

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1970

УДК 541.64:539.218

## О ПАРЦИАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

*А. Н. Завьялов, Ю. В. Глазковский, З. А. Завьялова*

Известно [1—5], что растворы высокомолекулярных соединений в широкой области значений концентрации и температур не являются молекулярно-дисперсными системами, а состоят из ассоциатов макромолекул. Наличие в растворах полимеров надмолекулярных структур сказывается на процессе формования и свойствах получаемых волокон и пленок. В литературе отсутствуют данные по количественной оценке степени упорядоченности макромолекул в растворах. По нашему мнению, одним из основных параметров полимерного раствора, характеризующих упорядоченность структуры, может быть парциальная плотность полимера в растворе, обратной величиной которой — парциальным удельным объемом — пользуются при определении молекулярного веса полимеров методом скоростной седиментации [6].

Цель данной работы — получение количественных данных по парциальной плотности некоторых карбоцепных полимеров в растворе, изучение зависимости этого параметра от условий растворения и природы растворителя, а также исследование влияния парциальной плотности полимера в растворе на упорядоченность структуры полимера в конденсированном состоянии после осаждения из раствора различными осадителями.

## Объекты и методика исследования

В качестве объектов для исследования были взяты образцы промышленных полимерных веществ: полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), поливинилхлорид (ПВХ), полиакрилонитрил (ПАН) и поливиниловый спирт (ПВС). Характеристика образцов полимеров дана в табл. 1.

Таблица 1  
Характеристика исходных полимеров

Полимер	Молекулярный вес, $\bar{M}_v$	Плотность при 20°, $\text{г}/\text{см}^3$	Параметр растворимости $\delta$ , $(\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$
ПС	186 300	1,054	9,1
ПММА	929 000	1,235	9,6
ПВХ	58 400	1,421	9,8
ПАН	30 000	1,201	14,5
ПВС	38 000	1,325	15,9

эмпирическому уравнению Гильдебрандта [7], связывающему поверхностное натяжение и мольный объем, или с имеющимися литературными данными.

Параметр растворимости бинарных смесей рассчитывали по уравнению

$$\delta_{cm} = \frac{x_1 V_1 \delta_1 + x_2 V_2 \delta_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2},$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — мольные доли первого и второго компонентов;  $V_1$  и  $V_2$  — мольный объем первого и второго компонентов;  $\delta_1$  и  $\delta_2$  — параметр растворимости первого и второго компонентов.

Парциальную плотность полимера в растворе определяли пикнометрическим методом. Для этой цели использовали пикнометры емкостью 25 мл, имеющие на суженной части шесть кольцевых меток.

Для растворения полимеров было использовано 18 индивидуальных и 20 смешанных растворителей, имеющих различные значения плотности энергии когезии от 75 до 680  $\text{кал}/\text{см}^3$  (табл. 2). Параметр растворимости  $\delta$  индивидуальных растворителей рассчитывали, исходя из теплоты испарения и мольного объема вещества. Для проверки вычисленных значений их сравнивали с данными, полученными расчетом по

**Таблица 2**  
**Использованные растворители и их свойства**

Растворитель	Плотность при 20°, $\text{г}/\text{см}^3$	$\delta$ , $(\text{кал}/\text{см}^2)^{1/2}$	Растворимый полимер
Четыреххлористый углерод	1,5966	8,58	ПС
Толуол	0,8677	8,91	ПС, ПММА
o-Ксиол	0,8819	9,00	ПС
Метилэтилкетон	0,8061	9,04	ПММА
Бензол	0,8800	9,15	ПС
Циклогексанон	0,9477	9,20	ПВХ
Хлороформ	1,4892	9,24	ПС
Тетрагидрофuran	0,8916	9,30	ПВХ
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	1,5998	9,40	ПВХ
Хлорбензол	1,1060	9,51	ПС, ПВХ
Ацетон	0,7921	9,70	ПММА
Диоксан	1,0343	9,75	ПС, ПВХ
1,2-Дихлорэтан	1,2502	9,91	ПС, ПВХ, ПММА
o-Дихлорбензол	1,3076	10,00	ПС
Эпихлоргидрин	1,1820	10,30	ПС, ПВХ, ПММА
Диметилформамид (68%) + + бензол (32%)	0,9360	11,10	ПС, ПВХ, ПММА
Диметилформамид	0,9501	12,10	ПС, ПВХ, ПАН, ПММА
Диметилформамид (95,7%) + + NaSCN (4,3%)	0,9711	12,20	ПАН
Диметилформамид (98%) + + вода (2%)	0,9547	12,30	ПАН
Диметилформамид (96%) + + вода (4%)	0,9585	12,50	ПАН
Диметилформамид (94%) + + вода (6%)	0,9620	12,70	ПАН
Диметилформамид (50%) + + диметилсульфоксид (50%)	1,0174	12,80	ПАН, ПВС
Диметилформамид (95,7%) + + LiCl (4,3%)	0,9780	12,90	ПАН
Диметилсульфоксид	1,1024	13,60	ПВХ, ПАН
Диметилформамид (90%) + + LiCl (10%)	1,0191	14,10	ПВС, ПММА
Диметилформамид (85%) + + LiCl (15%)	1,0509	15,20	ПАН, ПВС
Диметилформамид (80%) + + LiCl (20%)	1,0686	16,30	ПАН
51%-ный водный раствор NaSCN	1,3019	19,50	ПАН, ПВС
32%-ный водный раствор NaSCN	1,1732	20,80	ПВС
27%-ный водный раствор NaSCN	1,1562	21,20	ПВС
Вода	1,0000	22,40	ПВС
20%-ный водный раствор $\text{SnCl}_2$	1,1576	22,80	ПВС
15%-ный водный раствор KJ	1,1192	22,90	ПВС
4%-ный водный раствор LiCl	1,0224	23,00	ПВС
8%-ный водный раствор LiCl	1,0429	23,70	ПВС
38%-ный водный раствор $\text{ZnCl}_2$	1,4552	24,10	ПВС
16%-ный водный раствор LiCl	1,0913	25,00	ПВС
60%-ный водный раствор $\text{ZnCl}_2$	1,7891	26,10	ПАН

Навеску полимера не менее 0,5 г растворяли при заданной температуре, раствор перемешивали путем переворачивания пикнометра и выдерживали при температуре растворения 1 час. Затем пикнометр с раствором охлаждали водой до комнатной температуры, взвешивали, термостатировали при 20°, отбирали раствор до метки и взвешивали. Парциальную плотность полимера в растворе рассчитывали по уравнению

$$\rho = \frac{\frac{P_2}{P_1} \cdot d}{Q + a \cdot \frac{P_2}{P_1} - P_2}, \quad \rho \text{ в } \text{г}/\text{см}^3,$$

где  $a$  — навеска полимера;  $P_1$  — первоначальный вес раствора;  $P_2$  — вес раствора после термостатирования и отбора до метки;  $Q$  — вес растворителя в том же объеме;  $d$  — плотность растворителя при  $20^\circ$ .

Определение парциальной плотности полимера в растворе производили с использованием не менее трех меток и рассчитывали среднее значение. Точность определения составляла 0,2%.

Растворы ПВХ в циклогексаноне (ЦГН), тетрагидрофуране (ТГФ), диметилформамиде (ДМФ) после спределения парциальной плотности полимера в растворе исследовали с помощью ИК-спектроскопии с целью получения дополнительной информации о влиянии условий растворения на структуру полимера в растворе. В качестве характеристики упорядоченности структуры ПВХ в растворах использовали отношение оптических плотностей полос  $615$  к  $693 \text{ см}^{-1}$ , которое, как установлено в работе [8], связано линейной зависимостью с плотностью полимера. ИК-спектры регистрировались на спектрометре UR-10 с призмой КBr в области  $500$ — $800 \text{ см}^{-1}$  в кювете толщиной  $0,11 \text{ мм}$  с окошками из бромистого калия.

С целью выяснения влияния растворителя и осадителя на структуру полимера в конденсированном состоянии проводили осаждение ПВХ и ПАН из некоторых растворителей в ряд осадителей с плотностью энергии когезии от  $57$  до  $625 \text{ кал/см}^3$ . Плотность твердого полимера после осаждения, промывки и сушки определяли пикнотическим методом с применением ультразвукового поля [9].

### Результаты и их обсуждение

**Влияние условий растворения и природы растворителя на парциальную плотность полимера в растворе.** Принято считать [10, 11], что с повышением концентрации полимера в растворе растет количество и величина

Таблица 3

Влияние условий растворения на парциальную плотность полимера в растворе

Полимер	Растворитель	Условия растворения (температура, продолжительность и др.)	Концентрация, %	$\rho, \text{ г/см}^3$
ПВС	Вода	70°, 1 час	0,79	1,318
		70°, 1 час	1,92	1,326
		70°, 1 час	2,83	1,324
		70°, 1 час	3,97	1,326
		70°, 1 час	5,91	1,326
		70°, 1 час, воздействие ультразвука с частотой $1 \text{ Мгц}$	5,90	1,325
		100°, 1 час	5,80	1,311
		100°, 1 час	7,57	1,315
		100°, 1 час	9,58	1,312
		100°, 6 час	2,83	1,298
		100°, 28 час.	2,76	1,298
ПВХ	Циклогексанон	100°, 1 час	2,89	1,475
		100°, 1 час	4,26	1,439
		100°, 1 час	6,13	1,475
		70°, 2 часа	2,89	1,479
		70°, 8 час.	2,89	1,477
		130°, 1 час	2,89	1,475
ПВХ	Тетрагидрофуран	50°, 1 час	2,20	1,472
		50°, 1 час	4,32	1,479
		50°, 1 час	8,46	1,476
ПВХ	Диметилформамид	100°, 1 час	4,22	1,419
		100°, 1 час	8,24	1,419
		100°, 5 час	6,14	1,420
		90°, 1 час	5,75	1,427
		90°, 1 час, интенсивное перемешивание	5,75	1,427
		130°, 1 час	4,22	1,422
ПАН	Диметилформамид	70°, 1 час	4,12	1,229
		100°, 1 час	4,12	1,229
		100°, 1 час	8,43	1,223
		100°, 1 час	10,38	1,223
		100°, 4 часа	8,38	1,219
ПС	Ксиол	70°, 2 часа	3,19	1,094
		70°, 10 час.	3,20	1,098
		70°, 27 час.	3,20	1,095

ассоциатов, что, по-видимому, должно сказаться на среднестатистической плотности упаковки макромолекул в растворе. Однако, как показали наши исследования, парциальная плотность полимера в растворе в интервале концентраций 0,5—10% не зависит от концентрации (табл. 3). Из данных таблицы видно также, что даже в разбавленных растворах наблюдается высокая степень упорядоченности макромолекул, превышающая в некоторых растворителях степень упорядоченности структуры исходного полимера в блоке. По-видимому, с ростом концентрации полимера в растворе изменяется размер ассоциатов, а средняя плотность упаковки макромолекул в ассоциате при прочих равных условиях остается постоянной.

Не оказывают существенного влияния на парциальную плотность полимера в растворе при 20° условия растворения: температура, продолжительность, интенсивность перемешивания и воздействие ультразвукового поля (табл. 3).

Независимость парциальной плотности полимера в растворе от концентрации подтверждает также исследование растворов ПВХ в циклогексаноне, тетрагидрофуране и диметилформамиде с помощью ИК-спектроскопии. Характерной особенностью приведенных на рис. 1 ИК-спектров является то, что в спектре раствора ПВХ наблюдается четкая интенсивная полоса  $615 \text{ см}^{-1}$ , имеющая более низкую интенсивность в спектрах таблетки и пленки. Кроме того, в спектре раствора и таблетки отсутствует поглощение при  $605$  и  $635$ — $640 \text{ см}^{-1}$ , но оно имеет место в спектре пленок. Все наблюдаемые полосы поглощения в спектре ПВХ в области  $500$ — $800 \text{ см}^{-1}$  приписывают валентным колебаниям С—Cl, причем эти полосы оказываются чувствительными к конформационной структуре макромолекул ПВХ [12—15]. Так, полосы  $605$  и  $640 \text{ см}^{-1}$  отнесены к кристаллическим полосам, которые соответствуют длинным синдиотактическим участкам макромолекул в плоской транс-конформации, а полоса  $615 \text{ см}^{-1}$  соответствует синдиотактическим последовательностям в транс-форме. На основании этого можно утверждать, что при растворении ПВХ (в любом из рассмотренных растворителей) происходит уменьшение доли длинных синдиотактических участков макромолекул с

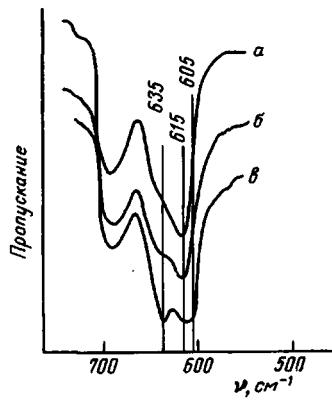


Рис. 1. ИК-спектры ПВХ:  
а — в растворе ЦГН, б — таблетка  
с КВг, в — пленка, полученная ис-  
парением растворителя при 20° из  
раствора в ТГФ

Таблица 4

#### Влияние исходной плотности ПВХ в конденсированном состоянии и концентрации на парциальную плотность полимера в растворе

Образец ПВХ	Физическое состояние	Концентрация, %	Плотность, $\text{g}/\text{cm}^3$	$D_{615}/D_{605}$
Промышленный супензионный ( $T_c = 82^\circ$ )	Исходный блок	100	1,421	1,66
Лабораторный, низкотемпературный ( $T_c = 100^\circ$ )	»	100	1,442	2,12
Промышленный, супензионный	Раствор в ДМФ	6,06	1,430	1,50
То же	То же	3,67	1,430	1,50
Лабораторный, низкотемпературный	»	5,14	1,430	1,47
То же	»	3,99	1,427	1,54
Промышленный супензионный	Раствор в ТГФ	4,14	1,476	1,57
Лабораторный, низкотемпературный	То же	8,58	1,470	1,60

транс-конформацией (что приводит к нарушению трехмерного порядка, существовавшего в исходном полимере) и увеличение доли коротких участков синдиотактической последовательности, принимающих, по-видимому, участие в образовании упорядоченной структуры полимера в растворе. Хорошее согласие величин  $D_{615} / D_{693}$  и плотности (табл. 4) свидетельствует о том, что на процесс упорядочения структуры ПВХ в растворе практически не оказывает влияния концентрация полимера.

С целью выяснения влияния исходной упорядоченности структуры полимера в блоке на упорядоченность в растворе кроме промышленного су-

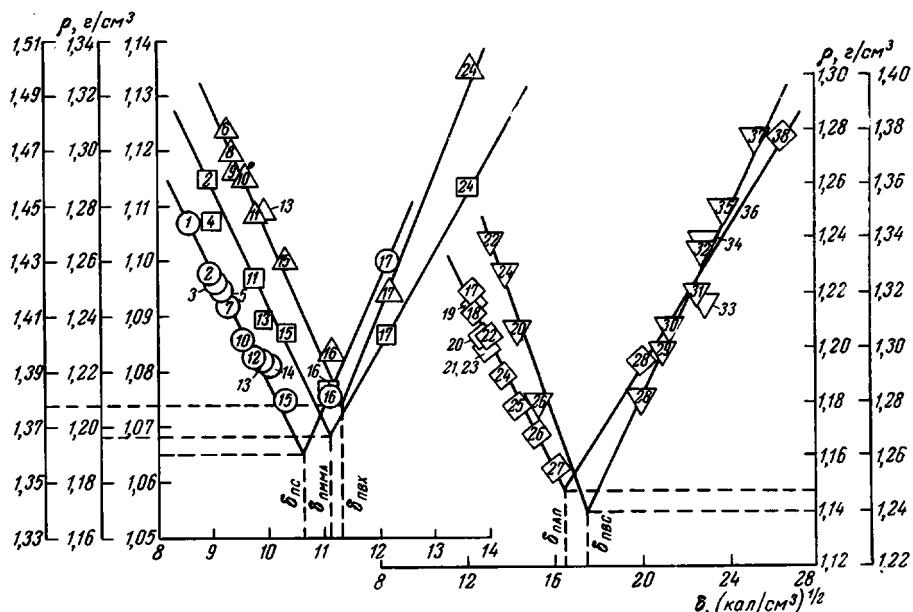


Рис. 2. Зависимость парциальной плотности  $\rho$  полимеров в растворе от параметров растворимости  $\delta$  растворителя и полимера: ○ — ПС, □ — ПММА, △ — ПВХ, ◇ — ПАН, ▽ — ПВС. Цифры на графиках соответствуют порядковому номеру растворителей, приведенных в табл. 2.

спензионного ПВХ был исследован лабораторный образец ПВХ высокой плотности, полученный низкотемпературной полимеризацией в растворе (мол. вес 55 000) [16]. Как видно из данных табл. 4, структура этих образцов в конденсированном состоянии значительно отличается, о чем свидетельствуют различия температур стеклования, плотности и результатов ИК-спектроскопических измерений. После растворения полимера эти различия полностью исчезают, что указывает на независимость упорядоченности структуры полимера в растворе от исходной упорядоченности в конденсированном состоянии.

Таблица 5

Плотность кристаллической и аморфной фаз исследованных полимеров и экстремальные значения парциальной плотности этих полимеров в растворах

Полимер	Плотность в блоке, г/см³				$\rho$ , г/см³	
	аморфная фаза	литература	кристаллическая фаза	литература	минимальная	максимальная
ПС	1,04—1,065	[17]	1,111	[17]	1,065	1,108
ПММА	1,19	[17]	—	—	1,197	1,290
ПВХ	< 1,39	[17]	1,53	[18]	1,378	1,500
ПАН	—	—	1,262	[19]	1,148	1,277
ПВС	1,269	[20]	1,360	[17]	1,240	1,376

Основным фактором, определяющим парциальную плотность полимера в растворе, является природа растворителя. Хотя парциальную плотность в растворе нельзя сравнивать со значениями плотности полимеров в твердом конденсированном состоянии, следует все же подчеркнуть тот факт, что в зависимости от растворителя парциальная плотность полимера в растворе меняется в пределах значений, известных для твердого состояния: от плотности полностью аморфной до плотности полностью кристаллической фаз (табл. 5, рис. 2).

Из рис. 2 видно также, что парциальная плотность полимера в растворе зависит от двух параметров: плотности энергии когезии полимера и плотности энергии когезии растворителя. Если плотность энергии когезии выразить через параметр растворимости Гильдебранда  $\delta$ , то зависимость парциальной плотности полимера в растворе от энергии межмолекулярного взаимодействия растворителя оказывается линейной, причем в области значений параметра растворимости растворителя  $\delta_p$ , меньших параметра растворимости полимера  $\delta_n$ , парциальная плотность полимера в растворе растет с уменьшением  $\delta_p$  (левая «ветвь»), а в растворителях с  $\delta_p$  большим  $\delta_n$  парциальная плотность полимера в растворе растет с увеличением  $\delta_p$  (правая «ветвь»). Минимум на этой зависимости (точка пересечения правой и левой «ветвей») находится в области значения  $\delta_p$ , и, по-видимому, соответствует полимерному раствору, в котором отсутствует надмолекулярная упорядоченность, так как соответствующая этой точке парциальная плотность полимера в растворе очень близка к плотности полностью аморфных полимеров в конденсированном состоянии (табл. 5, рис. 2). Из зависимости  $\rho = f(\delta)$  следует, что чем больше по абсолютной величине разность  $\delta_p - \delta_n$ , тем выше парциальная плотность полимера в растворе.

Полученная зависимость не только хорошо согласуется с данными работ по ассоциации макро-

Таблица 6

Плотность ПВХ и ПАН в конденсированном состоянии после осаждения из разных растворов различными осадителями

Полимер	Растворитель	Плотность полимера, $\text{g}/\text{cm}^3$		«ветвь», на которой находится точка	$n$ -октан, $\delta = 7,5$	тигидрофuran, $\delta = 9,2$	acetонитрилом, $\delta = 11,8$	истано-том, $\delta = 14,5$	водой, $\delta = 22,4$	16%-ной раствором, $\frac{\text{LiCl}}{\text{LiCl}} = 25,0$
		$\delta_p$ , $(\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{ж}^2)^{1/2}$	в блоке							
ПВХ	Тетрагидрофуран	9,2	1,421	1,475	Левая	1,423	—	—	1,402	1,395
	Диметилформамид	12,1	1,421	1,420	Правая	—	—	1,429	1,426	—
ПАН	»	12,1	1,201	1,220	Левая	—	1,214	—	1,204	1,438
	»	13,6	1,201	1,190	Левая	—	1,218	—	1,207	1,197
»	Диметилсульфоксид	15,2	1,201	1,167	Левая	—	—	—	—	—
	Диметилформамид $(85\%) + \text{LiCl}$ $(15\%)$	19,5	1,201	1,195	Правая	—	—	—	1,206	1,213
»	51%-ный водный раствор NaSCN	26,1	1,201	1,277	Правая	—	—	—	1,199	1,218
	60%-ный водный раствор ZnCl <sub>2</sub>	26,1	1,201	—	—	—	—	—	1,205	1,199

молекул в полимерных растворах, но и в значительной мере объясняет многие неожиданные результаты этих работ. Так, агрегаты макромолекул ПВХ обнаружены в тетрагидрофуране [21—24], диоксане [21], метилэтилкетоне [22], циклогексаноне [22, 24], 1,2,3,4-тетрахлорэтане [25], т. е. в тех растворителях, в которых получены высокие значения  $\rho$  (рис. 2). Становится понятным, почему при разбавлении раствора ПАН в диметилформамиде бензолом [26], а ПВХ в тетрахлорэтане пентанхлорэтаном [25] возрастает способность макромолекул к ассоциации.

Исходя из полученных результатов, следует ожидать существенного различия в надмолекулярной структуре волокон, пленок, сформированных из растворов полимеров в растворителях с различной плотностью энергии когезии, что недавно и показано экспериментально на пленках, полученных по «сухому» способу, т. е. испарением растворителя [27, 28]. При формировании волокон, пленок из растворов в осадители («мокрый» способ) можно полагать, что на структуру осаждаемого полимера, наряду с растворителем, оказывает влияние и природа осадителя.

**Влияние природы растворителя и осадителя на плотность полимера в конденсированном состоянии.** Исследования показали, что после осаждения полимера из растворов в разных растворителях различными осадителями плотность его в блоке может быть больше или меньше плотности исходного полимера (табл. 6). Данные, представленные в табл. 6, указывают на то, что на плотность осажденного полимера оказывает влияние как природа растворителя, так и осадителя. Это подтверждают и результаты ИК-спектроскопических измерений переосажденных образцов. Так, у ПВХ, имеющего  $D_{615}/D_{693}$ , равное 1,66, после переосаждения из ТГФ и ДМФ в воду это соотношение составляет соответственно 1,43 и 1,80.

Полученных данных (табл. 6) недостаточно для установления количественной зависимости плотности осажденного полимера от плотности энергии когезии растворителя и осадителя, но следует обратить внимание на две тенденции изменения плотности полимера при осаждении. Чем ниже парциальная плотность полимера в растворе, т. е. чем ближе  $\delta_p$  к  $\delta_n$ , тем выше плотность полимера в конденсированном состоянии после осаждения одним и тем же осадителем. При растворении полимера в растворителе с  $\delta_p < \delta_n$  лучшими будут осадители с  $\delta_o < \delta_p$ , а при  $\delta_p > \delta_n$  — осадители с  $\delta_o > \delta_p$ . Таким образом, путем подбора соответствующих пар растворитель — осадитель и изменения плотности энергии когезии их (с помощью добавок), а также изменением плотности энергии когезии полимера (путем модификации или применения смеси полимеров) можно управлять синтезом структур в готовом изделии.

## Выводы

1. С целью характеристики степени упорядоченности структуры полимеров в растворе предложен параметр «парциальная плотность полимера в растворе».

2. Показано, что на парциальную плотность полимеров в растворе не оказывают существенного влияния концентрация раствора, температура растворения, перемешивание, плотность исходного полимера. Это подтверждено также исследованием на примере растворов поливинилхлорида (ПВХ) методом ИК-спектроскопии (по соотношению оптических плотностей полос 615 и 693  $\text{см}^{-1}$ ). Определяющим фактором в формировании упорядоченной структуры изученных полимеров в растворе является растворитель, причем в зависимости от его природы парциальная плотность полимера в растворе может меняться от известных в литературе для твердого состояния плотности полностью аморфной до плотности полностью кристаллической фаз.

3. Установлена зависимость парциальной плотности полимера в растворе от плотности энергии когезии полимера и плотности энергии когезии растворителя.

4. Обнаружено, что на плотность полимера в конденсированном состоянии после осаждения влияет как природа растворителя, так и осадителя. На это указывают также полученные по ИК-спектрам ( $D_{615} / D_{695}$ ) данные исследования осажденных образцов ПВХ.

Научно-исследовательский институт  
синтетического волокна

Поступила в редакцию  
2 VIII 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 159, 885, 1964.
2. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, А. Л. Волынский, Докл. АН СССР, 162, 851, 1965.
3. С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 17.
4. В. А. Каргин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 12, 5, 1967.
5. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев, А. Б. Зезин, Faserforsch. und Textiltechn., 18, 134, 1967.
6. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, Заводск. лаб., 33, 1398, 1967.
7. J. H. Hildebrand, S. E. Wood, J. Chem. Phys., 1, 817, 1933.
8. Ю. В. Глазковский, А. Н. Завьялов, В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, Высокомолек. соед., А10, 910, 1968.
9. А. Н. Завьялов, А. П. Капанчан, Б. К. Крупцов, Заводск. лаб., 34, 705, 1968.
10. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
11. А. М. Шур, Высокомолекулярные соединения, изд-во «Высшая школа», 1966.
12. S. Krimm, J. Polymer Sci., C7, 3, 1964.
13. S. Krimm, S. S. Shipman, K. L. Folt, A. R. Berens, J. Polymer Sci., B3, 275, 1965.
14. S. Krimm, V. L. Folt, S. S. Shipman, A. R. Berens, J. Polymer Sci., B2, 1009, 1964.
15. S. Krimm, S. Enomoto, J. Polymer Sci., A2, 669, 1964.
16. А. Н. Завьялов, Б. К. Крупцов, Н. Н. Петухова, Авт. свид. 193716, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 7.
17. R. L. Miller, L. E. Nilson, J. Polymer Sci., 44, 391, 1960.
18. В. П. Лебедев, Ж. структ. химии, 8, 676, 1967.
19. G. W. Urban'czyk, Leszyty Naukowe P. L. 45. Wlokiennictwo, 9, 79, 1962.
20. Сакурада, Сб. Химия и технология полимеров, 10, 80, 1964.
21. P. Doty, H. Wagner, S. Singer, J. Phisic. Chem. 51, 32, 1947.
22. J. Hengstenberg, E. Schuch, Makromolek. Chem., 74, 55, 1964.
23. R. Goutron, C. Wippler, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 58, 754, 1961.
24. P. Munk, Collect. Czechosl. Chem. Com., 32, 787, 1967.
25. E. Schröder, G. Kolz, Plaste und Kautschuk, 15, 8, 1967.
26. R. B. Beevers, Polymer, 8, 419, 1967; 8, 463, 1967.
27. М. Курбаналиев, А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Механика полимеров, 1968, 358.
28. П. И. Зубов, В. А. Воронков, Л. А. Сухарева, Высокомолек. соед., Б10, 92, 1968.

## PARTIAL DENSITY OF POLYMERS IN SOLUTION

A. N. Zav'yakov, Yu. V. Glazkovskii, Z. A. Zav'yalova

### Summary

Partial densities of polymers (polystyrene, polymethylmethacrylate, polyvinylchloride, polyacrylonitrile, polyvinyl alcohol) have been measured in some solvents. Partial density does not depend on concentration, density of the initial polymer and conditions of preparation of the solution (temperature, mixing) it is in accord with the infrared data ( $D_{615} \text{ cm}^{-1} / D_{695} \text{ cm}^{-1}$ ) for PVC solutions. The decisive factor is nature of the solvent, in dependence on that the density may vary from the one of the solid completely amorphous to the one of the completely crystalline phase. The partial density in solution depends on specific cohesion energy of the polymer and of the solvent. Density of the precipitated polymer is affected by nature of the solvent and precipitant. The results on infrared spectroscopy for PVC samples corroborate quite well these conclusions.