

678.742 + 678.743

**СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ И СТУДНЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА,  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ПЕРХЛОРВИНИЛА**

***К. С. Ахмедов, И. Н. Шпилевская***

Большинство работ по исследованию процессов застудневания относится к природным полимерам в водных растворах, в то время как указанные процессы по отношению к синтетическим полимерам в органических жидкостях изучены мало [1—7].

В данной работе изучены физико-химические и структурно-механические свойства концентрированных растворов и студней синтетических полимеров в зависимости от давления, времени выдерживания, температуры и природы растворителя и пластификатора.

Объектами исследования являлись синтетические полимеры линейного строения: полиэтилен, поливинилхлорид, перхлорвинил, характеристическая вязкость и молекулярный вес которых приведены ниже:

Полимер . . . . .	Полиэтилен	Поливинилхлорид	Перхлорвинил
Содержание хлора, % . . . . .	—	56,2	62,7
Характеристическая вязкость, [η]	1,60	0,80	0,75
Молекулярный вес, M . . . . .	20 000	129 300	93 670

Вязкость растворов полимеров изучали в зависимости от давления, температуры, времени выдерживания и добавок пластификаторов: диметилфталата (ДМФ), диэтилфталата (ДЭФ), дигидрофталата (ДБФ), трикрезилфосфата (ТКФ). Давление поддерживали с помощью маностата от 5 до 130 см вод. ст. В качестве растворителей были использованы для полиэтилена — хлорбензол, толуол, ксиол; для поливинилхлорида — хлорбензол (ХБ), дихлорэтан (ДХЭ), циклогексанон; для перхлорвина — дихлорэтан, хлорбензол, толуол, ацетон.

Студни поливинилхлорида в хлорбензоле и дихлорэтане исследовали на приборе типа Шведова при температуре 20° по методу Ребиндера [1].

Кроме того, на коническом пластометре Ребиндера в этих же системах измеряли статическое предельное напряжение сдвига.

Влияние добавок пластификаторов на вязкость растворов, упруго-вязкие характеристики и предельное напряжение сдвига для студней изучали на примере поливинилхлорида в смесях дихлорэтан + пластификатор.

Степени ассоциированности характеризовали количественно отношением  $(Pt)_{\max}/(Pt)_{\min}$  [8], а также динамическим предельным напряжением сдвига, вычисленным из кривых  $1/t = f(P)$ .

Данные о динамическом напряжении сдвига для растворов полиэтилена и поливинилхлорида приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что у растворов полиэтилена аномальная вязкость начинает проявляться с 1,5%-ной концентрации в указанных растворителях, у растворов поливинилхлорида в дихлорэтане — с 2,5%-ной, а в хлорбензоле — с 1,5%-ной концентрации. У растворов перхлорвина, во всех изученных нами растворителях и концентрациях, аномальная вязкость отсутствует, что хорошо согласуется с данными Воларовича [9].

Таблица 1

Динамическое напряжение сдвига ( $\theta$ ,  $мг/см^2$ ) растворов

Растворитель	Концентрация, %								
	0,9	1,5	1,8	1,9	2,0	2,5	2,8	3,0	3,6

## Растворы полиэтилена

Хлорбензол	0	2,68	3,74	—	—	7,49	—	11,88	16,06
Толуол	0	1,07	—	2,14	—	4,28	—	6,43	—
Ксиол	0	2,14	—	—	4,28	—	6,43	8,57	—

Растворитель	Концентрация, %							
	1,0	1,5	1,75	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0

## Растворы поливинилхлорида

Дихлорэтан	0	0	0	0	1,07	3,21	4,28	5,36
Хлорбензол	0	1,07	1,61	3,21	5,36	9,64	—	—

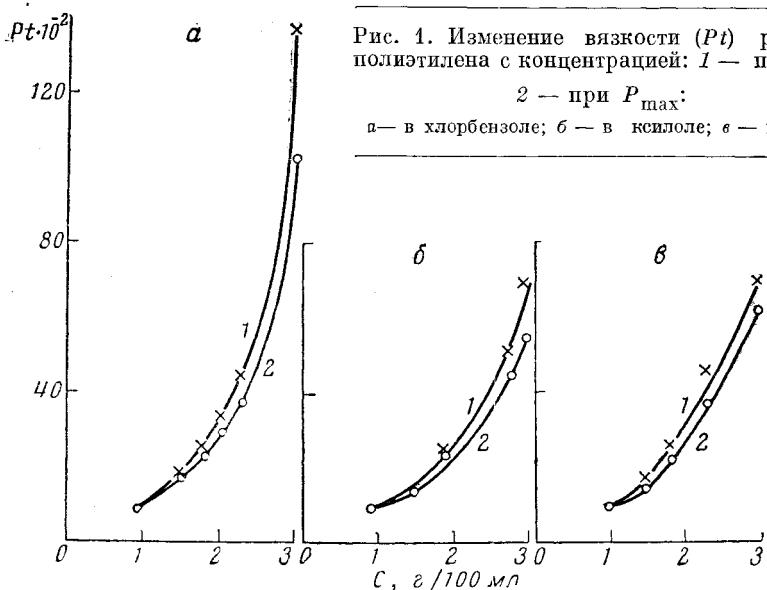


Таблица 2

Зависимость  $b/a$ ,  $a$  и  $b$  растворов поливинилхлорида в хлорбензоле от концентрации  
( $\tau=24$  часа,  $t=25^\circ$ )

Концентрация, %	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}}/\tau$	$K$	$b/a$	$a \cdot 10^7$	$b \cdot 10^7$
0,5	1,30	0,30	0,60	96,0	38,59	1,88	76,56
1,0	1,76	0,76	0,76	121,3	42,66	1,82	77,64
1,5	2,56	1,56	1,04	166,3	51,19	1,71	87,54
1,75	3,01	2,01	1,45	184,0	53,85	1,69	91,07
2,0	4,09	3,09	1,55	247,9	62,61	1,62	101,4
2,5	8,51	7,51	3,00	479,9	85,67	1,44	123,4
3,0	28,86	27,86	9,29	1486,0	154,0	1,19	183,2

Как видно из табл. 1, аномальная вязкость зависит от природы растворителей и концентрации растворов и растет тем больше, чем выше концентрация раствора, так как с увеличением концентрации растет степень ассоциации.

Нами из вискозиметрических измерений вычислена асимметрия ассоциатов  $b/a$  исследуемых полимеров по формуле Куна [10].

Ассоциаты, как это видно на примере поливинилхлорида в хлорбензоле, имеют вытянутую форму (табл. 2).

Увеличение  $b/a$  и  $b$  с повышением концентрации вызвано ростом ассоциатов и происходящим распрямлением макромолекул. С повышением давления происходит разрушение ассоциатов.

На рис. 1, 2 показано влияние концентрации растворов полэтилена и поливинилхлорида на вязкость ( $Pt$ ), измеренную при  $P_{\min}$  с неразрушенной и  $P_{\max}$  разрушенной структурой. Из рис. 1, 2 видно, что в области разбавленных растворов у полиэтилена при  $P_{\min}$  и  $P_{\max}$  при концентрации до 1,5%, в растворах поливинилхлорида в дихлорэтане до 2,5 и в хлорбензоле до 1,5% кривые почти сливаются, что свидетельствует об отсутствии заметного структурообразования. При дальнейшем увеличении концентрации полиэтилена и поливинилхлорида аномальная вязкость увеличивается более резко в хлорбензоле, чем в толуоле в случае полиэтилена и чем в дихлорэтане в случае поливинилхлорида. Кривые  $(Pt)_{\max}$  и  $(Pt)_{\min}$ , сливающиеся в области малых концентраций, существенно расходятся при больших концентрациях.

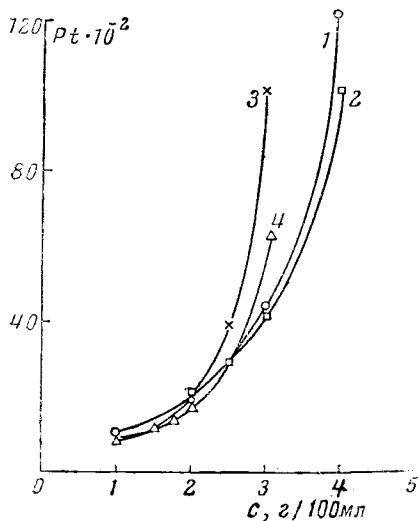


Рис. 2. Изменение вязкости ( $Pt$ ) растворов поливинилхлорида с концентрацией: в дихлорэтане: 1 — при  $P_{\min}$ , 2 — при  $P_{\max}$ ; в хлорбензоле: 3 — при  $P_{\min}$ ; 4 — при  $P_{\max}$ .

бавленных растворов относительная вязкость растворителях, а в области концентрированных, наоборот, вязкость в плохих растворителях будет больше, чем в хороших. Так, например, если сравнить относительную вязкость растворов поливинилхлорида и перхлорвинила в зависимости от концентрации в одном и том же растворителе, то легко наблюдать пересечение полученных кривых (рис. 3, а и б). Следовательно, активность растворителей к полимерам и их классификацию на хорошие и плохие можно также выявить в результате изучения вязкости растворов разных полимеров в одном и том же растворителе.

Во времени, как было показано ранее [8], наблюдается увеличение аномальной вязкости растворов поливинилхлорида в дихлорэтане и хлорбензоле. При этом обнаруживается больший подъем структурной ветви в хлорбензоле, чем в дихлорэтане.

Ассоциация в растворах полимеров в итоге может привести к образованию в системе пространственной сетки — к ее застудневанию. Для исследованного образца поливинилхлорида в дихлорэтане концентрация застудневания (при 18—20°) лежит в пределах 5%, а в хлорбензоле — 3%. Процессу застудневания способствует старение и понижение температуры.

Таблица 3

**Реологические свойства растворов и студней поливинилхлорида в смесях  
дихлорэтан + пластификаторы**

№ п. п.	Содержание пластифици- катора в раст- воряющей смеси, объем- ные %	3%-ные растворы		5%-ные студни				8%-ные студни	
		$\frac{(Pt)_{\max}}{(Pt)_{\min}}$	$E_1 \cdot 10^{-3}, \text{дин}/\text{см}^2$	$E_2 \cdot 10^{-3},$ $\text{дин}/\text{см}^2$	$\eta_1 \cdot 10^{-7},$ $\text{пазы}$	$\eta_2 \cdot 10^{-6},$ $\text{пазы}$	$P_m, \text{Г}/\text{см}^2$		
<b>Дихлорэтан</b>									
1	0	1,07	0,018	0,062	0,14	0,24	1,08		
<b>Дихлорэтан — трикрезилфосфат</b>									
2	10	1,23	—	—	—	—	1,17		
3	25	1,36	—	—	—	—	2,40		
4	50	Застуд.	—	—	—	—	3,00		
<b>Дихлорэтан — диметилфталат</b>									
5	10	1,12	0,015	0,14	0,17	0,31	1,29		
6	25	1,15	0,034	0,59	0,27	0,65	1,35		
7	50	1,25	0,29	6,34	2,10	10,61	1,83		
<b>Дихлорэтан — диэтилфталат</b>									
8	10	1,15	—	—	—	—	1,35		
9	25	1,17	—	—	—	—	1,68		
10	50	1,26	—	—	—	—	2,16		
<b>Дихлорэтан — дибутилфталат</b>									
11	10	1,20	0,035	0,20	0,28	0,61	1,47		
12	25	1,35	0,11	1,74	0,79	1,74	1,74		
13	50	Застуд.	0,34	9,65	3,48	17,55	2,22		

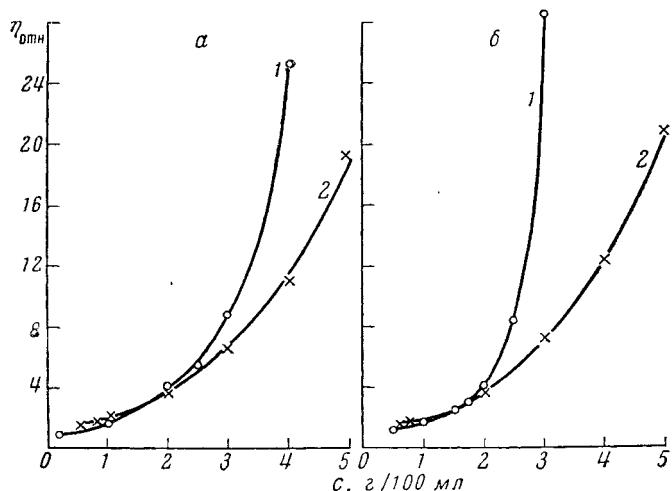


Рис. 3. Вязкость растворов поливинилхлорида (1) и перхлор-  
винила (2) в дихлорэтане (а) и в хлорбензоле (б)

Согласно существующим взглядам застудневание поливинилхлорида связано с упрочнением локальных межмолекулярных связей, главным образом, между активными полярными группами — CHCl —.

Дальнейшие исследования концентрационной зависимости структурно-механических свойств поливинилхлорида проводили на приборе с коаксиальными цилиндрами и коническом пластометре Ребиндера.

Упруго-вязкие характеристики ( $E_1$ ,  $E_2$ ,  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ) [12], и предельное напряжение сдвига ( $P_m$ ) возрастают с увеличением концентрации поливинилхлорида и во времени (рис. 4), что объясняется усилением межмолекулярного взаимодействия цепей поливинилхлорида. Однако у студней поливинилхлорида в хлорбензоле происходит более резкое возрастание всех реологических величин и предельного напряжения сдвига при меньших концентрациях, чем у студней в дихлорэтане.

Было изучено также влияние природы пластификаторов, введенных в раствор полимеров на характеристику вязкости растворов и на реологические свойства.

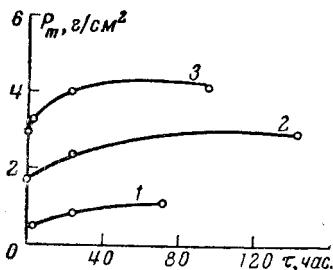


Рис. 4

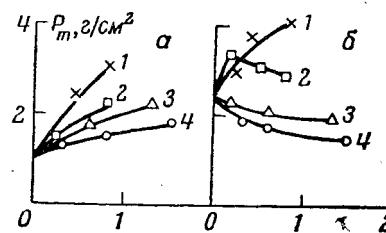


Рис. 5

Рис. 4. Изменение предельного напряжения сдвига поливинилхлорида в хлорбензоле во времени:  
1 — 5%; 2 — 8%; 3 — 10%

Рис. 5. Изменение предельного напряжения сдвига 8%-ных студней поливинилхлорида от молярной концентрации пластификатора в смесях:  
а — дихлорэтан  $\nrightarrow$  пластификаторы; б — хлорбензол  $\nrightarrow$  пластификаторы.  
1 — трикрезилфосфат; 2 — дибутилфталат; 3 — диэтилфталат; 4 — диметилфталат

В 1%-ных растворах поливинилхлорида в дихлорэтане и хлорбензоле в присутствии добавок пластификаторов не наблюдается аномальной вязкости  $(Pt)_{\max} / (Pt)_{\min} = 1$ , что связано с отсутствием межмолекулярных связей. В 2%-ных растворах межмолекулярные связи начинают проявляться, появляется аномальная вязкость, которая уже явно выражена в 3%-ных растворах поливинилхлорида в дихлорэтане и в 2,5%-ных — в хлорбензоле [13].

Добавки пластификаторов к дихлорэтану увеличивают аномальную вязкость 3%-ных растворов, упруго-вязкие характеристики 5%-ных студней и предельное напряжение сдвига 8%-ных студней поливинилхлорида с увеличением объемной концентрации пластификатора в ряду: ТКФ  $>$  ДБФ  $>$  ДЭФ  $>$  ДМФ (табл. 3).

В растворах и студнях поливинилхлорида в хлорбензоле действие пластификаторов происходит различно и зависит от их концентрации. Добавки дибутилфталата до 10% и трикрезилфосфата до 50% увеличивают аномальную вязкость 2,5%-ных растворов, упруго-вязкие характеристики 5%-ных и предельное напряжение сдвига 8%-ных студней поливинилхлорида с увеличением объемной концентрации пластификатора. В то же время добавки диметилфталата, диэтилфталата и дибутилфталата более 10% уменьшают аномальную вязкость растворов, упруго-вязкие характеристики и предельное напряжение сдвига студней поливинилхлорида с увеличением объемной доли пластификатора в силу простого разбавления системы (табл. 4).

Установленные нами изменения аномальной вязкости, упруго-вязких характеристик в зависимости от объемной и предельного напряжения сдвига от объемной и молярной концентрации пластификатора (рис. 5) указывают на влияние химической природы пластификатора на структурно-механические свойства растворов и студней поливинилхлорида.

Таблица 4

**Реологические свойства растворов и студней поливинилхлорида в смесях хлорбензол + пластификаторы**

№ п. п.	Содержание пластификатора в растворяющей смеси, объемные %	2,5%-ные растворы		5%-ные студни				8%-ные студни	
		$(Pt)_{\max}$	$(Pt)_{\min}$	$E_1 \cdot 10^{-3}$ , $\text{дин}/\text{см}^2$	$E_2 \cdot 10^{-3}$ , $\text{дин}/\text{см}^2$	$\eta_1 \cdot 10^{-2}$ , $\text{пазы}$	$\eta_2 \cdot 10^{-6}$ , $\text{пазы}$	$P_m, \text{Г/см}^2$	
<b>Хлорбензол</b>									
1	0	1,29	0,75	5,21	5,60	21,10	2,43		
<b>Хлорбензол — трикрезилфосфат</b>									
2	10	1,30	—	—	—	—	—	3,00	
3	25	1,31	—	—	—	—	—	3,82	
4	50	1,42	—	—	—	—	—	4,05	
<b>Хлорбензол — диметилфталат</b>									
5	10	1,12	0,25	2,64	3,56	12,00	1,89		
6	25	1,05	0,13	1,27	1,19	4,37	1,80		
7	50	1,08	0,073	0,90	0,80	2,74	1,62		
<b>Хлорбензол — диэтилфталат</b>									
8	10	1,23	—	—	—	—	—	2,30	
9	25	1,13	—	—	—	—	—	2,10	
10	50	1,08	—	—	—	—	—	2,00	
<b>Хлорбензол — дибутилфталат</b>									
11	10	1,33	0,78	9,84	8,86	30,40	3,41		
12	25	1,30	0,42	7,28	6,62	23,30	3,12		
13	50	1,10	0,22	3,23	2,96	4,53	3,03		

Серия опытов была проведена при различных температурах. Изучалось влияние температуры на вязкость растворов, упруго-вязкие характеристики и предельное напряжение сдвига студней поливинилхлорида. Температурный коэффициент аномальной вязкости больше в 3%-ных растворах поливинилхлорида в хлорбензole и смесях хлорбензол + пластификаторы, чем в дихлорэтане и смесях дихлорэтан + пластификаторы (табл. 5).

Значения всех деформационных характеристик ( $E_1, E_2$ ) и предельного напряжения сдвига ( $P_m$ ) уменьшаются с повышением температуры [14], причем значительно большее влияние оказывает температура на студни поливинилхлорида в дихлорэтане.

Таблица 5  
Изменение температурного коэффициента аномальной вязкости

Состав смеси в объемных %, ДХЭ + пластификаторы	$\frac{\alpha}{\Delta t} \cdot 100$	Состав смеси в объемных %, ХБ + пластификаторы	$\frac{\alpha}{\Delta t} \cdot 100$
100	0,3	100	0,5
90 + ДБФ10	0,7	90 + ДБФ10	1,9
75 + ДБФ25	0,8	75 + ДБФ25	1,2
90 + ТКФ10	1,0	90 + ТКФ10	1,9
75 + ТКФ25	1,0	75 + ТКФ25	1,9

\*  $\alpha = \Delta (Pt)_{\max}/\Delta (Pt)_{\min}$ ;  $\Delta t$  — интервал температуры, равный  $10^\circ$ .

### Выводы

1. Изучена аномальная вязкость растворов полиэтилена, поливинилхлорида и перхлорвинаила в зависимости от природы растворителей, концентрации, давления, а для растворов поливинилхлорида и от времени, добавок пластификаторов и температуры.

2. Выявлено, что в растворах полиэтилена в хлорбензole, толуоле, ксиоле наблюдаемая аномалия вязкости начинается примерно с 1,5%-ных

концентраций, в растворах поливинилхлорида в дихлорэтане с 3%-ных, в хлорбензоле с 2%-ных концентраций. С увеличением концентрации аномальная вязкость увеличивается тем больше, чем хуже растворитель.

3. Показано, что характер влияния пластификаторов на аномальную вязкость, реологические характеристики и предельное напряжение сдвига зависит от природы растворителя. В присутствии пластификаторов, уменьшающих растворяющую способность растворителя, аномальная вязкость, реологические характеристики и предельное напряжение сдвига увеличиваются и уменьшаются, если пластификаторы действуют как разбавители.

4. Установлено, что аномальная вязкость, деформационные характеристики ( $E_1$ ,  $E_2$ ,  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ) и предельное напряжение сдвига ( $P_m$ ) уменьшаются с повышением температуры более резко у поливинилхлорида в дихлорэтане, чем в хлорбензоле.

Ташкентский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
26 XII 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Колбаповская, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 12, 194, 1950.
2. Л. И. Иванова-Чумакова, Коллоидн. ж., 18, 429, 1956.
3. Д. Бишоф, Химия и химич. технология, № 6, 134, 1956.
4. С. А. Гликман, И. Н. Масленникова, Уч. зап. СГУ, 25, 177, 1951.
5. С. А. Гликман, Н. Я. Владыкина, Уч. Зап. СГУ, 30, 78, 1952.
6. И. И. Зубов, З. И. Журкина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 16, 345, 1954.
7. К. С. Ахмедов, Докторская диссертация, Ташкент, 1958.
8. К. С. Ахмедов, И. Н. Шпилевская, Узб. хим. ж., № 3, 51, 1958.
9. М. П. Воларович, Л. Я. Гинзбург, К. Ф. Гусев, Труды III Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 156.
10. W. Kahn, Kolloid-Z., 62, 269, 1933.
11. К. С. Ахмедов, И. Н. Шпилевская, Узб. хим. ж., № 2, 19, 1960.
12. И. Н. Шпилевская, К. С. Ахмедов, Узб. хим. ж., № 3, 29, 1964.
13. И. Н. Шпилевская, К. С. Ахмедов, Докл. АН УзССР, № 8, 21, 1958.
14. К. С. Ахмедов, И. Н. Шпилевская, Узб. хим. ж., № 4, 43, 1961.

---

#### STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CONCENTRATED SOLUTIONS AND GELS OF POLYETHYLENE, POLYVINYLCHLORIDE AND POLYCHLOROVINYL

*K. S. Akhmedov, I. N. Shpilevskaya*

#### S u m m a r y

The anomalous viscosity of polyethylene, polyvinylchloride and polychlorovinyl solutions, depending upon the nature of the solvents, concentrations, pressures and, for the polyvinylchloride solutions, the time, plasticizer addition and temperature has been investigated. Polyethylene solutions in chlorobenzene, toluene, and xylene exhibit anomalous viscosity, beginning with about a 1.5% concentration; with polyvinylchloride in dichloroethane the beginning concentration is 3% and in chlorobenzene, about 2%. The anomalous viscosity increases with increase in concentration, the more, the poorer the solvent. The effect of plasticizers on the anomalous viscosity, the rheological characteristics and the yield values have been shown to depend upon the nature of the solvent. They increase in the presence of plasticizers lowering the dissolving capacity of the solvent, and diminish if the plasticizers act as dilution agents. It has been established that the anomalous viscosity, the strain characteristics and the yield value decrease with temperature more abruptly with polyvinylchloride in dichloroethane than in chlorobenzene.