

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

*Г. Г. Уганова, Л. С. Гембцицкий, Л. Н. Верхомтина,
Е. Н. Губенкова*

Полиакрилонитрил (ПАН) в отличие от других полимеров винильного ряда не растворяется в неполярных растворителях, что объясняется некоторыми авторами [1] сильным межмолекулярным взаимодействием. Так как ПАН признается [2–4] жесткоцепным полимером, то представляло интерес выяснить взаимосвязь между жесткостью его макромолекул и особенностями студнеобразования этого полимера в некоторых средах, различающихся по полярности.

Объектом исследования служил нефракционированный образец ПАН эмульсионной полимеризации с $[\eta]=1,86$ в ДМФА и зольностью – 0,15%.

По данным [5] ДМФА относится к хорошим растворителям (дипольный момент 3,8 дебая). С целью изменения качества растворителя мы использовали смеси растворителей, позволявшие изменять их дипольные моменты. Зависимость «активности» растворителя для ПАН от величины дипольного момента была установлена в ряде работ [6, 7].

В качестве добавок применяли диоксан (ДО) с дипольным моментом, равным нулю, воду (1,3 дебая) и пропиленкарбонат (ПК) с дипольным моментом 4,1 дебая. Растворители очищали церогонкой под вакуумом. Растворы готовили после предварительного набухания (1 сутки) при 60–80° с перемешиванием.

Изучали вязкость разбавленных (0,1–1 г/дл) и концентрированных (5–15 г/дл) растворов в вискозиметре Уббелоде и реовискозиметре Геппнера соответственно. Температурный интервал исследования разбавленных растворов составлял 20–60°, концентрированных – 20–80°.

Разбавленные растворы. Из рис. 1 видно, что зависимость $[\eta]$ от состава смешанного растворителя для всех систем имеет максимум при различных количествах второго компонента. Объемная доля φ добавки в максимуме составляет 0,2; 0,4 и 0,01 для ДО, ПК и воды соответственно. Такой вид кривых $[\eta]=f(\text{состав})$ обусловлен увеличением и уменьшением размеров молекулярного клубка, вследствие сильного изменения природы растворяющей среды при различных соотношениях компонентов растворителя. Наиболее эффективна добавка воды, что, очевидно, объясняется специфическим взаимодействием полимера с двухкомпонентным растворителем и молекул растворителя между собой.

В литературе есть указания [8] на то, что ДМФА – сильно ассоциированная жидкость. Небольшие добавки во-

Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ от объемной доли нерас-
творителя в растворяющей среде для ДО (1),
 H_2O (2) и ПК (3)

ды могут разрушать ассоциаты ДМФА, тем самым улучшая качество растворителя $[\eta]$, и размеры клубков возрастают.

При дальнейшем увеличении содержания воды возможно образование гидратных соединений ДМФА [9], что может вызывать десольватацию и уменьшение размеров макромолекул ($[\eta]$).

ДО, имеющий нулевой дипольный момент и обязанный действовать как разбавитель, тем не менее вызывает появление максимума на кривых $[\eta]=f$ (состава) вместо ожидаемого монотонного снижения $[\eta]$.

ПК, имеющий дипольный момент, близкий к основному растворителю, не оказывает заметного влияния на $[\eta]$ до $\phi=0,4$; при дальнейшем возрастании количества ПК вязкость раствора резко падает.

Наличие полярных групп $C\equiv N$ в макромолекулах ПАН обусловливает взаимное отталкивание их [4] и наведенную жесткость цепи, поэтому

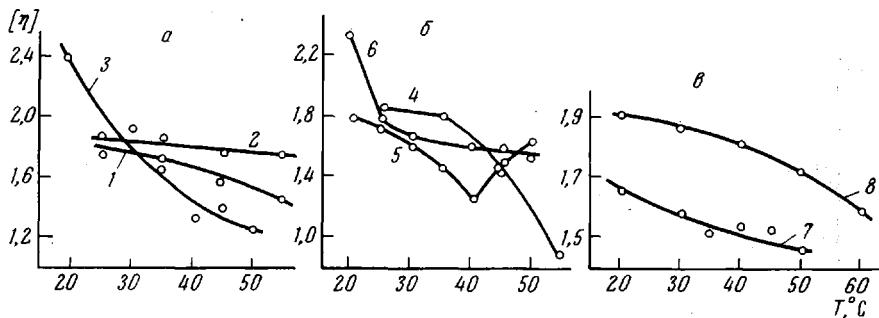


Рис. 2. Температурная зависимость $[\eta]$ для систем ДМФА – ДО (a), ДМФА – H_2O (b) и ДМФА – ПК (c) при объемной доле нерастворителя в растворяющей среде, равной 0,25 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,01 (4); 0,04 (5); 0,005 (6) и 0,4 (7); 8 – ДМФА

большое влияние на этот фактор оказывает сольватация групп $C\equiv N$ и экранирование их молекулами растворителя.

Следовательно, несмотря на то, что преобладающим типом взаимодействия в макромолекулах являются диполь-дипольные [10, 11], изменение полярности среды не является единственным фактором, определяющим конформационное состояние макромолекул в растворе.

Для наиболее характерных точек кривых рис. 1 были сняты температурные зависимости $[\eta]$, приведенные на рис. 2. Для всех исследованных составов, за исключением раствора ПАН в системе ДМФА – вода, с объемной долей воды, равной 0,04, наблюдается уменьшение $[\eta]$ с температурой. Для состава, соответствующего кривой 5, отмечается перегиб $[\eta]=f(T^\circ)$ при 40° . Как известно [12], в этой области температур возможно разрушение водородных связей, ответственных за образование гидратных соединений ДМФА.

Наиболее резкое падение $[\eta]$ с ростом температуры наблюдается при составах сред, соответствующих экстремумам (рис. 1).

Большой отрицательный температурный коэффициент $[\eta]$ ПАН представляет собой проявление сильного увеличения гибкости цепей с повышением температуры, аналогично таким жесткоцепным полимерам, как производные целлюлозы [13].

Температурные зависимости $[\eta]$ ПАН в ДМФА и ДМФА – ПК аналогичны (рис. 2, c).

Важными константами, характеризующими гидродинамические свойства макромолекул в растворе, являются константы K и a уравнения Марка – Куна – Хаувинка: $[\eta]=K_a M^a$. Для нахождения этих констант был использован метод Каваи и Ида [14], который позволяет рассчитать указанные константы по экспериментальным значениям $[\eta]$ нефракционированного образца. Оказалось (таблица), что значения K и a всех исследованных систем лежат в промежуточной области между величинами K и a

для гибкоцепных и жесткоцепных полимеров [15]. Следует заметить, что α для ДМФА – ПК – наименьшее.

Концентрированные растворы. Энергия активации вязкого течения, определяемая по температурной зависимости вязкости (рис. 3), мало меняется с изменением характера среды и оказывается в пределах 3–5 ккал/моль. Результаты, приведенные на рис. 3, на примере растворов с ДО показывают, что вязкость концентрированных растворов зависит от

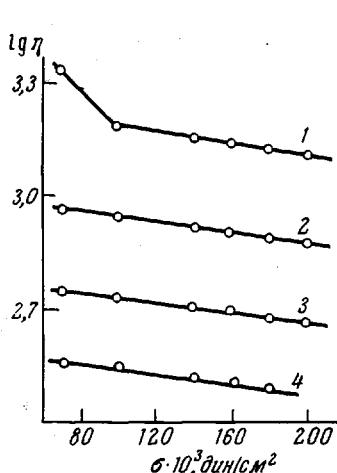


Рис. 3. Зависимость $\lg \eta$ от напряжения сдвига для 10%-ных растворов ПАН в ДМФА с добавкой ДО с $\varphi=0,15$ при 20° (1), 40° (2), 60° (3) и 80° (4)

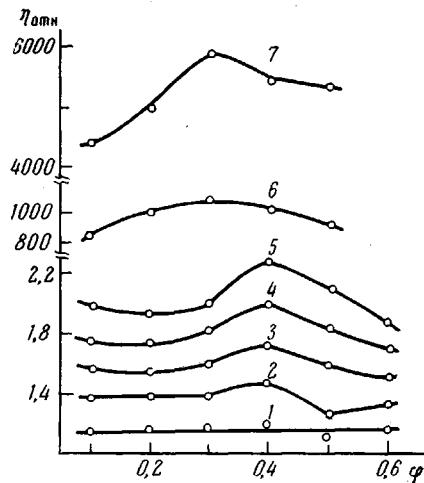


Рис. 4. Зависимость $\eta_{\text{отн}}$ от объемной доли ПК в ДМФА при концентрациях полимера в растворе, равных 0,1 (1); 0,2 (2); 0,3 (3); 0,4 (4); 0,5 (5); 10 (6) и 15 г/дл (7)

напряжения сдвига σ во всем температурном интервале, убывая с увеличением σ в измеренной области напряжений.

Характер изменения $\eta_{\text{отн}}$ от состава растворителя для концентрированных растворов ПАН различен при добавках ПК и ДО (рис. 4). Как указывалось выше (рис. 1), $[\eta]$ изменяется с составом бинарного растворителя по кривой с максимумом.

Изменение $\eta_{\text{отн}}$ для концентрированных растворов ПАН в смеси ДМФА – ПК аналогично изменению $[\eta]$, тогда как в смеси ДМФА – ДО – противоположно.

Значения констант a и $K_\eta \cdot 10^4$ для растворов ПАН в различных растворителях при 25°

ДМФА : : ДО *	a	$K_\eta \cdot 10^4$	ДМФА : : H_2O *	a	$K_\eta \cdot 10^4$	ДМФА : : ПК *	a	$K_\eta \cdot 10^4$
0,05	0,74	3,2	0,005	0,73	3,64	0,1	0,73	3,69
0,1	0,76	2,9	0,01	0,77	2,9	0,2	0,75	3,2
0,15	0,8	2,51	0,02	0,7	3,37	0,3	0,74	3,09
0,2	0,8	2,51	0,03	0,72	3,58	0,4	0,74	3,03
0,25	0,77	2,82	0,04	0,76	2,89	0,5	0,71	4,15
						0,6	0,72	3,7

* Объемная доля добавки к ДМФА.

Исходя из представлений, изложенных в [16], бинарный растворитель ДМФА – ПК является активной растворяющей средой, повышающей (за счет сольватации и разрыва внутри- и межмолекулярных дипольных связей) гибкость макромолекул ПАН. Следствием этого является аналогия

поведения разбавленных и концентрированных растворов ПАН в этой среде (рис. 4 и рис. 1, кривая 3).

В противоположность этому, добавление в ДМФА ДО повышает жесткость цепей макромолекул ПАН. Таким образом, даже для такого жестко-цепного полимера, как ПАН ($a=0,7-0,8$), можно изменять гибкость молекулы, варьируя состав смешанного растворителя.

Установлена корреляция между способностью к застудневанию системы и составом растворяющей среды. О переходе раствора в студень судили по потери текучести системы. Растворы ПАН (15 г/дл) в ДМФА с добавкой ДО не застудневали.

Замена ДО на ПК приводит к образованию студней, причем чем больше содержание ПК, тем быстрее формируется студень. Студень образуется через 6, 2 и 1 сутки для соотношений ДМФА : ПК, равных 80 : 20, 60 : 40 и 50 : 50 соответственно. Очевидно, указанное различие связано с конформационными изменениями молекул полимера в результате специфического взаимодействия с растворителем, изменяющим гибкость макромолекул.

Научно-исследовательский институт химии
Саратовского государственного университета
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
24 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Houtz, Text. Res. J., 20, 786, 1950.
2. W. R. Krigbaum, J. W. Tokina, J. Polymer Sci., 53, 467, 1960.
3. C. R. Bohn, J. R. Schaeffgen, W. O. Stabbon, J. Polymer Sci., 55, 531, 1961.
4. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 28, 213, 1958.
5. А. Б. Пакшвер, Б. Э. Геллер, Химия и технология производства волокна нитрон, Госхимиздат, 1960, стр. 51.
6. M. K. Phibbs, J. Phys. Chem., 59, 346, 1955.
7. А. Н. Бараш, Диссертация, 1970.
8. P. G. Pyranik, K. Venkata Ranuah, Proc. Ind. Akad. Sci., A54, 69, 1961.
9. Б. Э. Геллер, Ж. физ. химии, 35, 1105, 1961.
10. R. B. Beevers, Polymer, 8, 463, 1967.
11. Г. Г. Угланова, Л. С. Гембицкий, И. Л. Евтушенко, Высокомолек. соед., Б16, 260, 1974.
12. А. Н. Савицкая, И. Б. Клименко, В. Ф. Андросов, Л. А. Вольф, Механика полимеров, 1971, 327.
13. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 278.
14. T. Kawai, E. Ida, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 194, 40, 1962.
15. T. Kawai, J. Polymer Sci., 54, 343, 1961.
16. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, С. Б. Кленина, В. И. Новицкая, П. К. Сидорова, Т. А. Усольцева, Высокомолек. соед., А14, 1381, 1972.

УДК 541.64:539.2

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ УПОРЯДОЧЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА

**Г. Д. Литовченко, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина,
Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков**

В работах [1–3] установлено, что растворы поли-*n*-бензамида (ППБА) в конц. H_2SO_4 и в ДМАА при концентрациях выше 5 вес. % образуют систему плоских ассоциатов, характеризуемых определенным межплоскостным расстоянием, т. е. жидкокристаллическую фазу. В этой связи представляют большой научный и практический интерес исследования структуры изделий, получаемых из растворов полимеров, находящихся в жидкокристаллическом состоянии.

Цель настоящей работы — изучение способности макромолекул ППБА к упорядочению при выделении его из раствора.