

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1981

УДК 541.64:536.7:547.39

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ВИНИЛСУЛЬФОНАТОМ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Тагер А. А., Лиррова Б. И., Нохрина Н. Н.,
Лютикова Е. А., Фролова В. П., Сармаджисеева В. Н.

Изучены фазовые диаграммы систем сополимер акрилонитрила с метилметакрилатом и винилсульфонатом — растворитель — осадитель, межмолекулярное взаимодействие между всеми компонентами систем и вязкость растворов сополимера в широком диапазоне концентраций в бинарных растворителях. Полученные результаты по фазовому равновесию в трехкомпонентных системах объяснены конкурирующим взаимодействием осадителя с растворителем и сополимером. Показано, что изменение вязкости растворов сополимера с ухудшением качества бинарного растворителя связано с влиянием осадителя на конформацию макромолекул и на их агрегацию.

Одной из основных стадий формования волокон по мокрому способу является высаживание полимера из его раствора в хорошем растворителе при добавлении плохого растворителя или нерастворителя. При этом образуется трехкомпонентная система полимер — жидкость I — жидкость II, фазовую диаграмму которой необходимо знать [1]. Для трехкомпонентных систем, реально используемых в промышленности, такие диаграммы отсутствуют. Очень мало изучены и реологические свойства образующихся при этом растворов, что само по себе также существенно [1—4].

Цель данной работы — изучение фазового равновесия и вязкости промышленной системы сополимер акрилонитрила с метилметакрилатом и винилсульфонатом с соотношением звеньев 96 : 6 : 2 — ДМФ — осадитель. В качестве осадителя использовали воду, CCl_4 , и ацетонитрил (АН). Одновременно с этим детально изучали взаимодействие между всеми компонентами системы.

Молекулярная масса сополимера, определенная методом светорассеяния по Зимму в растворе в ДМФ, составляет 10^5 . Измерения рассеяния света проводили с помощью фотоэлектрического нефелометра ФПС-3М и одновременно рассчитывали второй виртуальный коэффициент A_2 .

Дифрактограммы порошкообразного сополимера и пленок, полученных из растворов, снимали на дифрактометре ДРФ-20, используя излучения медного катода с длиной волны $\lambda = 1,5418 \cdot 10^{-10}$ м. Наличие развитого максимума в области углов $2\theta = 17 - 20^\circ$ свидетельствует о частично кристаллической структуре сополимера.

Перед приготовлением растворов для удаления влаги сополимер сушили в вакуумном шкафу при 70° и остаточном давлении 13,3332 Па в течение 3 сут до постоянного веса.

Растворители очищали по известным методикам [5]. Их чистоту контролировали по показателям преломления и спектроскопически. Воду дважды перегоняли из перманганатного раствора.

Диаграммы состояния тройных систем с содержанием сополимера не более 35% изучали методом точек помутнения (метод Алексеева). С этой целью в ампулы из молибденового стекла помещали навески сополимера и предварительно приготов-

ленную бинарную смесь жидкостей с заданным соотношением компонентов. Для каждой системы готовили более 100 смесей разного состава. Смеси охлаждали до температуры жидкого азота, удаляли воздух до остаточного давления 133,3–666,5 Па и ампулы запаивали. Растворы гомогенизировали при 115° и затем медленно охлаждали, помещая ампулы в термостат. Скорость изменения температуры 5 град/сут. За температуру фазового разделения $T_{\text{ф.р}}$ принимали температуру появления опалесценции или визуально наблюдаемых частиц новой фазы.

Фазовое равновесие растворов, содержащих большое количество сополимера ($>35\%$), изучали, определяя степень набухания пленок, полученных отливанием 10%-ных растворов сополимера на стеклянную подложку с последующим испарением ДМФ при 30° на воздухе и сушкой до постоянного веса в вакуумном шкафу при 70°. Набухание изучали весовым методом в бинарных смесях ДМФ – осадитель заданного состава. О достижении равновесия судили по кинетическим кривым. Равновесную степень набухания принимали за точку расслоения. Для определения состава трехкомпонентной смеси в этой точке измеряли рефрактометрически концентрацию бинарной смеси жидкостей после достижения равновесного набухания. Суммарная погрешность всех определений не превышала 6%.

Диаграммы состояния строили по методу Розебома [6].

Давление пара над растворами измеряли с помощью U-образного манометра, вмонтированного в высоковакуумную установку. Ампулу с предварительно приготовленным раствором определенной концентрации припаивали к рабочей части установки.

ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометре UR-20 с призмами NaCl и LiF со щелевой программой 4. Скорость сканирования 106,67 $\text{м}^{-1}/\text{с}$. Спектры водных растворов снимали с применением кювет с окнами из KRS-5.

Вязкость растворов измеряли с помощью циркониевого и капиллярных вискозиметров Уббелоде и Оствальда. Время истечения растворителей составило 100 с; поправкой на кинетическую энергию пренебрегали. Измерение вязкости проводили при 25°. Погрешность измерений составляла 2%.

О температуре текучести судили по поведению растворов при переворачивании ампул.

Взаимодействие компонентов друг с другом попарно. Термодинамическое сродство сополимера к ДМФ оценивали величиной второго вириального коэффициента A_2 , определенного методом светорассеяния. Он был равен $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \text{моль}/\text{кг}^2$. Такие значения A_2 обычно характерны для хороших растворителей виниловых полимеров [7]. Действительно, ДМФ растворяет данный сополимер. Его растворы до концентрации 35% стабильны во времени и не изменяют вязкости в течение трех месяцев. Однако более концентрированные растворы застуживаются, что свидетельствует об ограниченной смешиваемости сополимера с ДМФ.

О взаимодействии сополимера с CCl_4 , водой и АЦН судили по равновесной степени набухания, определенной весовым и объемным методами. Пленки сополимера практически не набухали в CCl_4 , равновесная степень набухания их в воде составляла 4,5% и в АЦН – 13,5%. Следовательно, можно считать, что сродство осадителей к сополимеру уменьшается в ряду АЦН > вода > CCl_4 .

Взаимодействие низкомолекулярных жидкостей друг с другом изучали измерением давления пара над их растворами, спектроскопически и вискосиметрически.

Из рис. 1 следует, что общее давление пара над системой ДМФ – АЦН с составом изменяется аддитивно, т. е. эта система ведет себя как идеальная; для системы ДМФ – вода в области больших содержаний последней наблюдаются небольшие отрицательные отклонения от идеальности, для системы ДМФ – CCl_4 – значительные положительные отклонения. Следовательно, с точки зрения термодинамики наилучшее взаимодействие наблюдается между ДМФ и водой, а наихудшее между ДМФ и CCl_4 [8].

О сильном взаимодействии ДМФ с водой свидетельствуют данные ИК-спектроскопии и вязкости. Увеличение содержания воды в растворе приводит к изменению положения ряда полос в спектре ДМФ, но наиболее характерным является смещение полосы валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ ДМФ в низкочастотную область, что отчетливо видно из рис. 2. На рисунке представлена зависимость частоты в максимуме $\nu_{\text{C=O}}$ от концентрации H_2O , CCl_4 и АЦН. Видно, что в отличие от воды по мере добавления CCl_4 и АЦН к ДМФ $\nu_{\text{C=O}}$ смещается в высокочастотную область.

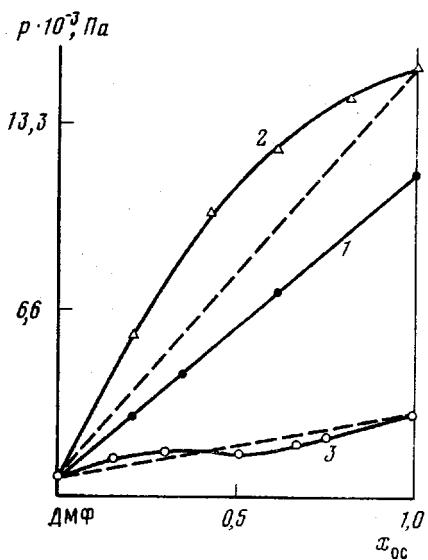


Рис. 1

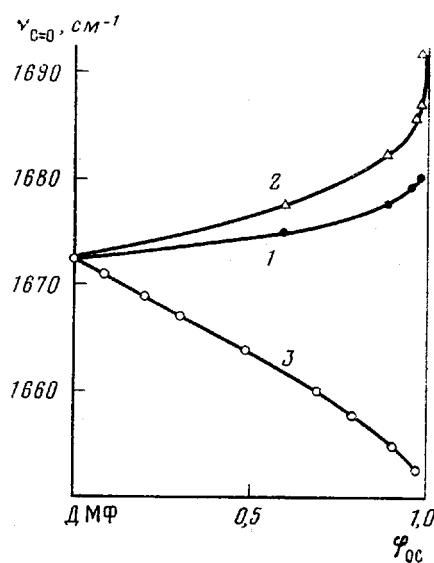


Рис. 2

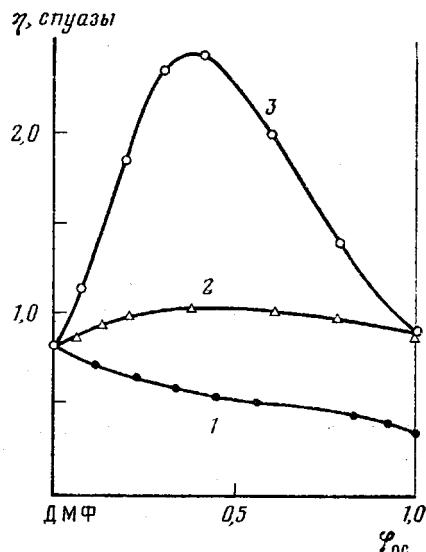
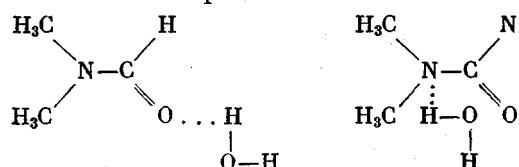


Рис. 3

Наблюдаемые изменения в спектре ДМФ, являющегося ассоциированной жидкостью [9], свидетельствуют о разрушении ассоциатов ДМФ при введении АЦН и CCl_4 , и специфическом взаимодействии ДМФ с водой, которое приводит к разрушению мультимерных форм ассоциатов воды под действием ДМФ и к образованию водородных связей $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{O}$. Можно предположить возможность образования комплексов



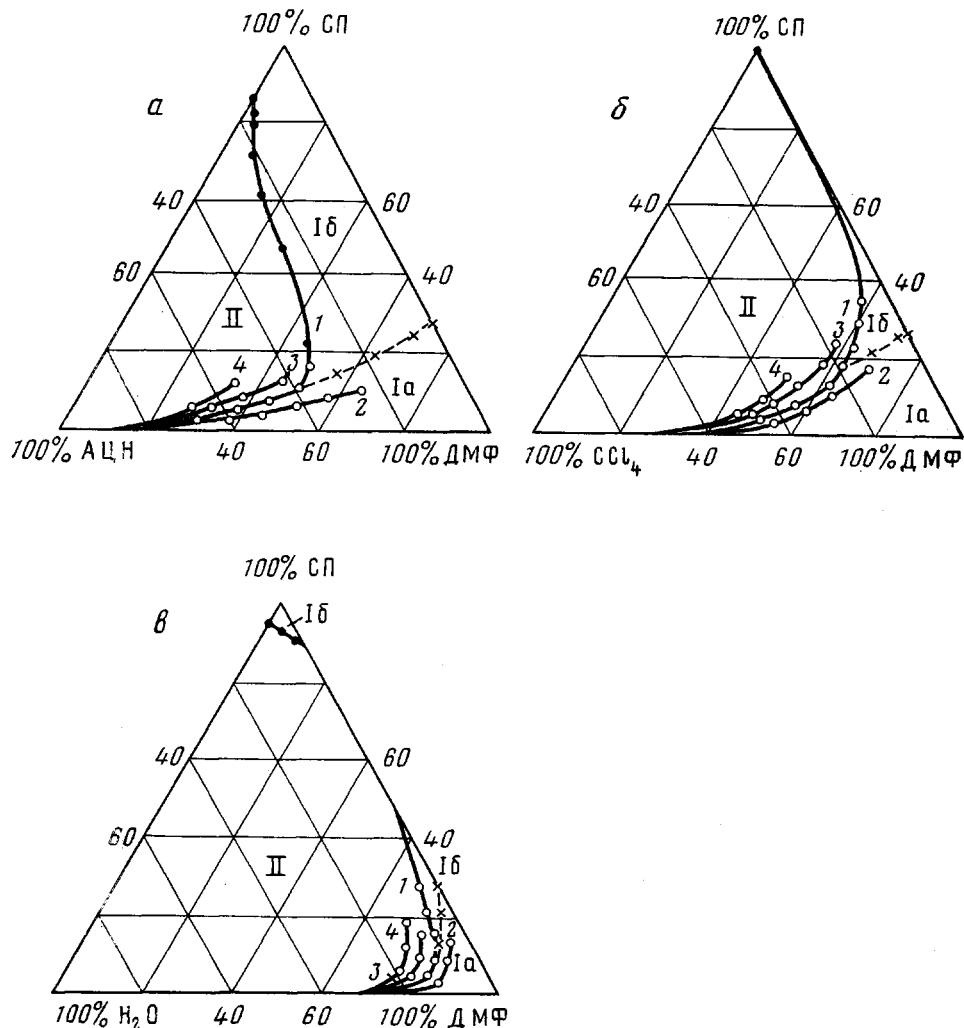


Рис. 4. Диаграммы состояния систем сополимер (СП)—ДМФ—АЦН (а), СП—ДМФ— CCl_4 (б), СП—ДМФ—вода (в), построенные по точкам помутнения (светлые точки), по равновесной степени набухания (темные) и по потере текучести (крестики): 1—25, 2—0, 3—50, 4—100°; Ia—область растворов, Iб—однофазных гомогенных ступней, II—гетерогенного состояния

Полученные данные согласуются с данными Шахпаронова [9].

Образование комплексов воды и ДМФ проявляется в резком увеличении вязкости их растворов по сравнению с вязкостью чистых компонентов (рис. 3). Для систем ДМФ— CCl_4 и ДМФ—АЦН этого не наблюдается.

Подытоживая все вышеизложенное, следует сказать, что все компоненты трехкомпонентных систем взаимодействуют друг с другом по-разному и это, как мы увидим, отражается на фазовых диаграммах.

Диаграммы состояния трехкомпонентной системы сополимер — ДМФ — осадитель. На рис. 4 представлены фазовые диаграммы трех изученных систем. Все они относятся к системам с двумя парами частично смешивающихся компонентов: сополимер ограниченно смешивается с ДМФ и осадителями, ДМФ с осадителями смешивается неограниченно. Подобные системы, компонентами которых являются три низкомолекулярных жидкости, могут иметь одну или две гетерогенные области [10].

Изученные нами системы обладают одной гетерогенной областью (II), отделенной от гомогенной области (I) пограничной кривой, являющейся

бинодалью. Для каждой системы бинодаль является геометрическим местом точек помутнения и точек, отвечающих равновесной степени набухания. Для системы сополимер — ДМФ — H_2O две кривые являются частями одной бинодали. Гомогенные области в зависимости от концентрации полимера в системе представляют собой либо текучие растворы (Ia), либо студни (Ib). Их отделяет пунктирная линия, являющаяся геометрическим местом точек, отвечающих температурам текучести.

Гетерогенные системы, отвечающие области II, также представляют собой студни. Однако эти студни отличаются от студней Ib.

Студни, отвечающие области Ib, — однофазные прозрачные системы. Они образуются при самопроизвольном набухании сополимера в бинарной смеси жидкостей данного состава и способны поглощать эту бинарную смесь до равновесной степени набухания. Студни, отвечающие области II, представляют собою двухфазные неравновесные системы [1]. Это студни с незавершенным расслоением, мутные, постепенно синеризируют.

Наибольшая по величине гомогенная область наблюдается для системы сополимер — ДМФ — АЦН, наименьшая — для системы сополимер — ДМФ — H_2O . С повышением температуры во всех случаях величина гомогенной области возрастает.

Величина гомогенной области в трехкомпонентной системе определяется конкурирующими взаимодействиями между всеми тремя компонентами. Известно, что добавление третьего компонента С к данным двум компонентам А и В может ухудшать или улучшать их взаимную смешиваемость в зависимости от коэффициента распределения компонента С в А и В, т. е. от степени его сродства к этим компонентам [8, 10].

АЦН ограниченно смешивается с сополимером, ДМФ хорошо взаимодействует и с сополимером и с АЦН, поэтому при его добавлении появляется большая область гомогенных систем. H_2O и CCl_4 смешиваются с сополимером значительно хуже, поэтому в присутствии ДМФ область гомогенных систем существенно меньше. Из значений степени набухания сополимера в H_2O и CCl_4 следовало ожидать наименьшей по размеру области гомогенного смешения при использовании в качестве осадителя CCl_4 . В действительности она меньше всего в присутствии H_2O ; это находится в корреляции со значениями чисел осаждения, определенными методом турбидиметрического титрования стандартных 1%-ных растворов сополимера в ДМФ при 20°. Числа осаждения АЦН, CCl_4 и H_2O соответственно равны 100,9; 38,4; 12,4. Вода является наиболее эффективным осадителем, что обусловлено специфическим сильным взаимодействием ее с ДМФ, вследствие чего последний становится очень плохим растворителем по отношению к сополимеру.

Вязкость растворов сополимера в бинарных растворителях. На рис. 5 приведена зависимость характеристической вязкости сополимера от состава бинарной смеси растворителей. Обращает на себя внимание большое значение $[\eta]$ растворов сополимера в ДМФ, свидетельствующее о сильном разбухании макромолекулярных клубков [7, 8]. По мере добавления АЦН, CCl_4 и H_2O , т. е. по мере ухудшения качества растворителя, как и следовало ожидать [7, 8], значения $[\eta]$ уменьшаются, т. е. молекулярные клубки сжимаются. Особенно большой эффект вызывает вода, что обусловлено ее сильным взаимодействием с ДМФ. Такое влияние на вязкость растворов полимеров через растворитель известно и для других систем [11].

На рис. 6 приведена зависимость относительной вязкости умеренно концентрированных и концентрированных растворов сополимера от количества добавленного к раствору осадителя. (Добавляли такое количество, которое еще не вызывало расслоение системы, т. е. все изученные растворы были гомогенными.)

Обнаруженная нами закономерность аналогична полученной ранее для растворов ПС и ацетата целлюлозы [12]. Вязкость разбавленных растворов с ухудшением качества растворителя (с увеличением содержания оса-

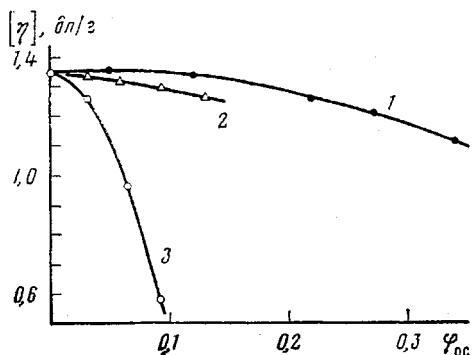


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ разбавленных растворов сополимера в ДМФ от объемной доли АЦН (1), CCl_4 (2) и воды (3)

Рис. 6. Зависимость $\lg \eta_{\text{отн}}$ растворов сополимера от объемной доли АЦН (а), CCl_4 (б) и воды (в) в бинарном растворителе. Объемная доля полимера в растворе 0,143 (1); 0,109 (2); 0,083 (3); 0,041 (4), 0,008 (5) и 0,004 (6)

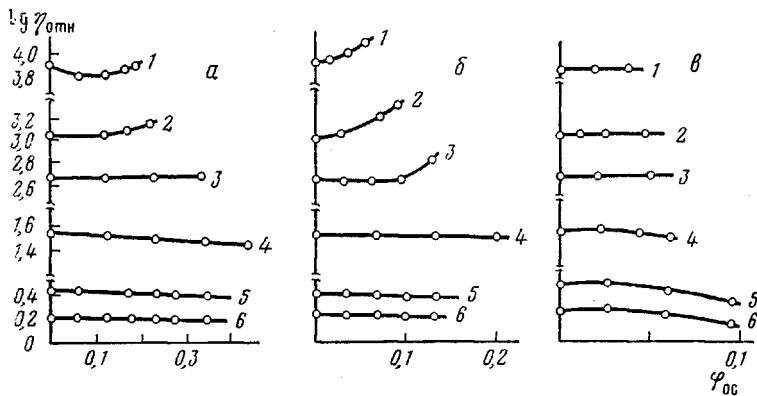


Рис. 6

дителя) уменьшается, что свидетельствует о влиянии осадителя в основном на размер клубков. В более концентрированных растворах, где существенно взаимодействие макромолекул друг с другом, осадитель влияет на степень агрегирования, которая в его присутствии увеличивается, что приводит к повышению вязкости с ухудшением качества растворителя и в конечном итоге к застудневанию (рис. 4).

Если эффекты понижения вязкости, обусловленные сжатием клубков, и повышения вязкости, вызванные увеличением степени агрегирования полимера, скомпенсированы, вязкость не зависит от термодинамического качества растворителя. Вода особенно сильно сжимает молекулярные клубки, и, по-видимому, это перекрывает эффект их агрегации. Поэтому при добавлении небольшого количества воды даже к концентрированным растворам сополимера в ДМФ их вязкость остается неизменной. Дальнейшее добавление воды приводит к застудневанию. Можно предположить, что эти студни в отличие от студней в системах ДМФ – АЦН и ДМФ – CCl_4 должны иметь структуру, близкую к глобулярной. Полученные результаты находятся в согласии с литературными данными, в которых методом электронной микроскопии показано, что структура студней и структурные особенности и свойства волокон и пленок зависят от природы осадителя, используемого при технологическом процессе получения волокон полимеров в смеси растворителя и осадителя [4, 13].

ЛИТЕРАТУРА

- Папков С. П. Физико-химические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1971, с. 312.

2. Beevers R. B. The Effect of Solvent on Association in Polyacrylonitrile Solutions.— Polymer, 1969, v. 10, № 9, p. 791.
3. Beevers R. B. Dependence of Association in Polyacrylonitrile Solutions on the Molecular Volume of the Nonsolvent.— J. Appl. Polymer, 1970, v. 14, № 2, p. 505.
4. Сармаджиеева В. Н., Димов К. Д., Симетчийска Р. Влияние на разтворителните смеси върху свойствата на концентрирани разтвори от ПАН «Булана».— Химия и индустрия, 1976, т. 48, № 2, с. 81.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 558.
6. Древинге В. П., Галашников Я. А. Правило фаз. 2-е изд. переработ. и доп. М.: МГУ, 1964, с. 455.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 720.
8. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М.: Химия, 1978, с. 543.
9. Шахпаронов М. И., Райхе Б., Ланилина Л. В. Строение жидкого диметилформамида и его растворов в воде.— В кн.: Физика и физикохимия жидкостей. М.: МГУ, 1973, вып. 2, с. 89.
10. Фрэнсис А. Равновесие жидкость — жидкость. М.: Химия, 1969, с. 238.
11. Kesting R. Semipermeable Membranes of Cellulose Acetate for Desalination in the Process of Reverse Osmosis.— J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 3, p. 663.
12. Тагер А. А., Древаль В. Е., Ботвинник Г. О., Кенина С. Б., Новицкая В. И., Сидорова Л. К., Усольцева Т. А. Влияние природы растворителя на вязкость разбавленных и концентрированных растворов полимеров с различной жесткостью цепи.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1381.
13. Цилипогтина М. В., Иовлева М. И., Папков С. П., Тагер А. А. О пористости ультратонких ацетатцеллюзных пленок.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 846.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Софийский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
14.VII.1980

**PHASE EQUILIBRIUM AND RHEOLOGICAL PROPERTIES
OF SOLUTIONS OF COPOLYMER OF ACRYLONITRILE
WITH METHYL METHACRYLATE AND VINYL SULFONATE
IN BINARY SOLVENTS**

*Tager A. A., Litrova B. I., Nokhrina N. N.,
Lyutikova Ye. A., Frolova V. P., Dimov K.,
Samardzhieva V.*

Summary

The phase diagrams of systems: copolymer of acrylonitrile with methyl methacrylate and vinyl sulfonate — solvent — precipitator, the intermolecular interaction between components of these systems and viscosity of copolymer solutions have been studied in the wide range of concentrations in binary solvents. The obtained results about the phase equilibrium in ternary systems are explained by the competing interaction of a precipitator with a solvent and a copolymer. It is shown that the change of viscosity of copolymer solutions with worsening of the quality of binary solvent is related with the influence of a precipitator on the conformation of macromolecules and on their aggregation.