

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

## СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 4

УДК 678.745:678.01:53

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И СОСТАВА ОСАДИТЕЛЯ  
НА СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА*М. П. Зверев, А. Н. Бараш, Л. П. Никонорова,  
Л. В. Иванова, Н. И. Зубов*

Измерение свойств волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) при формировании их в водные осадительные ванны, содержащие различное количество осадителя, обычно связывают со скоростью диффузии растворителя в среду осадителя [1]. Однако авторы не учитывают изменение конформации макромолекул, которое зависит от природы растворителя, как это было показано в работах [2, 3] при изучении свойств разбавленных и концентрированных растворов дивинилстирольного, дивинилнитрильного каучуков и других полимеров. Можно ожидать, что на изменение конформации макромолекул, а следовательно, и на свойства волокна из ПАН будет оказывать влияние не только природа растворителя, но и состав осадителя. Выяснению этих вопросов посвящена настоящая работа.

## Экспериментальная часть

Исследование свойств разбавленных растворов проводили методом светорассеяния на фото-гонио-диффузометре фирмы SOFICA. Вязкость концентрированных и разбавленных растворов измеряли на рео-вискозиметре Гепплера, принцип действия которого основан на измерении скорости пропадывания шарика, прикрепленного к штоку, вдоль стенок пробирки с исследуемым раствором. Прибор позволяет определить зависимость эффективной вязкости от давления, при котором жидкость вытекает через эксцентрический колышевой зазор.

Формование волокна осуществляли из 12,2%-ных растворов ПАН в диметилформамиде (ДМФ) и диметилсульфокисиде (ДМСО) на лабораторном стенде по мокрому методу. Волокно получали также из эквивязких растворов ПАН в указанных растворителях. По выходе из фильтры волокно поступало в осадительную ванну, состав которой изменялся путем добавления к осадителю (воде) от 0 до 60% растворителя. После осаждения волокно вытягивали в воде при 90° на 15 и 100% на приборе, который позволяет

Таблица 1

Данные по светорассеянию растворов ПАН в ДМФ и ДМСО

Раствори-тель	$\frac{c}{I_p} \cdot 10^4$	$(\frac{\partial n}{\partial c})^2 \cdot 10^3$	$P_I \cdot 10^{-3}$	$P_D$	$I_6$	$\bar{M}_w \cdot 10^3$	$\bar{B} \cdot 10^3$ , $cm^3/e^2$	$\bar{r}_z, \text{ \AA}$
ДМФ	0,33	3,84	Величина отрица- тельная	31,5	2	700	Величина отрица- тельная	4225,4
ДМСО	0,10	6,92	0,46	33,0	20	143	1,61	4350,0

измерять напряжение, возникающее в нити при его вытяжке [4]. Скорость вытяжки составляла 0,31 м / мин. После осадительной ванны определяли содержание растворителя в волокне путем экстракции в кипящей воде в течение 6 час., с последующим анализом. Установлено, что содержание растворителя в волокне примерно соответствует концентрации растворителя

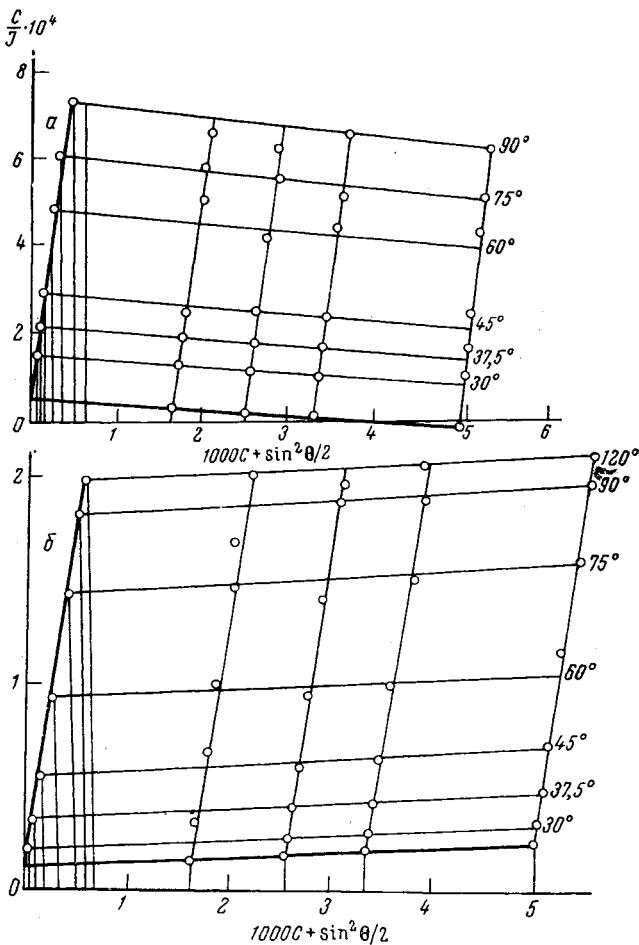


Рис. 1. Диаграмма Цимма для растворов ПАН в ДМФ (а) и ДМСО (б)

в осадительной ванне; время пребывания нити в среде осадителя составляло 1 мин. Температуру растворения волокна, сформованного из растворов ПАН в ДМФ и ДМСО при осаждении полимера осадителями различного состава определяли на адиабатическом калориметре системы Скуратова [5]. Образцы для определения тепловых эффектов готовили следующим образом: волокно после осадительной ванны принимали на жесткую паковку, затем отмывали от растворителя в воде при 90° и в напряженном состоянии высушивали при 60° до постоянного веса.

#### Результаты опытов и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные по светорассеянию растворов ПАН в ДМФ и ДМСО при 25°.

Средневесовой молекулярный вес ( $\bar{M}_w$ ) определяли по методу Цимма [6] (рис. 1) и рассчитывали по формуле:

$$\frac{1}{\bar{M}_w} = \frac{2\pi n^2 (\partial n / \partial c)^2}{\lambda_0^4 N R_b} \cdot \frac{c}{I_p} I_{6_2} \quad (1)$$

где  $n$  — показатель преломления бензола (1,5);  $\lambda_0$  — длина волны света (5460 Å);  $R_b$  — константа, характеризующая мутность бензола ( $16,4 \cdot 10^{-6}$ );  $N$  — число Авогадро;  $I_b$  — интенсивность рассеяния бензола (эталона сравнения) в условных единицах;  $\partial n / \partial c$  — инкремент преломления;  $C/I_p$  — экстраполяционное значение отношения концентрации  $c$  к избыточной интенсивности рассеяния (в условных единицах) при  $\theta = 0$  и  $c = 0$ .

Второй вириальный коэффициент ( $B$ ) определяли:

$$B = P_I / 2\bar{M}_w, \quad (2)$$

где  $P_I$  — тангенс угла наклона экстраполяционной линии (диаграмма Цимма — рис. 1), выражющей зависимость светорассеяния от концентрации раствора при  $\theta = 0$ .

Среднеквадратичное расстояние между концами макромолекул:

$$\bar{r}_z = 0,137\lambda_0\sqrt{P_D}, \quad (3)$$

где  $P_D$  — тангенс угла наклона экстраполяционной линии (диаграмма Цимма — рис. 1), выражющей зависимость светорассеяния от угла наблюдения при  $c = 0$ .

Из данных табл. 1 видно, что средневесовой молекулярный вес ( $\bar{M}_w$ ) полимера в ДМФ примерно в пять раз выше, чем в ДМСО. Это, по-видимому, связано с тем, что в ДМФ образуются ассоциаты, состоящие из 4—5 макромолекул ПАН. Однако среднеквадратичное расстояние ( $\bar{r}_z$ ) в ДМФ меньше, чем в ДМСО, хотя величина  $\bar{r}_z$  в ДМФ характеризует размер ассоциата, а не расстояние между концами макромолекул, как в растворе ДМСО. Данные по определению  $\bar{M}_w$  и  $\bar{r}_z$ , а также значение второго вириального коэффициента ( $B$ ), который дает представление о характере взаимодействия растворителя с полимером, указывают на то, что ДМФ является «плохим» растворителем по отношению к ПАН. Действительно, значение  $B$  для раствора ПАН в ДМФ находится в отрицательной области.

Изучение растворов методом светорассеяния дает представление о свойствах отдельных макромолекул или их ассоциатов.

Для выяснения свойств концентрированных растворов изучали зависимость вязкости от концентрации ПАН в указанных растворителях при 25 и 50°.

Зависимость логарифма вязкости от содержания полимера в растворе показана на рис. 2, из которого видно, что в исследуемом интервале концентраций более высокие значения вязкости имеют растворы ПАН в ДМСО как при 25, так и при 50°. Это указывает на то, что конформация цепей, образовавшаяся в разбавленных растворах, сохраняется и при увеличении концентрации полимера в растворе до 12 %. На основании ранее полученных данных по пластификации полимеров [2, 3] можно ожидать, что структуры, образовавшиеся в концентрированных растворах, сохраняются в полимере после его осаждения и будут оказывать влияние на свойства полученного волокна. На рис. 3 показана зависимость напряжения ( $\sigma_0$ ), возникающего в волокне при его вытягивании, от содержания в нем растворителя, которое примерно соответствует составу осадительной ванны. Из данных рис. 3,

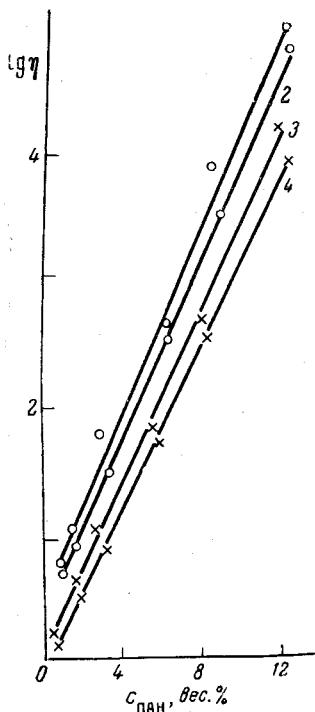


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости от концентрации (спан, ПАН в ДМФ при 50° (1) и 25° (2) и ДМСО при 50° (3) и 25° (4))

*a, б* видно, что  $\sigma_0$  снижается, примерно, до концентрации растворителя 12—15 мол. % (20—25 вес. %), а затем остается практически постоянным. Напряжение в волокне, полученном из растворов ДМСО, выше по сравнению с напряжением в волокне, сформованном из растворов ПАН в ДМФ как для эквивалентных, так и для эквивязких растворов полимера. Эти данные позволяют предположить, что образовавшаяся в растворах

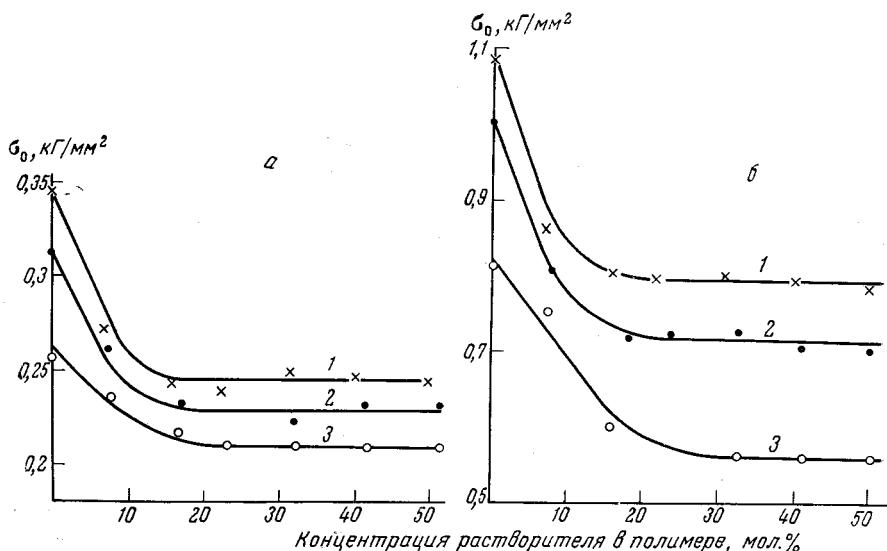


Рис. 3. Зависимость напряжения ( $\sigma$ ), возникающего в волокне при его деформации на 15% (a) и 100% (б), от мольной концентрации в нем растворителя. Волокно сформовано: 1 — из 12,2%-ных растворов ПАН в ДМСО; 2 — из 13,3%-ных растворов ПАН в ДМФ; 3 — из 12,2%-ных растворов ПАН в ДМФ

структура ПАН сохраняется после его осаждения при всех составах осадителя. Снижение  $\sigma_0$  при невысоких концентрациях растворителя в осадителе связано с пластифицирующим эффектом растворителя, находящегося в полимере. Однако становится непонятной причина постоянства напряжения в волокне при увеличении содержания растворителя в осадителе от 20 до 60 вес. %. Как уже указывалось, повышение содержания растворителя в осадительной ванне приводит к увеличению концентрации растворителя в полимере, который должен оказывать пластифицирующее действие на ПАН. Можно предположить, что при содержании растворителя в осадительной ванне выше 20 вес. % на свойства волокна в большей степени оказывает влияние изменение структуры полимера в процессе осаждения, чем пластифицирующий эффект растворителей. Подтверждением этого предположения являются данные по теплотам растворения волокна, сформованного в различные осадительные ванны и затем высушенного в напряженном состоянии (см. табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что теплота растворения полимера зависит от состава осадителя. С увеличением содержания растворителя в осадительной ванне тепловой эффект растворения уменьшается. Это связано с образованием большего числа связей между звеньями полимерных цепей. Результаты опытов по теплотам растворения волокон ПАН, сформованных в различные по составу осадительные ванны, согласуются с данными, полученными ранее по теплотам осаждения разбавленных растворов ПАН [3]. О влиянии природы растворителя на структуру полимера дает представление сопоставление результатов по теплотам растворения образцов 1 и 7, 4 и 8 (табл. 2). Из этих данных видно, что волокно, сформованное из ДМСО раствора (образец 8), имеет меньшее значение теплоты растворения по сравнению с волокном, сформованным из раствора в ДМФ (образец 1).

Аналогичная зависимость наблюдается по теплотам растворения образцов 4 и 8 в ДМСО. Такое различие в теплотах растворения волокон ПАН, сформованных из растворов ДМФ и ДМСО, связано с образованием большего числа связей в образцах, полученных из растворов ПАН и ДМСО, и интегральный тепловой эффект растворения в этом случае определяется:

$$Q = -\varepsilon_{1,1} - \varepsilon_{2,2} + 2\varepsilon_{1,2} - \varepsilon_{2,2}' \quad (4)$$

где  $\varepsilon_{1,1}$ ,  $\varepsilon_{2,2}$ ,  $\varepsilon_{1,2}$  — энергия взаимодействия молекул растворителя, молекул полимера и молекул растворителя с молекулами полимера;  $\varepsilon_{2,2}'$  — энергия связей между молекулами полимера, которая зависит от природы растворителя и состава осадителя.

### Таблица 2

**Зависимость теплот растворения 12%-ного раствора волокна ПАН от условий его формования**

Образец, №	Растворители	Состав осадителя, вес. %			Тепловой эффект растворения, ккал/г	
		ДМФ	ДМСО	вода	ДМФ	ДМСО
1	ДМФ	—	—	100	9,67	—
2	ДМФ	30	—	70	9,70	—
3	ДМФ	60	—	40	7,25	—
4	ДМСО	—	—	100	—	17,20
5	ДМСО	—	50	50	—	16,50
6	ДМСО	—	60	40	—	15,57
7	ДМСО	—	—	100	8,8	—
8	ДМФ	—	—	100	—	18,30

Таким образом, из приведенных в настоящей работе экспериментальных данных, можно сделать вывод, что изменение свойств ПАН в зависимости от природы растворителя и состава осадителя связано с изменением структуры полимера, которая определяется конформацией макромолекул в растворах.

### Выводы

Изменение свойств полиакрилонитрила в зависимости от природы растворителя и состава осадителя связано с изменением структуры полимера, которая определяется конформацией макромолекул в растворах.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна  
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
14 III 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Хирому, К. Акипори, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **67**, 1285, 1964; V. Grobe, K. Meuer, Faserforsch. und Textiltechn., **10**, 214, 1959; **14**, 91, 1963.
2. М. П. Зверев, С. П. Ручинский, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, **149**, 128, 1963; М. П. Зверев, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., **22**, 756, 1960.
3. М. П. Зверев, А. Н. Бараш, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., **6**, 1012, 1964.
4. М. П. Зверев, Б. П. Зверев, С. В. Михайлов, М. К. Шеметов, Авт. свид. СССР, 157826, 1962; Бюлл. изобретений, 1963, № 19.
5. М. С. Скуратов, В. П. Колосов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, Изд. МГУ, 1964, стр. 265.
6. P. Debue, J. Phys. and Coll. Chem., **51**, 18, 1947; B. Limm, J. Chem. Phys., **46**, 1099, 1948.

### EFFECT OF SOLVENT NATURE AND PRECIPITANT COMPOSITION ON POLYACRYLONITRILE BEHAVIOUR

*M. P. Zverev, A. N. Barash, L. P. Nikonorova,  
L. V. Ivanova, P. I. Zubov*

### Summary

The data on polyacrylonitrile fibers behaviour in dependence on the solvent nature and precipitant composition are given. The changes of the behaviour are related to the changes of the polymer structure determined by the macromolecules conformation in the solution.