

УДК 678.743:536:620.183

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ
ТЕПЛОСТОЙКОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НА СВОЙСТВА
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИХ ВОЛОКОН

В. М. Алексеева, В. Д. Фихман, В. И. Кленин

Полимеризацией винилхлорида при пониженных температурах, а также при использовании некоторых инициирующих систем могут быть получены полимеры с более высокой степенью стереорегулярности, чем у обычных промышленных марок поливинилхлорида (ПВХ). Такие полимеры имеют более высокую температуру стеклования T_g и способность к кристаллизации [1], чем ПВХ. Вследствие этого повышается возможная температура эксплуатации изделий, и часто такие полимеры винилхлорида называют теплостойким поливинилхлоридом (ТПВХ). Так как устойчивость к термодеструкции у ТПВХ практически такая же, как и у ПВХ, то переработка непластифицированного ТПВХ представляет большие трудности.

Поэтому первым направлением применения ТПВХ, достигшим этапа промышленного освоения, явилось производство волокон из растворов [2]. В этой связи выяснение влияния роли структуры растворов на физико-механические показатели волокна, полученного из этих растворов, становится особенно актуальным.

В ряде работ, выполненных на других полимерных системах, указывается на взаимосвязь между надмолекулярной структурой растворов и эксплуатационными свойствами полимерных изделий [3].

Сопоставление свойств концентрированных растворов ПВХ в диметилформамиде (ДМФ) и волокон, полученных из этих растворов, было проведено в [4]. Авторы установили, что ДМФ является термодинамически плохим растворителем ПВХ, что обусловливает существенную зависимость свойств прядильных растворов и полученных из них волокон от температуры растворения.

Ранее рядом авторов [5] была отмечена склонность молекул ПВХ к ассоциации в разбавленных растворах. Осложнения исследования растворов ПВХ классическим методом светорассеяния по Зимму, связанные с присутствием в этих растворах микрогелевых (надмолекулярных) частиц, обсуждены в статье Кратохвila [6]. С другой стороны, методом электронной микроскопии Каргин с сотр. [7] наблюдали за формированием надмолекулярных структур непосредственно в процессе синтеза ПВХ. Исследование структуры концентрированных (прядильных) растворов, занимающих промежуточное положение между разбавленными растворами и полимерами в блоке, представляет, конечно, не меньший интерес.

Как показал наш опыт, надмолекулярная структура растворов ТПВХ в ДМФ в значительной степени зависит от условий их приготовления, последующей обработки, а также от присутствия второго компонента в растворяющей смеси.

Таким образом, варьируя режим приготовления и концентрацию второго низкомолекулярного компонента, получали растворы ТПВХ с разной структурой, из которых затем формовали волокна.

Задача данной работы заключалась в выявлении взаимосвязи между физико-механическими показателями волокна и параметрами надмолекулярной структуры исходных растворов.

Экспериментальная часть

Для исследования были использованы два образца ТПВХ*, имеющие следующие характеристики (в сравнении с промышленным образцом полимера марки ПВХ С-70) (таблица). T_c определяли на весах Каргина. Отношение оптических плотностей полос поглощения в ИК-спектре ПВХ $D_{635 \text{ см}^{-1}}$ и $D_{693 \text{ см}^{-1}}$, которое обычно используется для оценки синдиотактичности ПВХ, рассчитывали из спектрограмм, снятых на приборе UR-10.

Растворение ПВХ в ДМФ возможно только при повышенных температурах, для ТПВХ — выше 80° [8]. Однако при температурах выше 100° в ДМФ с заметной скоростью идет деструкция ПВХ, а при стоянии растворов, охлажденных после растворения до температур ниже 70 — 80° , происходит постепенное структурирование растворов, проявляющееся в повышении их вязкости [4]. В связи с этими общими особенностями растворов ПВХ в ДМФ и на основании опыта работы с исследуемыми образцами ТПВХ был принят следующий режим приготовления растворов: после смешения полимера с ДМФ массу подогревали при непрерывном перемешивании до температуры растворения (100 — $150 \pm 0,1^\circ$) и выдерживали при этой температуре в течение времени, необходимого для растворения полимера (достижения постоянной вязкости раствора). Полученный таким образом раствор фильтровали через матерчатый фильтр, а затем охлаждали до 80° и термостатировали ($\pm 0,1^\circ$) при этой температуре.

Формование волокон проводили на лабораторной прядильной установке после 3 час. термостатирования.

Согласно выбранному режиму, формование заканчивалось в течение 2 час. Вязкость концентрированных растворов измеряли через 3 и 5 час. термостатирования раствора, что соответствует начальной и конечной стадиям формования волокна. Во всех опытах вязкость растворов, а также их оптическая плотность (см. ниже) за это время оставались неизменными. Деструкция полимера, судя по значениям характеристической вязкости осажденного из исследуемых растворов полимера, не происходила. В серии опытов с изменением температуры растворения от 100 до 150° $[\eta]$ для исходного полимера $1,7$, а для осажденных этианолом — $1,69$ — $1,71 \text{ д.е./с.}$.

Вязкость концентрированных растворов при 80° измеряли по методу падающего шарика и рассчитывали по формуле

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{(d_w - d_{cp})g}{r^2 u}, \text{ пузы,}$$

где r — радиус шарика; d_w — плотность шарика; d_{cp} — плотность среды (раствора); u — скорость падения шарика; g — $980,6 \text{ см/сек}^2$.

Использовали стальные шарики диаметром 3 мм и весом 0,41 г.

Измерение вязкости растворов при температурах выше 100° проводили в вискозиметре Оствальда и рассчитывали по формуле

$$\eta = \frac{0,8937\tau}{100t_0}, \text{ пузы,}$$

где $0,8937$ — вязкость дистиллированной воды (спузы) при 25° ; t_0 — время истечения дистиллированной воды при 25° , сек, τ — время истечения исследуемого раствора, сек.

В качестве метода, характеризующего надмолекулярную структуру раствора полимера, использовали метод спектра мутности [9—12], который позволяет определять размер и концентрацию надмолекулярных частиц (НМЧ) в полимерном растворе, не подвергая систему какому-либо внешнему, например препартивному, воздействию.

Спектр мутности снимали на спектрофотометре СФ-4 при комнатной температуре. В кювету сравнения помещали порцию диметилформамида, прошедшую ту же термообработку, что и раствор полимера.

Контрольными опытами было установлено, что охлаждение растворов до 25° , последующий нагрев до 80° и повторное охлаждение до 25° не изменяли (в пределах точности измерений) спектр мутности. Измерения средневесовых радиусов r_w и числа НМЧ в $1 \text{ см}^3 N$ в растворах ТПВХ в ДМФ из построения $\lg \lambda$ — $\lg D$ связано с не-

* Образцы ТПВХ были представлены И. Б. Котляром и А. И. Шарецким, которым авторы выражают благодарность.

Характеристика исходных образцов

Полимер	$T_c, {}^\circ\text{C}$	$\frac{D_{635 \text{ см}^{-1}}}{D_{693 \text{ см}^{-1}}}$	$[\eta] \text{ при } 25^\circ \text{ в циклогексане, д.е./с}$
Образец 1	95	1,53	1,7
Образец 2	92	1,50	1,3
ПВХ С-70	80	1,3	1,3

которыми особенностями, обусловленными поглощением этих растворов в коротковолновой области видимого спектра.

Оптическая плотность растворов D в этом диапазоне длин волн λ представляет суммарный вклад мутности $D_t = \tau \cdot l / 2,3$ и поглощения $D_k = k \cdot l / 2,3$ системы, где τ — мутность, k — коэффициент экстинкции, l — длина кюветы (рис. 1, a). Поэтому для расчета \bar{r}_w использовали длинноволновую область спектра — 7000–11 000 Å. В этом интервале длин волн построение $\lg \lambda - \lg D$ представляет прямую согласно степенной зависимости мутности или оптической плотности от длины волны света

$$\tau = A \cdot \lambda^{-n}$$

Вклад в оптическую плотность истинного поглощения проявляется в резком искривлении зависимости $\lg \lambda - \lg D$ (рис. 1, б), что указывает на границу λ , за которой нельзя использовать построение $\lg \lambda - \lg D$ для расчета размеров НМЧ.

Существование неискаженного спектра мутности в довольно большом интервале длин волн (7000–11 000 Å) позволяет с достаточной точностью определять параметры НМЧ в растворах ТПВХ. Поскольку для расчета $N = \tau / R$ [10–13] необходимо значение мутности при $\lambda = 5460$ Å (R — оптическое сечение частицы), τ (при $\lambda = 5460$ Å) находили интерполяцией прямой $\lg \lambda - \lg D$ до соответствующего значения $\lambda = 5460$ Å ($\lg \lambda = 3,737$) (рис. 1). Таким способом можно определять фон на спектрограммах поглощения, обязанный рассеянию света, в том случае, когда предметом анализа является истинное поглощение (цветность) системы. Такое исключение фона особенно целесообразно при аналитических определениях по спектрам поглощения.

Рис. 1. Пример спектра оптической плотности для 5%-ного раствора ТПВХ, приготовленного при 120° (a) и построение $\lg \lambda - \lg D$ (б) (см. текст)

На рис. 1 для примера приведен спектр оптической плотности и построение $\lg \lambda - \lg D$ для раствора ТПВХ, приготовленного при температуре 120°. Концентрация раствора 5%. Наклон $\lg \lambda - \lg D$.

$$n = -\frac{\Delta \lg D}{\Delta \lg \lambda} = 1,9$$

Из графика зависимости $n = n(a, m)$ [9] $a = \frac{2\pi \cdot \bar{r}_w}{\lambda_{cp'}}$ = 10,1 (для $m = \mu / \mu_0 \sim 1,05$, так как μ (ПВХ) ≈ 1,5, μ (ДМФ) ≈ 1,42), где μ — показатель преломления; $\lambda_{cp'}$ — среднее значение из используемого диапазона длин волн, деленное на μ_0 ; $\bar{r}_w = a \cdot \lambda_{cp'} / 2\pi = 1 \mu$.

Для определения оптического сечения частиц R использовали табуляцию $R = R(a, m)$ по [13]: $R = 57,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$ ($m = 1,05$). Значение R соответствующим образом [12] корректировано на отличие показателя преломления ДМФ от показателя преломления воды; из графика рис. 1, б $-\lg D_t$ ($\lg \lambda = 3,737$) = 1,23, $D_t = 0,17$, $\tau = 0,195 \text{ см}^{-1}$ ($l = 2 \text{ см}$), $N = \tau / R = 3,4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$. На графиках N откладывали в логарифмическом масштабе.

Для исследования влияния температуры растворения на свойства прядильных растворов и полученных из них волокон использовали образец 1, концентрация растворов составляла 11%.

Растворяющая способность ДМФ по отношению к ПВХ может быть повышена введением небольших количеств простых алифатических эфиров, например дихлоропропилового или дихлорамилового, которые сами по себе не являются растворителями ПВХ, а выполняют роль разбавителей [4]. Влияние добавок дихлорпропилового эфира (ДИЭ) на свойства 17%-ных растворов ТПВХ и полученных из них волокон исследовали на образце 2. Растворы этой серии опытов приготавливали при 120°.

Формование волокон из всех растворов проводили в осадительную ванну, представляющую смесь ДМФ — вода (80 : 20) при 30° через платиновую фильтру со 100 отверстиями диаметром 0,08 мм. Свежесформованное волокно вытягивали на воздухе. При этом электронным тензометром фирмы «Ротшильд» (Швейцария) измеряли величину усилий в нити при различных степенях вытягивания ϵ . Напряжения в вытягиваемом волокне рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{P \cdot 1000 \cdot \gamma}{T}, \text{ г/мм}^2,$$

где P — нагрузка, г; γ — удельный вес волокна, g/cm^3 ; T — толщина волокна, тексы.

Вытянутое волокно отмывали от ДМФ водой и проводили вторую вытяжку в глицерине при 110° . При формировании подбирали наибольшие возможные (до визуально наблюдаемого обрыва отдельных волоконец) степени вытягивания. На каждом исследуемом режиме проводили 4—5 опытов по получению волокна. Расхождения в параллельных определениях максимальных степеней вытягивания и напряжений не превышали 20%. Разрывные прочности и удлинения волокон определяли на динамометре фирмы Шоцер, устойчивость к двойным изгибам — на приборе Синус из 50 параллельных измерений. Коэффициент вариации составлял не более 10%.

Термомеханические кривые волокон снимали при нагрузке $10 \text{ кГ}/\text{см}^2$ и скорости подъема температуры $1 \text{ град}/\text{мин}$ в воздушно-обогреваемой камере. Деформацию образца контролировали горизонтальным микроскопом МГ-1. Точку перегиба термомеханической кривой, при которой наблюдался переход от сокращения образца к растяжению, принимали за температуру течения. Усадку волокна определяли после 30 мин. выдерживания в кипящей воде.

Результаты и их обсуждение

Изменение надмолекулярной структуры растворов ТПВХ, осуществляемое посредством повышения температуры растворения, представлено на рис. 2, а, вариацией концентрации ДИЭ — на рис. 2, б. Из рис. 2, а вид-

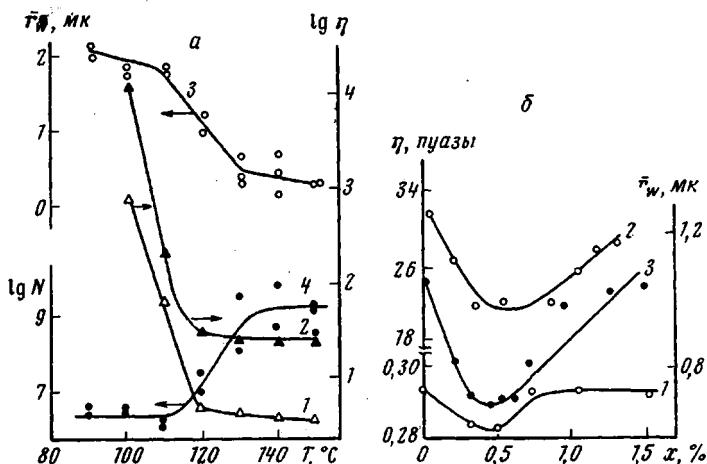


Рис. 2. Влияние температуры растворения (а) и концентрации ДИЭ (x) (б) на свойства растворов ТПВХ в ДМФ:

а: вязкость 11%-ного раствора при температуре растворения (1) и при 80° (2); \bar{r}_w (3), N (4); б: вязкость 17%-ного раствора при температуре растворения 120° (1) и при 80° (2); \bar{r}_w (3)

но, что размер НМЧ при повышении температуры растворения уменьшается в 10 раз, в то время как их число увеличивается на 3 порядка, т. е. проявляется эффект дезагрегационного разрушения НМЧ без изменения общей объемной концентрации Φ системы НМЧ

$$\Phi_{90^\circ} = \Phi_{150^\circ}; \quad \frac{4}{3} \pi \bar{r}_{90^\circ}^3 \cdot N_{90^\circ} \simeq \frac{4}{3} \pi \bar{r}_{150^\circ}^3 \cdot N_{150^\circ}$$

По-видимому, структура НМЧ в растворе ТПВХ при температурах растворения $90-100^\circ$ обусловлена морфологией надмолекулярных частиц в конденсированном состоянии [7], а наблюдавший нами процесс падения уровня надмолекулярной организации при повышении температуры растворения в какой-то степени отображает процесс, обратный формированию надмолекулярного порядка с увеличением глубины конверсии при полимеризации винилхлорида [7].

Учитывая различие методов исследования и образцов полимера, диапазон изменения размеров частиц в нашем исследовании (рис. 2, а) и в работе [7] находится в хорошем согласии.

Симбатно с размерами НМЧ изменяется вязкость растворов (рис. 2, а). Такая же корреляция размеров НМЧ и вязкости растворов наблюдается и при добавлении в раствор ДИЭ (рис. 2, б): на зависимостях вязкости и η_{sp} от содержания ДИЭ в растворе проявляется минимум при значениях концентрации ДИЭ в интервале 0,4–0,7 %. Необходимо отметить, что снижение вязкости, измеренной при 120°, в области содержания 0,4–0,7 % ДИЭ было зафиксировано достаточно надежно, так как приведенные данные представляют средние значения из десяти параллельных определений с расхождениями, не превышающими 0,01 *пуз*.

В общем случае трудно ожидать корреляцию между вязкостью раствора полимера и параметрами НМЧ, измеряемыми по спектру мутности, так как вязкость раствора полимера зависит, в первую очередь, от молекулярного веса (разбавленные растворы), а также от межмолекулярных флюктуационных контактов (концентрированные растворы), в то время как большой уровень мутности системы обусловлен присутствием в растворе надмолекулярных частиц, по плотности сравнимых с плотностью, набухшего полимера. Весовая (или объемная) концентрация НМЧ может составлять небольшую долю общего содержания полимера в растворе, поэтому их присутствие не отражается, например, на реологических свойствах разбавленных растворов [11, 12]. Такая нечувствительность вязкости разбавленных растворов к надмолекулярному порядку наблюдалась также и для растворов ПВХ [5].

Однако для концентрированных растворов ТПВХ, как показывают данные этого сообщения, ситуация существенно меняется. В данном случае, надмолекулярные частицы, по-видимому, в большой степени связаны с общей структурой полимерного раствора и вносят существенный вклад в интенсивность и характер флюктуационных контактов макромолекулярной системы, что отражается в чувствительности реологических свойств раствора к структуре, в частности, к размерам надмолекулярных частиц.

Разумеется, это влияние может и не быть непосредственным, а более сложным образом связанным с общей структурой раствора. Возможно, например, что надмолекулярные частицы служат узлами пространственной флюктуационной сетки связей между молекулами растворенного полимера. Причем прочность (время жизни) таких узлов повышается с увеличением размеров НМЧ. Тогда надмолекулярные частицы обуславливают структурирование раствора, и эффективность такого воздействия возрастает с увеличением размеров НМЧ.

Осаждение полимера из раствора, происходящее при формировании волокон по мокрому способу, приводит к уменьшению расстояний между структурными элементами полимера и упрочнению связей между ними. Естественным является предположение, что различия в надмолекулярной структуре растворов в значительной степени определяют (при одинаковых условиях формования) различия в структуре получаемых из них волокон. Первым указанием на справедливость такого предположения являются представленные на рис. 3 данные о параметрах процесса вытягивания свежесформованных волокон. Как видно из рис. 3, с повышением температуры растворения уменьшаются напряжения, необходимые для вытягивания волокон, увеличиваются максимальные степени вытягивания. Таким образом, чем меньше размер НМЧ в исходных растворах, тем подвижнее структура (меньше вязкость) и, следовательно, меньше размер структурных элементов в сформованных из этих растворов волокнах. Конечно, наиболее убедительной была бы прямая оценка размеров и упорядоченности элементов структуры в волокне, что вообще является очень сложной задачей, а особенно для такого полимера как ПВХ. Поэтому для получения информации о структуре полученных волокон был использо-

ван следующий прием: волокна после первой вытяжки растворяли при одинаковой температуре (120°) и по спектру мутности определяли параметры НМЧ в этих «вторичных» растворах. Представленные на рис. 4 данные показывают, что сохраняется не только зависимость размера НМЧ от температуры приготовления исходных растворов, но близки и абсолютные значения \bar{r}_w (рис. 2, а, 4) в исходных и вторичных растворах. Таким

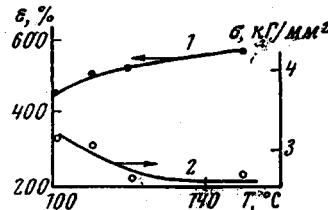


Рис. 3. Влияние температуры растворения на параметры пластифициационного вытягивания свежесформованного волокна: 1 — степень пластифициационной вытяжки ε ; 2 — напряжение σ

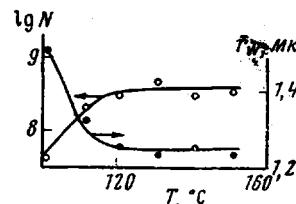


Рис. 4. Параметры надмолекулярных частиц 5%-ных растворов, приготовленных из волокна, сформованного из исходных растворов, полученных при разных температурах (ось абсцисс)

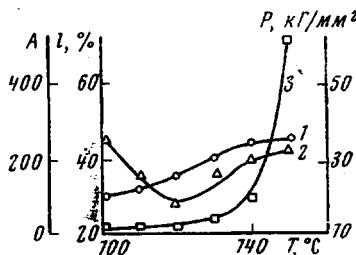


Рис. 5. Влияние температуры растворения на свойства сформованных из них волокон: 1 — прочность P ; 2 — удлинение λ ; 3 — двойные изгибы в тысячах циклов A

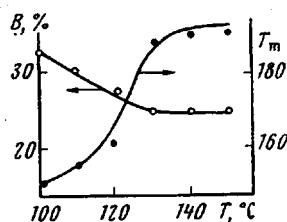


Рис. 6. Устойчивость волокна к действию тепла: B — усадка; T_t — температура течения; T_r — температура растворения

образом, НМЧ определяют не только структуру и реологические свойства растворов, но и формируемые из них волокна. Необходимо, однако, отметить, что зависимости деформационных характеристик волокон от температуры растворения (соответственно параметров НМЧ) значительно менее резки, чем для растворов.

Увеличение степени вытяжки волокон с повышением температуры получения исходных растворов закономерно приводит к возрастанию прочности волокон (рис. 5). Но изменение всего комплекса физико-механических характеристик вытянутых волокон от температуры приготовления растворов существенно отличается от зависимостей этих характеристик от степени вытяжки для ПВХ волокон с одинаковой исходной структурой [14]. Например, повышение прочности волокна с увеличением кратности вытяжки (при одинаковых условиях вытяжки) обычно сопровождается уменьшением его разрывного удлинения [14, 15], как это наблюдается на участке кривой (рис. 5) до температуры растворения, равной 120° . Рост удлинения при продолжающемся повышении прочности при температуре растворения выше 120° может быть объяснен двояко: 1) ускорением релаксационных процессов во времени вытяжки вследствие увеличения подвижности структуры волокна в результате уменьшения \bar{r}_w ; 2) изменением структуры вытянутых волокон также в результате уменьшения \bar{r}_w . В силу такого двойственного влияния НМЧ

(повышение степени вытягивания и изменения структуры волокна) на зависимости $\varepsilon = \varepsilon(T)$ обнаруживается минимум. Резкое повышение теплостойкости волокна и устойчивости к двойным изгибам с повышением температуры растворения выше 120° также, по-видимому, может быть объяснено соответствующим изменением параметров НМЧ (рис. 2, а, 5, 6) в этих условиях. При этом влияние НМЧ на физико-механические характеристики волокон связано в значительно большей степени с размером НМЧ, нежели с их концентрацией. Действительно, как это видно из рис. 7 (построенного по данным рис. 2, а и 5), обратно пропорциональная зависимость между прочностью волокна и размерами НМЧ наблюдается во

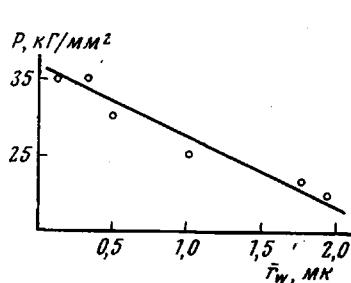


Рис. 7

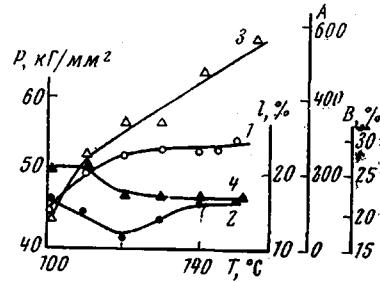


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость прочности волокна от размеров НМЧ в исходных растворах, приготовленных при разных температурах

Рис. 8. Изменения свойств волокон после термовытяжки. Волокна сформованы из растворов, приготовленных при разных температурах: 1 — P ; 2 — ε ; 3 — A ; 4 — B

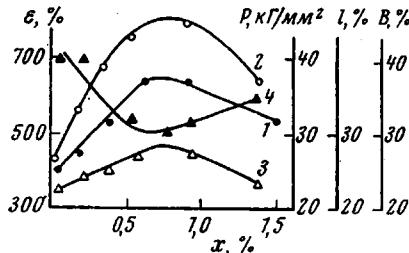


Рис. 9

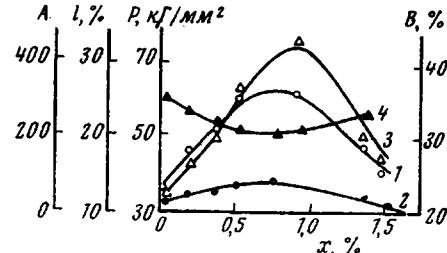


Рис. 10

Рис. 9. Влияние концентрации ДИЭ (x) в растворах ТПВХ в ДМФ на свойства сформованного из них волокна: 1 — степень пластифицированной вытяжки ε ; 2 — P ; 3 — A ; 4 — B

Рис. 10. Изменение свойств волокон после термовытяжки. Волокна сформованы из растворов с различным содержанием ДИЭ (x): 1 — P ; 2 — ε ; 3 — A ; 4 — B

всем диапазоне размеров НМЧ, несмотря на то, что в исходном растворе (рис. 2, а) число частиц малого размера ($\bar{r}_w \sim 0,4-0,2 \text{ мк}$) в 1000 раз больше, чем частиц сравнительно больших размеров ($\bar{r}_w \sim 2 \text{ мк}$).

Четкая обратно пропорциональная зависимость между прочностью волокна и размером НМЧ дает некоторое основание считать, что размер НМЧ обусловливает дефектность структуры волокон и тем самым влияет на прочностные, а отчасти (или в силу этого) и на другие характеристики волокон ПВХ. В этой связи необходимо отметить хорошее соответствие полученных данных о резком повышении устойчивости волокон к двойным изгибам при уменьшении размеров НМЧ с результатами рентгенографического исследования волокон ПВХ [16]. Существенным является тот факт, что влияние размера НМЧ удается проследить и на последующей стадии процесса получения волокна — при термическом вытягивании. Как видно из рис. 8, характер изменения прочности, удлинения, ус-

стойчивости к двойным изгибам и усадки после термовытяжки аналогичен изменениям этих показателей после пластификационной вытяжки, но по абсолютным значениям прочность и устойчивость к двойным изгибам выше, чем после пластификационной вытяжки, а удлинение и усадки — ниже. Естественно, что зависимость механических свойств волокон после второй вытяжки от температуры растворения сглаживается.

С рассмотренными результатами первой (температурной) серии экспериментов хорошо коррелируют результаты опытов по изучению зависимости физико-механических свойств волокон от концентрации ДИЭ в исходном растворе (рис. 9). Во второй серии опытов минимум размеров НМЧ наблюдается при введении 0,4—0,7% ДИЭ (рис. 2, б), и из таких растворов получены волокна с наибольшими прочностями, устойчивостью к двойным изгибам и соответствующими изменениями остальных показателей, и в этом случае влияние размера НМЧ на механические характеристики волокон сохраняется и после термической вытяжки (рис. 10).

Таким образом, размер НМЧ ТПВХ в растворе оказывает существенное влияние на реологические свойства растворов, сформованных из них волокон, вносит определенный вклад в структуру волокон как после первой, так и после второй вытяжек и в итоге — в комплекс физико-механических характеристик готовых волокон.

Выводы

1. Измерены вязкость и параметры надмолекулярных частиц НМЧ (средневесовой радиус и числовая концентрация) 5—17%-ных растворов теплостойкого поливинилхлорида (ТПВХ) в диметилформамиде (ДМФ), структуру которых варьировали изменением температуры приготовления в диапазоне 90—150°, а также введением в растворитель дихлоропропилового эфира (ДИЭ) до 1,5%.

2. Сравнение полученных результатов с литературными данными показывает, что размеры НМЧ в растворе ТПВХ при температурах растворения 90—100° близки к размерам надмолекулярных частиц, возникающих в процессе полимеризации винилхлорида.

В диапазоне температур приготовления 90—150° происходит дезагрегационное разрушение НМЧ, сопровождающееся уменьшением их размеров в 10 раз (от 2 до 0,2 мк) и увеличением их числа в 1 см³ на 3 порядка (от 10⁶ до 10⁹ см⁻³) с сохранением общей объемной концентрации НМЧ.

3. При введении в растворы ТПВХ в ДМФ 0,4—0,7% ДИЭ наблюдается минимум размеров НМЧ и вязкости растворов.

4. Симбатное изменение вязкости растворов и размеров НМЧ свидетельствует о том, что в исследованных растворах ТПВХ надмолекулярные частицы, по-видимому, в большой степени связаны с общей структурой полимерного раствора и вносят существенный вклад в интенсивность и характер флуктуационных контактов макромолекулярной системы.

Структура растворов оказывает существенное влияние на комплекс физико-механических свойств волокна. В частности, между прочностью волокна и размерами НМЧ существует обратно пропорциональная зависимость.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон
Саратовский государственный университет

Поступила в редакцию
18 VIII 1969

Литература

1. R. H. Burleigh, J. Amer. Chem. Soc., 82, 749, 1960; В. П. Лебедев, А. Н. Окладников, М. Н. Шлыкова, Пласт. массы, 1968, № 4, 8; О. С. Вокман, Brit. Plast., 364, 365, 1965.
2. Mane Made Text., 42, 45, 1965; 43, 26, 1966; Япон. пат., 12711, 1961; Англ. пат., 991496, 1963.

3. П. И. Зубов, И. Г. Осипов, J. Polymer Sci., A3, 423, 1965; П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, Н. И. Серая, В. А. Воронков, Высокомолек. соед., А11, 486, 1969; Э. А. Пакшвер, Г. В. Виноградов, Химич. волокна, 1963, № 2, 25; В. А. Мягков, Е. А. Никонова, Э. А. Пакшвер, Химич. волокна, 1963, № 5, 35.
 4. Л. Н. Зубов, С. И. Меерсон, А. Б. Пакшвер, В. Д. Фихман, Химич. волокна, 1968, № 1, 26; Л. Н. Зубов, А. Б. Пакшвер, В. Д. Фихман, Карбоцелевые волокна, изд-во «Химия», 1966, стр. 125; Л. Н. Зубов, А. Б. Пакшвер, Карбоцелевые волокна, там же, стр. 117.
 5. Б. П. Штаркман, в кн. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, гл. VIII, изд-во «Химия», 1968.
 6. Р. Kratochvil, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 29, 2767, 1964.
 7. В. А. Каргин, Д. Н. Борт, Б. П. Штаркман, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., 6, 189, 1964; Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
 8. Т. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 637, 1962.
 9. W. Heller, H. L. Bhatnagar, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962.
 10. В. И. Кленин, О. В. Кленина, Н. К. Колниболович, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 32; В. И. Кленин, О. В. Кленина, J. Polymer Sci., C16, 1011, 1967.
 12. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
 13. W. Heller, W. J. Rangonis, J. Chem. Phys., 26, 498, 1957.
 14. Г. В. Баскакова, В. Д. Фихман, В. М. Алексеева, Синтетические волокна, изд-во «Химия», 1969, стр. 140.
 15. С. П. Папков, Химич. волокна, 1968, № 5, 46.
 16. З. П. Высоцкая, В. Д. Фихман, В. М. Алексеева, Ю. В. Глазковский, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, Высокомолек. соед., А11, 1523, 1969.
-

**EFFECT OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF SOLUTIONS
OF HEAT RESISTANT POLYVINYLCHLORIDE
ON THE PREPARED FIBERS**

V. M. Alexeeva, V. D. Fikhman, V. I. Klenin

Summary

Parameters of supermolecular particle (SMP) such as weight-average radius and numerical concentration and viscosity have been measured in 5–17% solution of heat resistant polyvinylchloride (HPVC) in dimethylformamide (DMF). Structure of solution is varied by changing of dissolving temperature (90–150°C) and by introduction of diisopropyl ether (DIE) to 1.5%. Increase of dissolving temperature to 150° results in decrease of solution viscosity and desaggregation of SMP without change in the volume concentration. The SMP dimensions are close to those rising in course of vinylchloride polymerization. At 0.4–0.7% of DIE minimum of SMP and viscosity is observed. Dimensions of SMP effect not only rheological behavior of the solution but the deformation of the fibers. Physico-mechanical properties are improved at lower dimensions of SMP and viscosity of the initial solutions.
