

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541(64+8):532.77

## СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В ХОРОШИХ И ПЛОХИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЭТИХ РАСТВОРОВ

*М. П. Зверев, П. И. Зубов, А. Н. Бараш,  
Л. П. Никонорова, Л. В. Иванова*

Показано, что при растворении полярных и неполярных полимеров в разных растворителях происходит или изменение величины среднеквадратичного расстояния между концами макромолекул и характеристической вязкости (хорошие растворители), или образование устойчивых ассоциатов (плохие растворители). Вязкость концентрированных растворов полимеров в хороших растворителях тем выше, чем выше величина среднеквадратичного расстояния макромолекул или, характеристической вязкости. При переходе к плохим растворителям происходит изменение коэффициента вязкости растворов полярных полимеров, которое связано с перераспределением связей между активными группами макромолекул. В неполярных полимерах подобной зависимости не наблюдается. Качество растворителя оказывает влияние на снижение  $T_c$  полярных полимеров и практически не влияет на изменение  $T_c$  неполярных полимеров. Механическая прочность неориентированных волокон, полученных из эквивалентных концентрированных растворов полярных полимеров в разных растворителях при одинаковых условиях осаждения, определяется структурой, образующейся при фазовом переходе, которая в свою очередь зависит от структуры концентрированного раствора.

В литературе имеются различные представления о влиянии растворителей на свойства высокомолекулярных соединений, которые в ряде случаев приводят к противоречивым рекомендациям [1—7].

В данной работе на основании сопоставления свойств разбавленных и концентрированных растворов полярных и неполярных полимеров в разных растворителях и свойств изделий, полученных из этих растворов, сделана попытка оценить влияние «качества» растворителей на изменение свойств полимерных изделий.

### Экспериментальная часть

Для изучения влияния растворителей на свойства разбавленных и концентрированных растворов были выбраны полимеры разной химической природы: дивинилстирольный сополимер, содержащий 30% стирола (СКС-30), с  $T_c = -55^\circ$ ; дивинилнитрильный сополимер, содержащий 26% нитрила акриловой кислоты (СКН-26), с  $T_c = -35^\circ$ , сополимер винилацетата с винилиденцианидом, содержащий 52% винилиденцианида (ВА-ВДЦ) с  $T_c = 130^\circ$ .

Примененные для указанных сополимеров растворители приведены в табл. 1. Дипольные моменты растворителей определяли путем измерения диэлектрических проницаемостей бензольных растворов при  $25^\circ$ . Исследование свойств разбавленных растворов осуществляли вискозиметрическим методом и методом светорассеяния на фотогениодиффузометре фирмы «Sofica». Средневесовой молекулярный вес, среднеквадратичное расстояние между концами макромолекул и второй вириальный коэффициент определяли по методу Зимма [8]. Вязкость растворов полимеров измеряли на реовискозиметре Геппера [5] при  $\sigma = 20 \text{ кГ/см}^2$  и на ротационном вискозиметре типа плоскость — конус [9]. Измерения вязкости проводили в интервале градиентов скорости сдвига  $\gamma$   $0,4\text{--}4 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$ . Для изученных систем  $\eta$  не изменялась при

Таблица 1

## Свойства разбавленных растворов сополимеров

Растворитель	Диполь- ный момент, $\text{дебаи}$	СКС-30					СКН-26					ВА-ВДЦ		
		[η]	$M_w \cdot 10^{-6}$	$(\bar{r}^2)^{1/2},$ Å	$A_2 \cdot 10^{-5}$	$Q, \text{кал/с}$	[η]	$M_w \cdot 10^{-6}$	$(\bar{r}^2)^{1/2},$ Å	$A_2 \cdot 10^{-5}$	$Q, \text{кал/с}$	[η]	$k_1$	$Q, \text{кал/с}$
ДТМ	1,33	2,31	1,87	1910	5,80	-0,56	0,98	—	—	—	—	0,92	—	—
ДКМ	1,45	2,12	1,87	1715	4,93	-0,45	Ограничено набухает	—	—	—	—	—	—	—
ДБС	2,48	1,32	—	—	Величина отрицательная	-0,16	1,22	1,48	3162	2,91	-0,17	—	—	—
ДБФ	2,88	Ограничено набухает	—	—	—	—	2,21	1,37	3362	6,08	0,17	—	—	—
ДМФА	3,84	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,08	0,86	16,5
ДМСО	4,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,61	0,35	20,1
ДМФА — $\text{H}_2\text{O}$ (88 : 12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,82	0,91	13,3
ДМСО — $\text{H}_2\text{O}$ (88 : 12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,10	0,69	14,0

увеличении  $\gamma$  в 2–10 раз. Модуль сдвига  $G_0 = \eta_0/\tau_0$  оценивали по начальному наклону кривой зависимости напряжения сдвига от времени деформации, а время релаксации  $\tau_0$  — по отношению величины максимальной ньютоновской вязкости  $\eta_0$  к  $G_0$ . Ошибка измерений не превышала 10%.

Теплоты растворения полимеров определяли на адиабатическом калориметре Скуратова [10]. Термомеханические свойства пластифицированных полимеров изучали на динамометрических весах Каргина [11]. Механические свойства образцов измеряли на динамометре типа Поляни [12]. Плотность полимеров определяли флотационным методом [13].

Формование волокна осуществляли из 13%-ных растворов сополимера ВА-ВДЦ в ДМСО, ДМФА и смеси указанных растворителей с водой, которые мы условно назвали смешанными растворителями. По выходе из фильтры раствор поступал в осадительную ванну, содержащую 40% растворителя и 60% воды.

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты расчета молекулярного веса, второго вириального коэффициента  $A_2$ , среднеквадратичного расстояния между концами макромолекул  $(\bar{r}_z^2)^{1/2}$ , интегральной теплоты растворения  $Q$ , величины характеристической вязкости  $[\eta]$  и константы Хаггинса  $k_1$  исследуемых сополимеров в разных по химической природе растворителях. Для СКС-30 в дибутилсебацинате (ДБС) и для СКН-26 в дитолилметане (ДТМ) определить  $M_w$ ,  $A_2$  и  $(\bar{r}_z^2)^{1/2}$  по методу Зимма не представлялось возможным, поскольку экстраполяция кривых при всех концентрациях к нулевому углу происходит в отрицательной области. Это указывает на образование крупных ассоциатов СКС-30 и СКН-26 в указанных растворителях.

На рис. 1 приведены диаграммы Зимма для растворов СКС-30 в ДТМ и в ДБС, в котором при растворении полимера, по-видимому, образуются устойчивые ассоциаты, состоящие из большого числа макромолекул. Аналогичные диаграммы были получены для других систем полимер — растворитель. Сополимер СКС-30 в дибутилфталате (ДБФ), а сополимер СКН-26 в дикумилметане (ДКМ) не растворяются при 25° (ограниченно набухают). Из табл. 1 следует, что величина  $A_2$ , которая характеризует взаимодействие молекул полимера с молекулами растворителя, уменьшается при увеличении полярности растворителя для неполярного дивинилстирольного полимера и возрастает для полярного дивинилнитрильного сополимера. Между величинами  $A_2$ ,  $(\bar{r}_z^2)^{1/2}$  и  $[\eta]$  для растворов СКС-30 и СКН-26 наблюдается корреляция: чем больше взаимодействие между молекулами полимера и растворителя ( $A_2$ ), тем выше  $(\bar{r}_z^2)^{1/2}$  и  $[\eta]$ . Величина характеристической вязкости уменьшается для растворов полимеров, в которых не происходит молекулярного растворения (растворы СКС-30 в ДБС и СКН-26 в ДТМ).  $Q$  снижается при уменьшении полярности растворителя. Исключение составляет система СКН-26 — ДТМ, в которой  $Q=0,92$  ккал/г полимера, в то время как для системы СКН-26 — ДБС  $Q=-0,17$  ккал/г полимера. Возрастание теплового эффекта растворения СКН-26 в ДТМ, по-видимому, связано с изменением числа связей между звенями макромолекул в растворе [13].

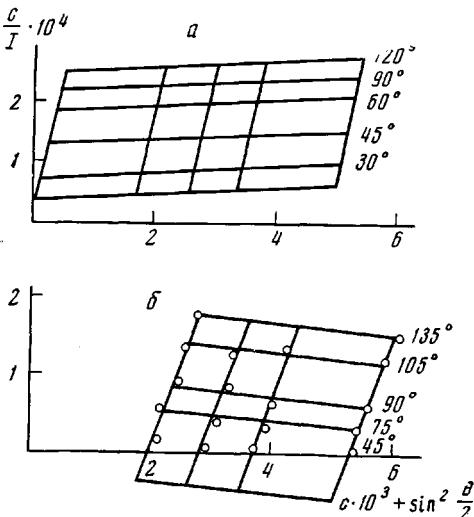


Рис. 1. Диаграммы Зимма для растворов СКС-30 в ДТМ (а) и ДБС (б)

Для разбавленных растворов ВА-ВДЦ в ДМФА и ДМСО  $k_1$ , которая, как и величина  $A_2$ , характеризует взаимодействие молекул полимера с молекулами растворителя, при увеличении полярности растворителя снижается; при этом наблюдается возрастание характеристической вязкости раствора. При введении в ДМФА и ДМСО воды вследствие снижения полярности растворителя уменьшается взаимодействие между молекулами полимера и молекулами смешанного растворителя (возрастает  $k_1$ ) и понижается  $[\eta]$ . Последнее, вероятно, связано с образованием ассоциатов мак-

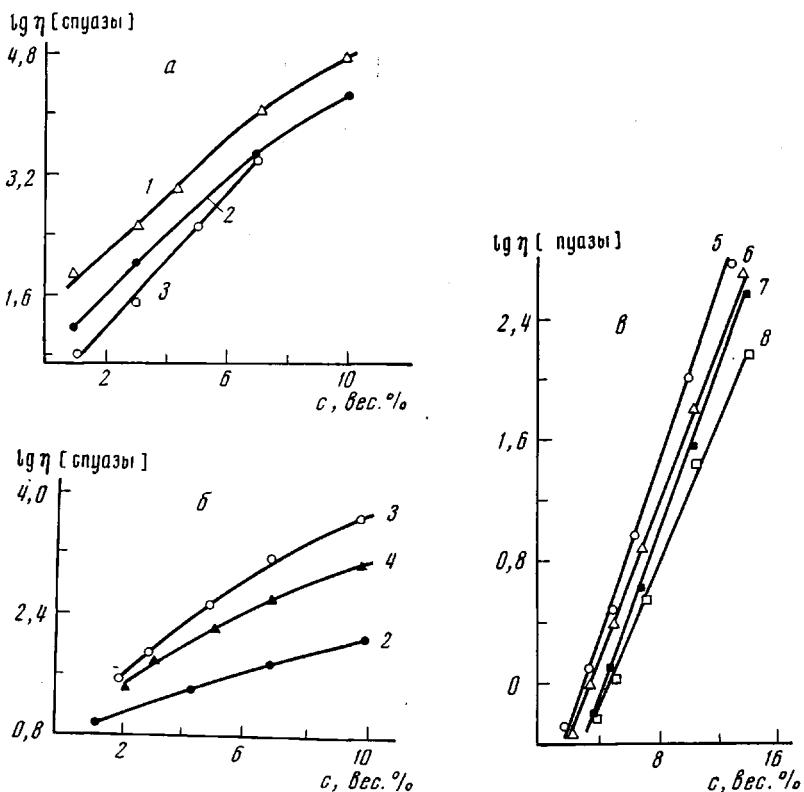


Рис. 2. Зависимость  $\eta$  растворов СКН-26 (а), СКС-30 (б) и ВА-ВДЦ (в) от концентрации полимера в растворах в ДБФ (1), ДБС (2), ДТМ (3), ДКМ (4), ДМСО —  $H_2O$  (88:12) (5), ДМСО (6), ДМФА —  $H_2O$  (88:12) (7) и в ДМФА (8)

ромолекул сополимера ВА-ВДЦ в смешанных растворителях так же, как это наблюдалось для растворов сополимера СКМ-30 в ДБС и сополимера СКН-26 в ДТМ.

Из рис. 2 и табл. 2 видно, что в исследуемом диапазоне концентраций сополимеров с для большинства систем наблюдается симбатная зависимость между вязкостью разбавленных и концентрированных растворов. Для растворов СКН-26 в ДТМ и сополимера ВА-ВДЦ в смешанных растворителях не наблюдается подобная зависимость. Так, вязкость раствора СКН-26 в ДТМ при  $c \sim 7\%$  соответствует вязкости этого полимера в ДБС, в то время как значения величин вязкости при более низких концентрациях дивинилнитрильного полимера в ДТМ ниже, чем в ДБС. Для растворов ВА-ВДЦ в смешанных растворителях изменение знака коэффициента вязкости происходит при концентрациях раствора  $\sim 3\%$ .

Из сопоставления данных, приведенных в табл. 2, следует, что при одинаковых концентрациях растворов сополимеров величины  $\eta_0$ ,  $G$  и  $\tau_0$  выше для растворов полярных полимеров. Кроме того, значения  $\eta_0$ ,  $G$  и  $\tau_0$  для растворов неполярного сополимера СКС-30 в хороших растворителях в не-

сколько раз выше по сравнению с значениями этих величин в плохих растворителях, в то время как для растворов полярных полимеров в некоторых плохих растворителях значения  $\eta_0$ ,  $G$  и  $\tau_0$  выше, чем в растворах в хороших растворителях.

Таким образом, изменение знака коэффициента вязкости при переходе от разбавленных к концентрированным растворам характерно для полярных полимеров в плохих растворителях. Можно предположить, что в концентрированных растворах полярных полимеров в плохих растворителях

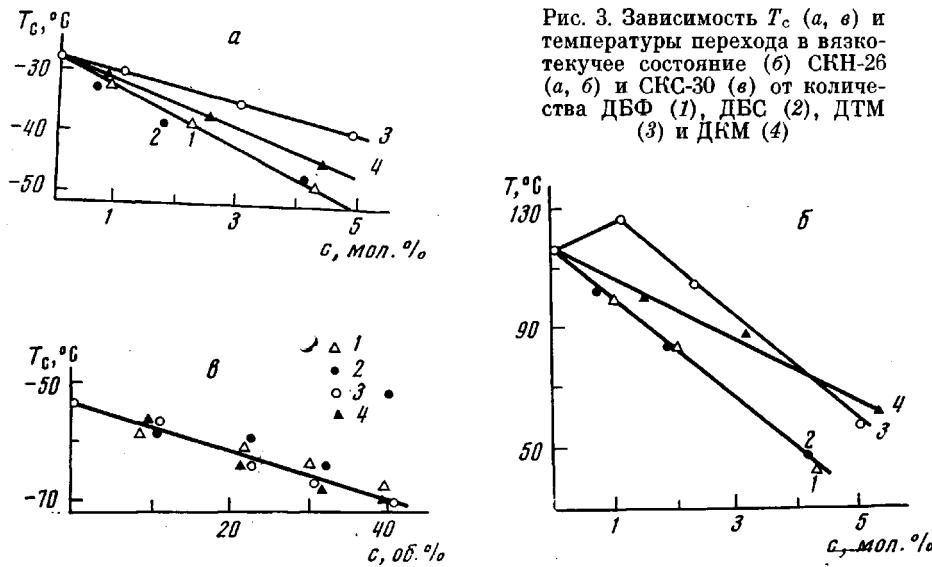


Рис. 3. Зависимость  $T_g$  (а, в) и температуры перехода в вязкотекущее состояние (б) СКН-26 (а, б) и СКС-30 (в) от количества ДБФ (1), ДБС (2), ДТМ (3) и ДКМ (4)

вследствие высокого взаимодействия между активными группами макромолекул происходит перераспределение связей, которое приводит к изменению структуры раствора; перераспределение связей при увеличении концентрации полимера является энергетически выгодным, поскольку большое число активных групп участвует во взаимодействии и может компенсировать уменьшение энтропии. Для растворов неполярного дивинилстирольного сополимера (СКС-30) в плохом растворителе не наблюдается перемены знака коэффициента вязкости, несмотря на то, что при растворе-

Таблица 2  
Реологические свойства концентрированных растворов сополимеров

Система	Концентрация полимера, вес. %	$\eta_0$ , пузз	$G$ , дин/см <sup>2</sup>	$\tau_0$ , сек.
СКС-30 — ДТМ	7	16,5	1690	0,0095
СКС-30 — ДКМ	10	45,0	2500	0,0180
СКС-30 — ДБС	7	4,2	590	0,0071
СКН-26 — ДТМ	10	15,0	1600	0,0093
СКН-26 — ДБС	10	1,0	330	0,0003
СКН-26 — ДБФ	7	22,0	1640	0,0130
СКН-26 — ДБФ	7	22,0	2000	0,0110
СКН-26 — ДБФ	7	88,0	2800	0,0310
ВА-ВДЦ — ДМФА	10	600,0	3700	0,1600
ВА-ВДЦ — ДМСО	13	210,0	3540	0,0580
ВА-ВДЦ — 88% ДМФА — 12% H <sub>2</sub> O	13	900,0	4680	0,2560
ВА-ВДЦ — 90% ДМСО — 10% H <sub>2</sub> O	13	500,0	4150	0,1200
ВА-ВДЦ — 90% ДМСО — 10% H <sub>2</sub> O	13	1450,0	5100	0,2840

нии этого полимера также образуются устойчивые ассоциаты. Это объясняется тем, что данный полимер имеет слабые межмолекулярные связи, которые, по-видимому, не могут компенсировать уменьшение энтропии системы.

Из рис. 3, *a*, *b* следует, что понижение  $T_c$  и температуры перехода в вязкотекучее состояние для СКН-26, пластифицированного ДБФ и ДБС, пропорционально мольной доле введенного полярного пластификатора [14]. При пластификации СКН-26 ДТМ и ДКМ также наблюдается понижение  $T_c$ , но оно меньше, чем в присутствии полярных пластификаторов.

Таблица 3

**Плотность  $d$  систем полимер — пластификатор**

Система	Концентрация пластификатора, вес. %	$d, \text{г/см}^3$		Изменение удельных объемов, $\text{см}^3/\text{г}$
		найдено	вычислено	
СКН-26 — ДТМ	5,0	0,9685	0,9642	0,0046
СКН-26 — ДКМ	4,8	0,9680	0,9640	0,0040
СКН-26 — ДБС	4,2	0,9595	0,9622	-0,0030
СКН-26 — ДБФ	4,8	0,9630	0,9678	-0,0052
СКС-30 — ДТМ	11,6	0,9232	0,9264	-0,0037
СКС-30 — ДКМ	11,8	0,9220	0,9223	-0,0003
СКС-30 — ДБС	11,8	0,9220	0,9212	0,0010

При концентрации ДТМ в СКН-26 ~1,5 мол. % (5 вес. %) температура перехода в вязкотекучее состояние выше, чем для исходного полимера [13], что может быть связано с образованием более плотной структуры полимера (табл. 3).

Механизм пластификации СКН-26 в присутствии полярных веществ отличается от механизма пластификации неполярными веществами. Понижение  $T_c$  при введении полярных пластификаторов обусловлено блокированием активных групп полимера [14], в то время как при введении неполярных пластификаторов оно связано с уменьшением концентрации полимера в системе, и поэтому эффект пластификации ниже. При пластификации неполярного СКС-30 снижение  $T_c$  в присутствии хорошего пластификатора несколько выше, чем в присутствии плохого (рис. 3, *a*), однако

Таблица 4

**Свойства невытянутых волокон, полученных из 13%-ных растворов ВА-ВДЦ в разных растворителях**

Растворитель	$\eta_0$ , пазы	Прочность, рассчитанная на начальное сечение, $\text{kГ/мм}^2$	Удлинение, %	Прочность, рассчитанная на истинное сечение, $\text{kГ/мм}^2$	$d$ , $\text{г/см}^3$
ДМФА	210	2,8	12,0	3,1	1,2210
88% ДМФА — 12% $\text{H}_2\text{O}$	500	3,6	13,5	4,0	—
ДМСО	900	3,7	16,4	4,4	1,2240
88% ДМСО — 12% $\text{H}_2\text{O}$	1450	4,4	21,0	5,3	—

эти отличия незначительны. При 40%-ной концентрации ДБС в СКС-30  $T_c$  резко возрастает и становится равной  $T_c$  исходного полимера. Аналогичное явление для некоторых систем полимер — пластификатор наблюдал Каггин и Малинский [15].

Результаты, представленные в табл. 4, показывают, что существует зависимость между свойствами невытянутых волокон и вязкостью кон-

центрированных растворов. Свойства невытянутых волокон, как было показано в [16], зависят от структур, образующихся в результате фазового разделения при осаждении раствора полимера. В связи с этим можно предположить, что механическая прочность невытянутых волокон, полученных из эквиконцентрированных растворов методом осаждения, определяется структурами, образующимися в результате фазового разделения, которые в свою очередь зависят от структуры концентрированного раствора сополимера ВА-ВДЦ. Корреляция между вязкостью концентрированных растворов полимеров и свойствами пленок, сформованных из этих растворов, была обнаружена в работах [1—3]. Авторы работы [2] считают, что образование упорядоченных структур более вероятно в плохом растворителе.

Между тем из данных, представленных в данной работе и опубликованных ранее [17, 18], по свойствам растворов полиакрилонитрила следует, что ухудшение качества растворителя не всегда приводит к изменению знака коэффициента вязкости при увеличении концентрации полимера в растворе и повышению механической прочности сформованных волокон.

Действительно, из четырех используемых растворителей самым плохим является смешанный растворитель состава 88% ДМФА — 12%  $H_2O$ , однако прочность волокна, сформованного из раствора сополимера в указанном растворителе, не выше прочности волокна, полученного из раствора в ДМСО.

Таким образом, из анализа представленных результатов следует, что при молекулярном растворении в хороших растворителях изменяется среднеквадратичное расстояние между концами макромолекул и характеристическая вязкость, а в плохих растворителях происходит образование устойчивых ассоциатов. При ограниченной растворимости образуется двухфазная система.

Свойства концентрированных растворов полимеров также зависят от качества растворителя. В хороших растворителях вязкость концентрированных растворов будет тем больше, чем выше среднеквадратичное расстояние между концами макромолекул. В плохих растворителях вязкость концентрированного раствора зависит от полярности полимера. При увеличении концентрации полярного полимера в плохом растворителе происходит перераспределение связей между активными группами, которое приводит к изменению коэффициента вязкости. Подобное явление не наблюдается для растворов неполярных полимеров.

Свойства пластифицированных полимеров, так же как и концентрированных растворов, зависят от качества растворителя для полярных полимеров и не зависят для неполярных полимеров.

Механическая прочность неориентированных волокон определяется структурами, получающимися при фазовых переходах в процессе осаждения полимера, которые в свою очередь, по-видимому, зависят от структуры концентрированных растворов.

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

Поступила в редакцию  
25 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kriston, M. Dimitrov, Plaste und Kautshuk, 11, 77, 1964.
2. М. Курбаналиев, А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Механика полимеров, 1968, 358.
3. Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова, Высокомолек. соед., А11, 951, 1969.
4. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Карагин, Коллоидн. ж., 9, 109, 367, 1947; М. П. Зверев, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 18, 679, 1956; 19, 201, 1957; Т. В. Дорохина, А. С. Новикова, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 361, 1959.

5. М. П. Зверев, А. Н. Бараш, П. И. Зубов, Л. П. Никонорова, Л. В. Иванова, Высокомолек. соед., А9, 927, 1967.
6. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 148, 886, 1963; П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 167.
7. С. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971, стр. 356.
8. В. Н. Зимш, J. Chem. Phys., 46, 1099, 1963.
9. А. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. М. Леонов, Ротационные приборы, «Машиностроение», 1968.
10. С. М. Скуратов, Коллоидн. ж., 9, 133, 1947.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 630, 1949.
12. Р. И. Фогельсон, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
13. М. П. Зверев, С. П. Ручинский, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 149, 128, 1963.
14. С. Н. Журков, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 66; С. Н. Журков, Докл. АН СССР, 47, 493, 1945; 49, 201, 1945.
15. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 72, 725, 1950; 73, 967, 1950; В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 255.
16. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Химич. волокна, 1969, № 5, 17, 28; М. М. Иовлева, С. И. Бандуряц, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б10, 166, 1968; Б12, 708, 1970.
17. М. П. Зверев, А. Н. Бараш, К. А. Кострова, Химич. волокна, 1968, № 6, 78; А. Н. Бараш, М. П. Зверев, К. А. Кострова, Химич. волокна, 1969, № 1, 39.
18. М. П. Зверев, А. Н. Бараш, И. С. Дорохина, Г. А. Михелева, Химич. волокна, 1970, № 5, 22.