

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 5

УДК 541.64:532.135

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПРИВИТЫХ  
СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТИЛА  
С ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОМ И ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДОМ**

*Шалаби С.Э., Назарьяна Л.А., Роговина Л.З.,  
Габриелян Г.А.*

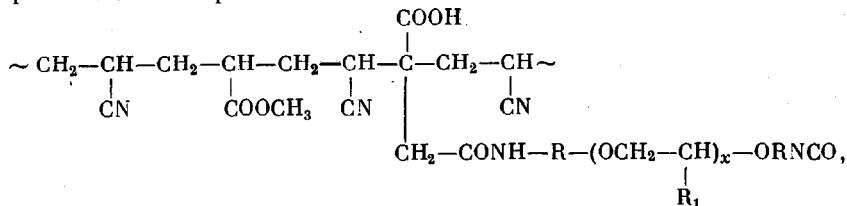
Исследованы реологические свойства растворов привитых сополимеров поликарбонита с полиэтиленоксидом и полипропиленоксидом с различным числом и длиной привитых цепей, имеющих одинаковую молекулярную массу, с целью выяснения взаимосвязи между природой, числом и длиной привитых цепей и свойствами растворов сополимеров. Кривые течения растворов сополимера ПАН с полиэтиленоксидом имеют такой же характер, как и для сополимера с полипропиленоксидом, но ньютоновский характер течения сополимеров первого типа сохраняется до более высоких скоростей сдвига. С увеличением числа привитых цепей ( $M=1000$ ) вязкость растворов обоих типов сополимеров проходит через минимум, однако для растворов сополимера ПАН с полипропиленоксидом минимальное значение вязкости имеет место при сравнительно меньшем числе привитых цепей. Увеличение длины привитых цепей приводит к возрастанию вязкости растворов. На повышение вязкости в большей степени влияет число боковых цепей, чем их длина. Структурирование растворов привитых сополимеров в результате агрегации боковых цепей обусловливает повышение вязкости во времени тем интенсивнее, чем больше длина боковых цепей и меньше их гибкость. Темпера- лота активации вязкого течения не зависит от температуры и увеличивается с увеличением ММ и числа привитых цепей в случае сополимера ПАН с полипропиленоксидом.

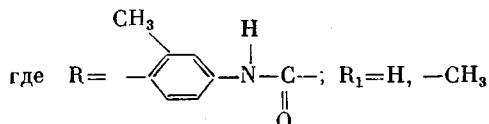
Несмотря на многочисленные работы, проведенные в области изучения свойств привитых сополимеров, вопросы, связанные с исследованием свойств растворов привитых сополимеров, мало изучены. Это обусловлено в основном трудностью получения привитых сополимеров с заранее заданными длиной и числом привитых цепей.

Недавно был разработан новый метод получения привитых сополимеров, позволяющий получить сополимеры с различными числом и длиной привитых цепей, имеющих одинаковую молекулярную массу [1, 2]. Использование этого метода дает возможность установить взаимосвязь между числом, длиной привитых цепей и свойствами растворов привитых сополимеров.

Целью данной работы являлось изучение зависимости вязкости концентрированных растворов привитых сополимеров поликарбонитала (ПАН) с полипропиленоксидом (ППО) и полиэтиленоксидом (ПЭО) от числа привитых цепей и их длины, а также от молекулярной массы всего привитого полимера.

Привитые сополимеры состава





были получены взаимодействием тройного сополимера акрилонитрила с метилакрилатом, содержащего небольшое количество итаконовой кислоты (1,7%) с макро-дизоцианатами, синтезированными на основе олигомеров пропиленоксида с  $M=600$ ,  $1000$ ,  $2000$  и этиленоксида с  $M=1000$ , содержащих концевые изоцианатные группы. Молекулярная масса исходного сополимера составляла  $56\ 000$ . Следовательно, длина боковых цепей была значительно ниже, чем основной цепи.

Привитые сополимеры получали в гомогенной среде в растворе полимера в ДМФ по методике, описанной в работе [1]. Число привитых цепей изменяли в пределах

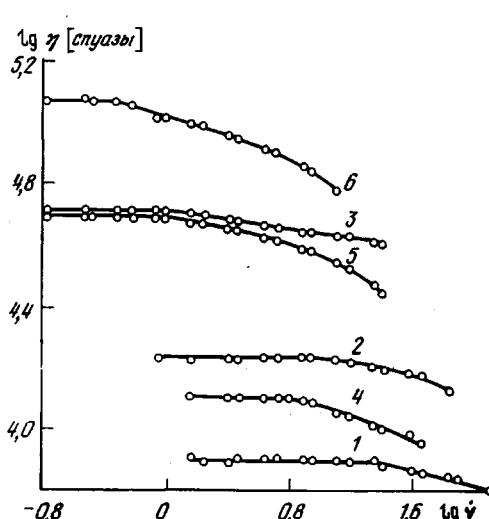


Рис. 1

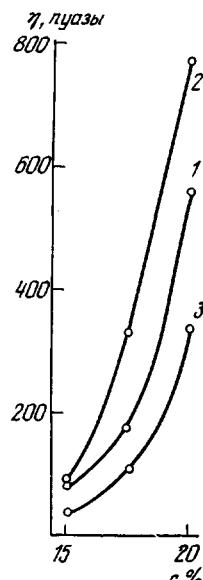


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости концентрированных растворов исходного сополимера акрилонитрила (1-3) и привитого сополимера ПАН с ППО, содержащего три привитые цепи с  $M=2000$  (4-6), от скорости сдвига. Концентрация раствора 15 (1, 4); 17,5 (2, 5) и 20% (3, 6)

Рис. 2. Зависимость вязкости растворов исходного сополимера (1) и привитых сополимеров ПАН, содержащих пять привитых цепей ППО с  $M=1000$  (2) и 600 (3), от концентрации полимера в растворе

1-10, распределение привитых цепей по основной цепи было статистическим.

Состав привитых сополимеров характеризовали по содержанию азота и карбоксильных групп [3].

Для изучения свойств растворов привитых сополимеров в ДМФ использовали 15, 17,5 и 20%-ные растворы, обычно применяемые для формования волокон. Измерения вязкости проводили в ротационном вискозиметре «реотест» при постоянной скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  в интервале  $10^{-1}$ - $10^3$  сек $^{-1}$ .

Из кривых течения, приведенных на рис. 1, видно, что в значительной области скоростей сдвига вязкости растворов как исходного, так и привитого сополимера не зависят от скорости сдвига и только при достаточно больших  $\dot{\gamma}$  происходит переход к неньютоновскому течению, причем значение  $\dot{\gamma}$  уменьшается с увеличением концентрации раствора. Аналогичная зависимость была получена при изучении растворов привитых сополимеров, содержащих 5 привитых цепей ППО с  $M=600$  и 1000 на одну основную цепь.

Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации показана на рис. 2. Видно, что характер этой зависимости одинаков для исходного и привитых сополимеров.

В таблице приведены значения наибольшей ньютоновской вязкости 15%-ных растворов привитых сополимеров с различным числом и молекулярной массой привитых цепей ППО, а также характер изменения вязкости во времени.

Как видно из данных таблицы, при введении малого числа привитых цепей (до трех цепей с  $M=1000$  на одну макромолекулу ПАН) вязкость

**Зависимость вязкости растворов привитых сополимеров от молекулярной массы и числа привитых цепей**

Образец, №	Полимер	Число привитых цепей на тысячу элементарных звеньев	ММ привитой цепи	Вязкость свежеприготовленного раствора, пузы	Вязкость через 20 суток, пузы	Прирост вязкости, %
1	ПАН	0	0	79,4	—	—
2	ПАН - ППО	5	600	47,9	51,1	7,2
3	То же	3	1000	63,1	70,8	12,2
4	»	5	1000	91,2	113,5	24,4
5	»	6	1000	149,6	—	—
6	»	7	1000	169,8	—	—
7	»	3	2000	125,9	179,9	42,9

снижается по сравнению с исходным сополимером полиакрилонитрила, а при дальнейшем увеличении числа привитых цепей резко возрастает. При сопоставлении вязкостей растворов привитых сополимеров с одинаковым числом привитых цепей, но с различной их длиной (образцы 2 и 4; 3 и 7) можно сделать вывод, что с увеличением длины привитой цепи вязкость заметно возрастает.

Прививка приводит одновременно как к возникновению разветвленности полимера, так и к возрастанию его молекулярной массы. Так как вязкость растворов полимеров очень сильно зависит от их молекулярной массы [4], то для изучения влияния разветвленности на свойства растворов необходимо попытаться устранить одновременное влияние этих двух факторов, т. е. сравнивать полимеры одинаковой молекулярной массы.

Представляло интерес сопоставить вязкость привитых сополимеров, в которых одна и та же молекулярная масса достигалась введением одинакового количества привитого полимера, но путем изменения либо числа, либо длины привитых цепей. Объектами исследования были привитые сополимеры, содержащие три и шесть боковых цепей с  $M=2000$  и 1000 соответственно. Результаты исследований показали, что на повышение вязкости в большей степени влияет число боковых цепей, чем их длина.

Сравнение кривых течения растворов одной и той же концентрации для полимеров с различным количеством привитых цепей (рис. 3) показывает, что с возрастанием числа привитых цепей ППО влияние скорости сдвига на снижение вязкости растворов сополимеров проявляется при более низких значениях  $\dot{\gamma}$  (например, кривые 2 и 6).

Известно, что снижение вязкости системы при изменении скорости или напряжения сдвига (так называемая аномалия вязкости) свидетельствует о наличии в ней структуры, разрушающейся под действием приложенного механического поля [4]. В случае растворов полимеров, чем больше жесткость макромолекулы или чем более «плохой» растворитель, тем сильнее структурирован раствор полимера и тем резче выражена аномалия вязкости [5, 6]. Такое увеличение аномалии вязкости раствора происходит, как видно из рис. 3, при прививке трех цепей с  $M=2000$  и шести и семи цепей с  $M=1000$ . В этих же растворах, как уже было отмечено, возрастает наи-

большая ньютоновская вязкость и расширяется область неニュтоновского течения. Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что увеличение длины и числа привитых цепей приводит к значительному повышению степени структурирования растворов сополимеров ПАН с ППО.

Необходимо отметить, что исследованные растворы не являются достаточно устойчивыми во времени. Вязкость этих растворов, как это видно из данных таблицы, непрерывно возрастает и тем быстрее, чем больше коли-

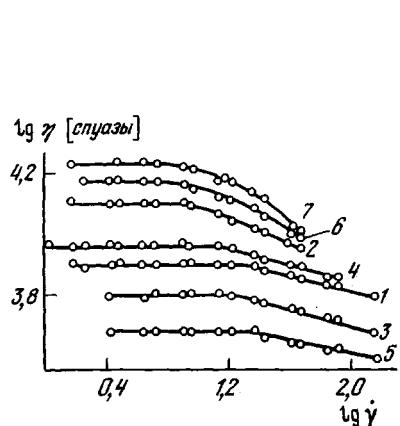


Рис. 3

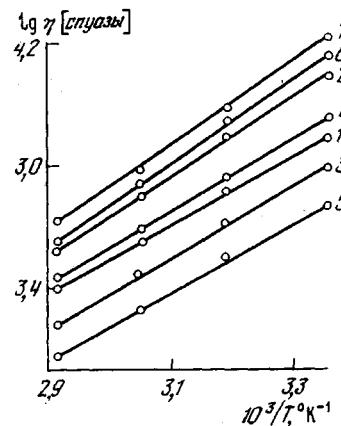


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость вязкости 15%-ных растворов исходного сополимера АН (1) и привитых сополимеров ПАН с ППО (2-7) от числа и длины привитых цепей ППО. Здесь и на рис. 4 привитые сополимеры ПАН содержат три привитые цепи с  $M=2000$  (2) и 1000 (3), пять привитых цепей с  $M=1000$  (4) и 600 (5), шесть (6) и семь привитых цепей с  $M=1000$  (7)

Рис. 4. Зависимость  $\lg \eta$  растворов исходного сополимера АН (1) и привитых сополимеров ПАН с ППО (2-7) от обратной температуры

чество привитого полимера. Поэтому для сопоставления вязкости растворов привитых сополимеров измеряли вязкость свежеприготовленных растворов, которая, как показали проведенные опыты, была хорошо воспроизводимой. Отмеченное возрастание вязкости свидетельствует о протекании структурирования раствора во времени, однако ни в одном случае этот процесс не доходит до возникновения студнеобразного состояния, и через длительное время (2-3 недели) вязкость достигает предельного значения.

Изучение температурной зависимости вязкости для всех исследованных привитых сополимеров (рис. 4) показало, что вязкость монотонно уменьшается с повышением температуры. Постоянный наклон приведенных на рис. 4 кривых свидетельствует о постоянстве теплоты активации вязкого течения  $\Delta H$  для каждого полимера в исследованном интервале температур. Сравнение значений  $\Delta H$  для привитых сополимеров, содержащих различные количества привитых цепей различной молекулярной массы, показывает, что с увеличением молекулярной массы и числа привитых цепей теплота активации увеличивается от 5,18 до 6,40 ккал/моль.

С целью выяснения влияния химического состава привитых цепей на свойства растворов была исследована вязкость растворов сополимеров ПАН с ПЭО молекулярной массы 1000 с различным числом привитых цепей. Кривые течения растворов этих сополимеров различной концентрации приведены на рис. 5. Из рисунка видно, что характер кривых течения этих растворов при всех длинах привитых цепей практически мало отличается от исходного сополимера акрилонитрила. Однако наибольшая

ньютоновская вязкость растворов привитого сополимера уменьшается вплоть до введения шести привитых цепей на тысячу элементарных звеньев макромолекулы исходного сополимера. При дальнейшем увеличении числа привитых цепей вязкость растворов сополимеров ПАН с ПЭО начинает возрастать, однако даже при наличии девяти боковых цепей ПЭО в макромолекуле полимера она все же меньше, чем у эквивалентного раствора исходного линейного сополимера.

Возрастание вязкости раствора привитого сополимера во времени происходит в значительно меньшей степени, чем в случае ППО, достигая 13,2% при наибольшем числе (девять) привитых цепей.

Теплота активации вязкого течения для привитых сополимеров ПАН с ПЭО, содержащих одну и шесть привитых цепей на тысячу элементар-

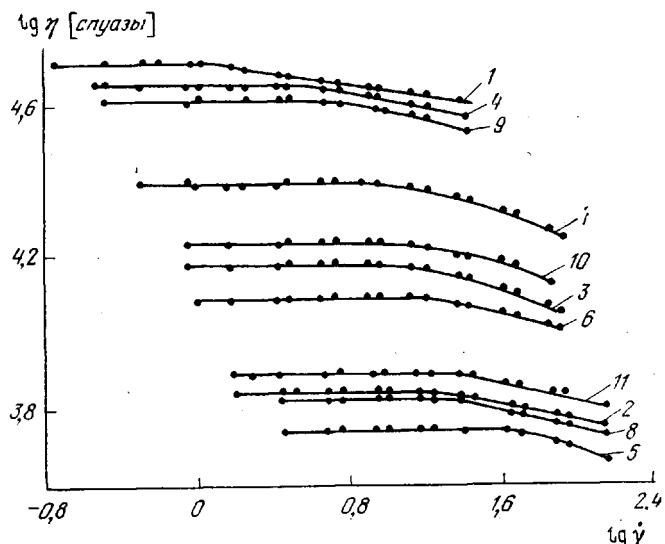


Рис. 5. Зависимость вязкости концентрированных растворов исходного сополимера (1, 10, 11) и привитых сополимеров ПАН, содержащих одну (2–4), шесть (5–7) и девять привитых цепей ПЭО с  $M=1000$  (8–9), от скорости сдвига. Концентрация раствора 15 (2, 5, 8, 11), 17,5 (3, 6, 10) и 20% (1, 4, 7, 9)

ных звеньев ПАН, составляет 5,6 и 5,4 ккал/моль по сравнению с 5,2 ккал/моль для исходного ПАН.

Представляет интерес сопоставление изученных реологических свойств привитых сополимеров для двух рассмотренных прививаемых олигомеров – ППО и ПЭО.

Как видно из данных, приведенных на рис. 6, с увеличением числа привитых цепей с одной и той же молекулярной массой ( $M=1000$ ) вязкость 15%-ных растворов обоих привитых сополимеров проходит через минимум, однако для растворов привитых сополимеров ПАН с ППО минимальное значение вязкости имеет место при меньшем числе привитых цепей. С дальнейшим увеличением числа боковых цепей возрастание вязкости растворов привитых сополимеров ПАН с ППО происходит значительно интенсивнее, чем вязкости растворов привитых сополимеров ПАН с ПЭО. При более высоких концентрациях привитого сополимера в растворе (20%) этот эффект проявляется в большей степени.

Для понимания установленной нами зависимости вязкости растворов от числа привитых цепей нужно учесть, что прививка приводит к повышению общей молекулярной массы полимера и одновременно к возрастанию степени разветвленности макромолекул.

Известно, что с увеличением разветвленности макромолекулы возникает более свернутая конформация, что, естественно, должно проявляться в уменьшении вязкости как разбавленных [7, 8], так и концентрированных растворов.

В то же время увеличение длины привитых цепей приводит к повышению межмолекулярного взаимодействия и возрастанию жесткости макромолекулы сополимера в тем большей степени, чем больше жесткость привитых цепей. Это должно приводить к повышению структурированности и соответственно вязкости раствора [9]. Конкурирующая роль этих двух факторов проявляется и в исследованных нами растворах.

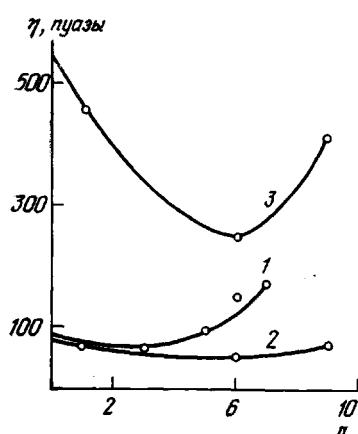


Рис. 6. Зависимость вязкости концентрированных растворов привитых сополимеров ПАН с ППО (1) и ПЭО (2, 3) от числа привитых цепей с  $M=1000$ . Концентрация раствора 15 (1, 2) и 20% (3).

При увеличении числа привитых цепей возможно увеличение их взаимодействия, что приводит к возрастанию жесткости макромолекулы и препятствует ее сворачиванию. Этот фактор приобретает основное значение и определяет возрастание вязкости в результате увеличения как молекулярной массы, так и жесткости разветвленной макромолекулы. Менее интенсивный рост вязкости привитого сополимера, содержащего ПЭО, по сравнению с привитым сополимером, содержащим ППО, по-видимому, является результатом большей гибкости цепи ПЭО [10] и менее интенсивного молекулярного взаимодействия в растворе этого сополимера. Более значительный рост вязкости при прививке меньшего числа более длинных боковых цепей по сравнению с прививкой большего числа коротких цепей при одной и той же молекулярной массе привитого сополимера, дает возможность сделать вывод, что на повышение жесткости разветвленной макромолекулы в большей степени влияет длина боковых цепей, чем их количество.

Возрастание вязкости привитых сополимеров во времени происходит, по-видимому, вследствие селективного действия растворителя. Известно, что в случае как привитых, так и блок-сополимеров возможность микрофазового разделения компонентов связана как с длиной привитых цепей, так и с селективным действием растворителя по отношению к каждому из компонентов [11, 12]. ДМФ является плохим растворителем для ПЭО и ППО. Это должно привести к агрегации боковых цепей привитых сополимеров обоих типов, имеющей кинетический характер, с выделением их в микрофазу (при достижении определенного значения молекулярной массы). Структурирование раствора в результате агрегации боковых цепей обусловливает повышение вязкости во времени тем интенсивнее, чем больше длина боковых цепей и меньше их гибкость. Поэтому самопроизвольное повышение вязкости происходит в большей степени в случае сополимера ПАН с ППО, чем в случае сополимера ПАН с ПЭО.

Величина теплоты активации вязкого течения  $\Delta H$  обычно связана с числом сегментов в макромолекуле, т. е. с ее жесткостью. Увеличение значения  $\Delta H$  сополимеров ПАН с ППО с увеличением числа привитых цепей, по-видимому, также связано с повышением жесткости макромолекулы.

Таким образом, проведенное исследование растворов привитых сополимеров с регулируемым числом и длиной привитых цепей в растворителе, обладающем селективным действием по отношению к основной цепи, позволило выяснить влияние указанных факторов на изменение вязкости концентрированных растворов привитого сополимера. Установленные закономерности могут представить интерес при исследовании растворов разветвленных полимеров, содержащих боковые цепи различного химического состава.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
10 V 1978

Институт элементоорганических  
соединений  
АН СССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Чернухина, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин, Авт. свид. 431182, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 21.
2. А. И. Чернухина, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б16, 817, 1974.
3. Н. М. Кваша, В. А. Миглицкий, Химич. волокна, 1970, № 3. 70.
4. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977.
5. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, 145, 136, 1962.
6. В. Е. Древаль, М. С. Луцкий, А. А. Тагер, В. К. Постников, О. С. Хватова, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., 9, 345, 1967.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
8. И. И. Твердохлебова, Успехи химии, 46, 1279, 1977.
9. А. А. Тагер, Г. О. Ботвинник, В. Е. Древаль, Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 229.
10. H. Imakawa, Modern Theory of Polymer Solutions, New York, 1971, p. 388.
11. F. M. Merret, J. Polymer Sci., 24, 467, 1957.
12. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 46, 1871, 1977.

#### RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE SOLUTIONS OF GRAFT COPOLYMERS OF POLYACRYLONITRILE WITH POLYETHYLENE OXIDE AND POLYPROPYLENE OXIDE

*Shalabi S. E., Nazarina L. A., Rogovina L. Z., Gabreilyan G. A.*

#### Summary

Rheological properties of the solutions of graft copolymers of polyacrylonitrile with polyethylene oxide and polypropylene oxide with different number and length of graft chains having the equal molecular mass are investigated with the purpose to clear up the interrelation between the nature, number, length of graft chains and the properties of copolymer solutions. Flow curves of the solutions of copolymers of polyacrylonitrile with polyethylene oxide have the same character as also for the copolymer of polyacrylonitrile with polypropylene oxide, but the Newtonian character of flow of the first copolymers retains up to higher shear rates. By increasing the number of graft chains ( $M=1000$ ), the viscosity of the graft copolymer solutions of the both type passes through the minimum, however, for the solutions of the copolymer of polyacrylonitrile with polypropylene oxide the minimum value of viscosity takes place at relatively smaller number of graft chains. The increase of the length of graft chains leads to the increase of solution viscosity. A number of side chains in more degree affects the increase of viscosity, than their length. Structurization of the solutions of graft copolymers as a result of the aggregation of side chains causes the increase of viscosity in time the more intensive, the more is a length of side chains and the less is their elasticity. The viscous flow activation energy does not depend on temperature and increases by increasing molecular mass and a number of graft chains in the case of the copolymer of polyacrylonitrile with polypropylene oxide.