

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ

М.Е.Овсепян, А.В.Геворкян, А.Ш.Сафаров и Л.Х.Симонян

*Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов (ВНИИПолимер), Ереван, Армянская Советская Социалистическая Республика, СССР*

Поступило в редакцию 28. сентября 1972 г.

Рассмотрена совместимость макромолекул сильно полярных полимеров-хлорированного стереорегулярного полиизопрена и поли-(1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена) на основании результатов комплексных физико-химических исследований растворов в толуоле и тетрахлорметане. Исследование кинетической устойчивости, оптической плотности, фазового равновесия и гидродинамических свойств растворов свидетельствуют о существенном влиянии анизотропности общего растворителя на совместимость полярных макромолекул, обусловленном проявлением сильных межмолекулярных взаимодействий дипольного характера в полярных растворителях. При этом область предпочтительной совместимости полимеров смещена в сторону преобладающих содержаний полиизопрена. Результаты измерения удельного парциального объема смесей полимеров в растворах дают основания полагать об определенном влиянии полярности среды на совместимость макромолекул также в конденсированном состоянии.

Согласно современным представлениям сильные межмолекулярные взаимодействия, возникающие ещё в разбавленных растворах тройных полимерных систем, приводят к образованию молекулярных ассоциатов, являющихся зародышами пачек, а в дальнейшем и всей надмолекулярной организации высокомолекулярных соединений. При этом для условий плотной упаковки пачек существенное значение имеют конформация (или „структурная память“) макромолекул и их полярность. Нами было показано<sup>1</sup>, что изменяя характер этих взаимодействий и степень ассоциации макромолекул вариацией термодинамического качества и полярности растворителя, можно в значительной степени смещать концентрационный предел совместимости в тройных полимерных системах.

Настоящая работа является продолжением серии исследований по совместимости макромолекул в растворах с привлечением результатов различных физико-химических методов, с целью выяснения характера и степени совместимости сильно полярных полимеров поли (1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена) (I) и хлорированного 1,4-цис (96%) -полиизопрена (II) в двух отличающихся по природе растворителях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поли(1,1,2-трихлор-1,3-бутадиен) получен методом эмульсионной полимеризации при 50°C. Инициатором служил персульфат калия, регулятором длины молекулярной цепочки — тре-

тичный додецилмеркаптан. Перед полимеризацией мономер подвергался перегонке под вакуумом.

Хлорирование полиизопрена 1,4-*цис*- (~96%)-конфигурации было проведено в 4–6% растворе тетрахлорметана при постепенном повышении температуры от 20° до 74°C. В качестве катализатора был применён 2,2'-азобис(изобутиронитрил); содержание хлора в конечном продукте 65–66% вес. Полученные таким образом полимеры очищали многократной экстракцией парами ацетона и пересаживанием из бензольных растворов метиловым спиртом. Разбавленные и умеренно концентрированные растворы полимеров очищали от пыли и частиц микрогеля через стеклянные фильтры № 1 и № 2.

Смеси растворов полимеров, применявшиеся для исследований, готовили путём смешения определённых количеств растворов компонентов с известной концентрацией. Перед измерениями смеси растворов полимеров выдерживали в конических колбах с притертыми пробками в течение 24 часов при периодическом избалтывании для принудительного смешения.

При исследовании фазового равновесия тройных систем совместимость полимеров оценивали визуально по растворимости, прозрачности растворов, величине частиц, дисперсной фазы (микроскопически), а также по скорости расслаивания и времени достижения относительного равновесия (для оценки кинетической устойчивости системы). Фазовое разделение системы прослеживалось в делительных воронках с ёмкостью 25 мл. Химический состав верхнего и нижнего слоёв растворов определяли из аналитических данных.

Количественная оценка молекулярной совместимости была основана на результатах измерения плотности растворов (точность порядка  $\sim 10^{-4}$ ), удельного парциального объёма (пикнометрически с погрешностью меньше чем 0,2–0,3%), характеристической вязкости (с точностью 1–2%) и оптической плотности. Характеристическую вязкость смесей растворов полимеров определяли модифицированным вискозиметром типа Убеллоде со временем истечения растворителя 120 секунд. Оптическую плотность определяли фотоэлектрическим колориметром ФЭК-М. Измерения плотности и вязкости проводили с точностью термостатирования 0,1°C.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования фазового состояния смесей растворов поли(1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена) (I) и хлорированного 1,4-*цис* (96%) полиизопрена (II) в толуоле показали, что данная система во всём рассмотренном диапазоне концентраций и соотношений компонентов не расслаивается и кинетически устойчива в течение более чем 3 месяца. Как визуальные наблюдения, так и микроскопический анализ проб растворов, взятых из различных по высоте точек сосуда, ни в одном случае не обнаружили сколь-либо заметных признаков фазового разделения, растворы всегда были прозрачными и гомогенными, что свидетельствует об исключительно высокой термодинамической устойчивости системы. Напротив, в совершенно изотропной среде-тетрахлорметане-смеси растворов тех же полимеров дают качественно иную картину, проявляя тенденцию к фазовому расслоению уже через несколько часов после смешения (рис. 1). Это качественное различие в термодинамическом поведении растворов I и II в толуоле и тетрахлорметане можно проследить также на основании концентрационной зависимости оптической плотности ( $D$ ), представленной на рис. 2. В то время как зависимость  $D$  от концентрации ( $c$ ) для раствора в толуоле (соотношение компонентов 1 : 1) имеет монотонно возрастающий характер, для растворов в тетрахлорметане наблюдается резкий перегиб на кривой оптической плотности при концентрации  $c = 8\%$  и  $c = 9,6\%$  для соотношений I/II 4 : 1 и 1 : 1 соответственно, свидетельствующий о начале появления в системе второй фазы.

На рис. 3 представлена диаграмма относительного фазового равновесия трёхкомпонентной системы I–II–CCl<sub>4</sub>, построенная на основе аналитических данных фазового состава (см.

таблицу I) после достижения состояния полного расслоения через 30 суток. На диаграмме область внутри замкнутой кривой  $ОКО'$  соответствует гетерогенному, двухфазному состоянию расслаивающихся растворов. Верхний предел рассматриваемой нами области концентраций ограничивался значением  $C_0 = 22\%$  (линия  $ОО'$ ), что обусловлено техническими затрудне-

ТАБЛИЦА I

Фазовый состав растворов полимеров I и II в тетрахлорметане до расслаивания и после установления равновесия

Растворы по приготовлению		Характеристика системы после 30 суток при 20°C					
соотношение концентрация I : II		концентрация, %		объем, %		соотношение I : II	
I : II	%	в. слоя	н. слоя	в. слоя	н. слоя	в в. фазе	в н. фазе
67 : 33	9,2	8,6	10,0	62,0	38,0	88 : 12	40 : 60
37 : 63	13,7	11,6	14,2	25,0	75,0	91 : 9	23 : 77
50 : 50	13,9	12,4	15,0	44,7	55,3	92 : 8	21 : 79
71 : 29	13,9	13,2	15,6	74,0	26,0	93 : 7	19 : 81
67 : 33	18,1	16,2	20,5	69,0	31,0	94 : 6	10 : 90
50 : 50	19,0	16,5	20,8	50,5	49,5	94 : 6	10 : 90

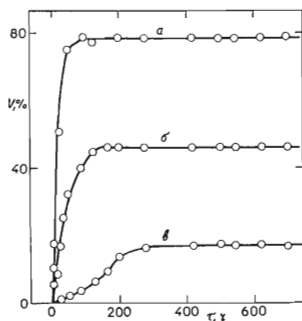


РИС. 1

Кинетика расслаивания 16% растворов полимеров I + II в тетрахлорметане при различных соотношениях компонентов

I + II: а 1 : 3, б 1 : 1, в 3 : 1

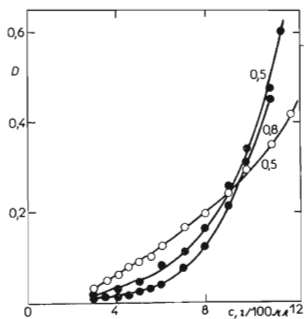


РИС. 2

Зависимость оптической плотности растворов I + II от концентрации

○ в толуоле, ● в тетрахлорметане (цифры у кривых весовая доля II в системе).

ниями, связанными с чрезвычайно высокой вязкостью концентрированных растворов полимеров. Точки, находящиеся на участке, ограниченном замкнутой кривой  $ОКО'$ , соответствуют составам исходных смесей растворов до расслаивания. Точка  $К$  на диаграмме фазового равновесия соответствует критической концентрации  $C_{кр} \approx 6\%$ , ниже которой смеси растворов независимо от соотношения компонентов не расслаиваются и представляют собой прозрачную гомогенную систему. После расслаивания составу верхней фазы соответствуют точки на кривой  $ОК$ , а нижний - на кривой  $О'К$ . Так, 13,9%-ному раствору  $I-II$  при одинаковом соотношении компонентов отвечает точка  $З$ ; расслаивание приводит к образованию двух фаз, из которых верхняя содержит 11,4%  $I$ , 1%  $II$  и 87,6%  $CCl_4$  (точка  $в$ ), Раствор такой же концентрации, но с другим соотношением полимерных компонентов (точки  $с, d$ -см. таблицу I) при расслаивании образуют фазы другого состава. Напротив, все композиции, отвечающие точкам, расположенным по линиям сопряжения (коннодам) (например  $a-b$ ,  $c-d$ ), независимо от концентрации и соотношения компонентов, после расслаивания образуют фазы одинакового состава, что, в принципе, свойственно тройным системам с ограниченной растворимостью компонентов.

Из приведённых в таблице I данных следует, что фазы, образующиеся при расслаивании системы, не являются гомогенными по химическому составу. Каждая из фаз, являясь обогащённой одним из компонентов, содержит в себе определённое количество другого. То обстоятельство, что относительное содержание полимера  $I$  в нижнем слое (фаза полимера  $II$ ) несколько выше, чем содержание  $II$  в верхнем слое (фаза  $I$ ) (см. таблицу I), свидетельствует о более предпочтительной растворимости (или совместимости) макромолекул  $I$  в растворах полимера  $II$ . Именно этим объясняется некоторая асимметричность области расслаивания на диаграмме фазового равновесия со смещением в сторону преобладающих значений полимера  $I$  и, соответственно, наклонность коннод.

С этими выводами хорошо согласуются также результаты по исследованию молекулярной совместимости полимеров  $I + II$  в растворах, полученные из пикнометрических и вискозиметрических измерений. На рис. 4, представлены данные по плотности растворов в толуоле и тетрахлорметане. Как видно из рисунка, изменение плотности концентрированных рас-

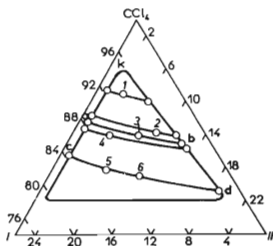


РИС. 3

Диаграмма фазового равновесия растворов полимеров  $I + II$  в тетрахлорметане

творов с составом  $w$  — весовая доля полимера) в обоих растворителях происходит не аддитивно и имеет положительное отклонение. Дальнейшее разбавление приводит к усложнению картины зависимости  $\rho - \rho(w)$ , проявляющемуся в S-образности кривых. Лишь в более разбавленных растворах (для толуола 5%, а  $\text{CCl}_4 \sim 1-2\%$ ) отрицательное отклонение плотности от аддитивности постепенно исчезает, вновь приобретая положительный характер. Эти данные позволяют со всей определённо отметить, что не всегда положительное отклонение плотности растворов от аддитивности можно рассматривать как признак совместимости полимеров<sup>2</sup>. В концентрированных растворах полимеров положительное отклонение плотности от аддитивности, следует скорее всего, отнести за счёт сильного гидродинамического сжатия молекулярных клубков при образовании ассоциатов преимущественно из однородных макромолекул<sup>3</sup>. Что же касается области разбавленных растворов, то здесь увеличение плотности уже свидетельствует об усилении фактора взаимопроникновения макромолекул, приводящего к совместимости полимеров на молекулярном уровне.

Существенную информацию о молекулярной совместимости тройных полимерных систем можно получить на основании исследований гидродинамических

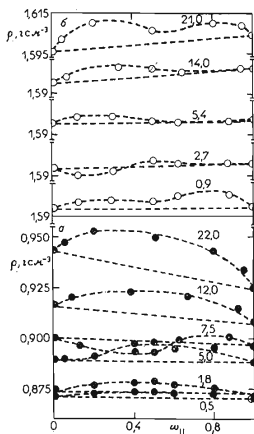


РИС. 4

Зависимость плотности растворов  $I + II$  от соотношения компонентов смеси в толуоле (а) и тетрахлорметане (б) (цифры у кривых концентрация растворов в %)

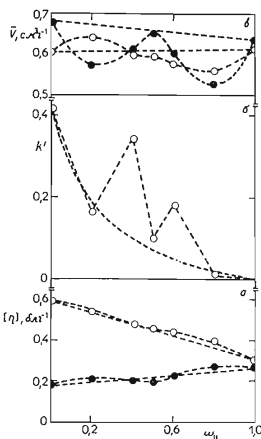


РИС. 5

Влияние состава смеси  $I + II$  ( $w$ -весовая доля полимера  $II$ ) на характеристическую вязкость растворов (а), гидродинамический параметр  $K'$  (б) и на удельный парциальный объём смесей полимеров, при  $c = 5\%$  (в)

Кривые: ● в толуоле, ○ в тетрахлорметане, — — — теоретические.

свойств макромолекул. На рис. 5 приводится зависимость характеристической вязкости растворов полимеров *I* и *II* от соотношения компонентов в толуоле и тетрахлорметане. Из рис. 5, как и из данных по измерению плотности растворов, представленных выше, следует, что область совместимости сдвинута в сторону преобладающих значений полимера *II*, что вполне согласуется с результатами, полученными при исследовании фазового равновесия.

Некоторые авторы при исследовании молекулярной совместимости тройных полимерных систем при оценке доли общего растворителя исходят в основном из его термодинамического качества<sup>4,5</sup>. Следует, однако отметить, что в случае полярных полимеров на совместимость макромолекул в растворах существенное влияние могут оказывать также сильные межмолекулярные взаимодействия полимер-растворитель диполь-дипольного характера, возникающие в полярных растворителях. Результаты настоящей работы, а также ранее проводимых нами исследований<sup>3</sup>, свидетельствуют, что несовместимость полимеров *I* и *II* в совершенно изотропной среде-тетрахлорметане обуславливается в основном отсутствием подобных специфических взаимодействий полимер-растворитель. Действительно, как видно из рис. 5, характеристическая вязкость обоих полимеров в растворах тетрахлорметана (т. е. термодинамическое качество растворителя) выше, чем в толуоле.

В ряде работ последних лет<sup>6,7</sup> делается попытка извлечь информацию о молекулярной совместимости в растворах полимеров по гидродинамическому параметру  $K'$  в известном уравнении Хаггинса  $\eta_{sp}/C = [\eta] + K'[\eta]^2 \cdot C + \dots$ . Следует, однако, указать, что физический смысл параметра  $K'$  остаётся пока ещё не полностью выясненным. Поэтому подобный метод, хотя и заманчив ввиду своей экспериментальной простоты, является некорректным. Кроме того, межмолекулярные взаимодействия в данном случае имеют весьма сложный характер, включающий как гидродинамические и термодинамические взаимодействия, так и образования молекулярных ассоциатов в тройных полимерных системах. Непосредственным подтверждением вышеизложенного может служить кривая зависимости параметра  $K'$  (рис. 5 *b*) от соотношения компонентов, где максимум кривой  $K' = K'(\omega)$ , характеризующий обычно совместимость макромолекул, явно не соответствует результатам исследований молекулярной совместимости *I* + *II* в растворах. Для сравнения приведена также теоретическая кривая, построенная на основе уравнения<sup>8</sup>

$$K' = \frac{K'_I[\eta]_I^2 \omega_I^2 + K'_{II}[\eta]_{II}^2 + 2K'_I K'_{II}[\eta]_I [\eta]_{II} \omega_I \omega_{II}}{([\eta]_I \omega_I + [\eta]_{II} \omega_{II})^2} \quad (1)$$

Для исследования характера молекулярной упорядоченности (или плотности упаковки) макромолекул, при их смешении в общем растворителе, нами проводились измерения удельного парциального объёма смесей полимеров в зави-

симости от их соотношения. Удельный парциальный объём полимеров определяли пикнометрически, используя соотношение (см. напр.<sup>9</sup>)

$$\bar{V} = \frac{1}{\rho_0} \left( 1 - \frac{m - m_0}{m\omega} \right), \quad (2)$$

где  $\rho_0$  — плотность растворителя,  $m$ ,  $m_0$  — массы раствора и растворителя в данном пикнометре,  $\omega$  — весовая доля полимера в растворе. Из экспериментальных данных, представленных на рис. 5, б, видно, что при средних соотношениях компонентов удельный парциальный объём системы I—II практически остаётся неизменным (т. е. механическая смесь полимеров), в области же преобладающих содержаний полимера II взаимопenetрация макромолекул усиливается, на что указывает резкое уменьшение удельного парциального объёма. Особенно наглядно прослеживается роль растворителя в области растворов с преобладающим значением полимера I: если в толуоле наблюдается некоторое уплотнение структуры, то в тетрахлорметане — изотропной среде, наоборот, имеет место значительное разрыхление молекулярных клубков. Таким образом, исследование удельного парциального объёма смесей полимеров в тетрахлорметане и толуоле даёт основание утверждать о существенном влиянии природы общего растворителя на совместимость макромолекул также в конденсированном состоянии.

*Авторы выражают благодарность А. С. Маргаряну, К. А. Торосян (ВНИИПолчмер) за любезное предоставление образцов полимеров.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Геворкян А. В., Овсебян М. Е. Сафаров А. Ш., Симонян Л. Х.: Учёные записки ЕрГУ, вып. № 2 (1972).
2. Смирнова В. Н., Михайлов Н. В., Голанцова Р. М.: Высокомолекул. соед. 13А, 1798 (1971).
3. Сафаров А. Ш., Симонян Л. Х., Овсебян М. Е., Геворкян А. В.: Арм. хим. журн. 25, 236 (1972).
4. Bank M., Leffigwell J., Thies G.: Macromolecules 4, 43, (1971).
5. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С., Оганесов Ю. Г., Злацен Л. М.: Коллоидн. ж. 33, 98 (1971).
6. Böhmer В., Berek D., Florian S.: European J. Polymer 6, 471 (1970).
7. Vasile C., Schneider L. A.: Makromolekul. Chem. 141, 127 (1971).
8. Cragg L. H., Bigelow C. C.: J. Polymer Sci. 16, 177 (1955); B2, 883 (1964).
9. Поддубный И. Я., Подалинский А. В.: Заводская лаб. 33, 1398 (1967).