B., Cao C., Zhang H.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 19. P. 40834.
29. *Huggins M.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1942. V. 64. № 11. P. 2716.
30. *Kraemer E.O.* // Ind. Eng. Chem. 1938. V. 30. P. 1200.
31. *Ioan S., Bercea M.* // Polym. Test. 2002. V. 21. № 2. P. 233.
32. *Tan L., Wan A., Pan D.* // Polym. Int. 2011. V. 60. № 7. P. 1047.
33. *Du W., Chen H., Xu H., Pan D., Pan N.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2009. V. 47. № 15. P. 1437.
34. *Ohta Y., Murase H., Sugiyama H., Yasuda H.* // Polym. Eng. Sci. 2000. V. 40. № 11. P. 2414.
35. *Cheraghi R., Bahrami S.H., Arami M., Enayati M.* // J. Polym. Res. 2016. V. 23. № 10. P. 207.
36. *Xie H., Wang D., Tao D., Wang L.* // J. Power Sourc. 2014. V. 262. P. 328.
37. *Skvortsov I.Y., Kalugina A.D., Litvinova E.G., Malkin A.Y., Khotimskiy V.S., Kulichikhin V.G.* // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. № 13. P. 48511.