

## О СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛЯРНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

А. В. ГЕВОРКЯН, М. Е. ОВСЕПЯН и А. Ш. САФАРОВ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 9 V 1976

Исследования диаграмм фазового равновесия, кинетической устойчивости, оптических и гидродинамических свойств растворов показывают, что на совместимость макромолекул в растворах тройных систем существенное влияние оказывают межмолекулярные взаимодействия дипольного характера.

Результаты настоящего исследования могут быть положены в основу разработок различных полимерных композиций, обладающих комплексом эксплуатационных свойств.

Рис. 5, табл. 2, библ. ссылок 8.

Результаты недавно проведенных исследований [1—5] дают основание утверждать, что при совмещении полярных (и слабополярных) макромолекул в растворах возникшие сильные межмолекулярные взаимодействия типа полимер-растворитель (или полимер-полимер) определяют характер совместимости полимерных продуктов.

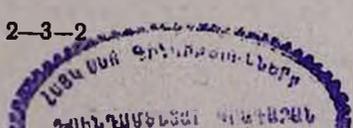
В настоящей работе рассматривается молекулярная совместимость интересной с прикладной точки зрения пары полимеров—хлорированный стереорегулярный изопреновый каучук с поливинилметилловым эфиром.

Хлорированный каучук, являясь хорошим пленкообразующим с высокими физико-механическими показателями, практически лишен эластичности, которую можно восстановить введением в композицию высокомолекулярного растворителя (пластификатора)—ПВМЭ.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Синтез исходных полимеров описан нами ранее [6, 7]. Очистка и приготовление растворов полимеров проводились согласно методике [4].

Молекулярная совместимость ХСКИ с ПВМЭ была исследована в растворах бензола, хлороформа, хлорбензола, нитробензола, толуола и тетрахлорметана на основании измерений характеристической вязкости, удельного парциального объема, оптической плотности, а также по кинетике расслаивания и фазового равновесия смесей полимеров.



Смеси растворов полимеров готовили путем смешения определенных количеств растворов компонентов с известной концентрацией. Перед измерениями смеси растворов полимеров выдерживали в конических колбах с притертыми пробками в течение 24 час. при периодическом взбалтывании.

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 емкостью 25 мл. Химический состав верхнего и нижнего слоев растворов определяли из аналитических данных.

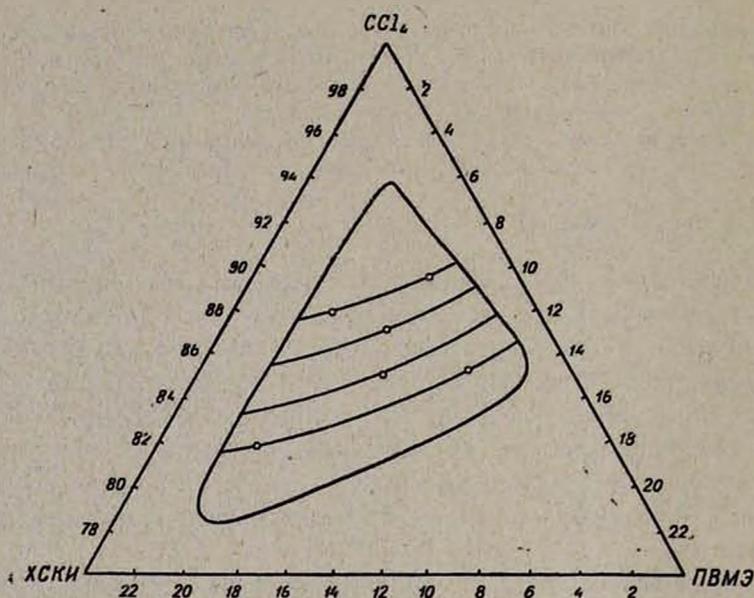


Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия растворов ХСКИ + ПВМЭ в тетрагидрофуране.

Взаимная растворимость полимерных молекул была оценена на основании результатов измерений: плотности растворов смесей полимеров (точность порядка  $\sim 10^{-3}$ ), удельного парциального объема (пикнометрически с погрешностью меньше 0,2—0,3%), характеристической вязкостью (с точностью 1—2%) и оптической плотностью. Характеристическую вязкость смесей растворов полимеров определяли модифицированным вискозиметром типа Убеллде со временем истечения растворителя  $\tau \sim 100$  сек. Оптическую плотность определяли фотометрическим колориметром ФЭК-М. Измерения плотности и вязкости проводили с точностью термостатирования 0,1°.

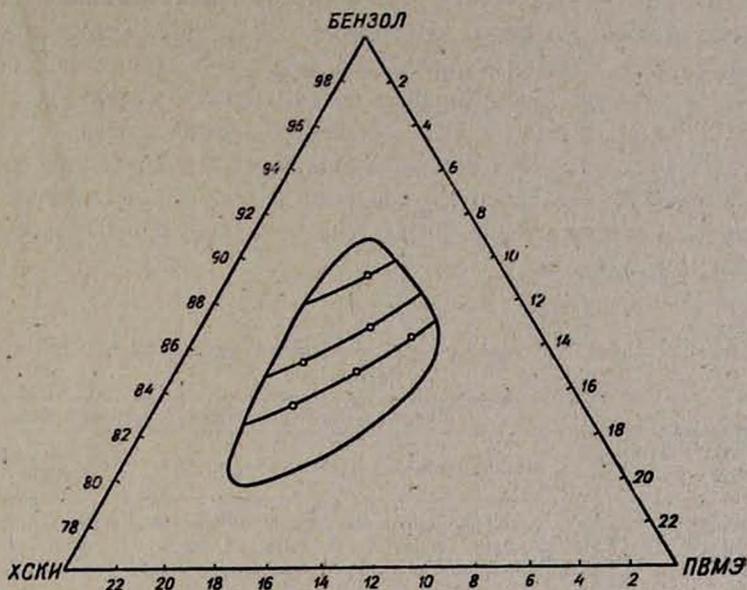


Рис. 2. Диаграмма фазового равновесия тройной системы ХСКИ + ПВМЭ + бензол.

Таблица 1

Результаты анализа фазового состояния смесей растворов ХСКИ + ПВМЭ в тетрахлорметане

Характеристика смешанных растворов по приготовлению		Характеристика системы по фазовому составу после 20 суток выдерживания при 20°					
		концентрация, %		объем, %		соотношение компонентов	
		верхнего слоя	нижнего слоя	верхнего слоя	нижнего слоя	в верхней фазе	в нижней фазе
50 : 50	13,0	11,3	15,4	55	45	16 : 84	80 : 20
20 : 80	14,0	13,2	18,7	90	10	12 : 88	85 : 15
67 : 33	12,0	9,8	12,4	18	82	19 : 81	76 : 24
32 : 68	10,6	9,8	12,3	81	19	20 : 80	75 : 25
78 : 22	18,4	13,2	18,8	17	83	11 : 89	87 : 13
50 : 50	15,0	12,2	16,7	56	44	14 : 86	80 : 20

Результаты исследований фазового равновесия тройных систем (табл. 1 и 2, рис. 1, 2) показывают сильное влияние полярности растворителя на совместимость макромолекул в растворах. Смесии растворов полимеров ХСКИ с ПВМЭ в сильно полярной среде (нитробензоле) не проявляют никакой тенденции к фазовому разделению во всем рассмотренном диапазоне концентраций и соотношений компонентов. Это качественное различие в термодинамическом поведении растворов трой-

ных систем можно проследить также по концентрационной зависимости оптической плотности, представленной на рис. 3. В то время как зависимость  $D=D(C)$  для растворов в толуоле (соотношение компонентов 1:1) имеет прямолинейно возрастающий характер, для растворов в тетрахлорметане и бензоле наблюдается перегиб на кривой оптической плотности при концентрации  $C=3,2$  и  $4,5\%$  для соотношений ХСКИ/ПВМЭ=1:1 и 4:1, соответственно, свидетельствующий о появлении в системе второй фазы уже через несколько часов после смешения (рис. 4).

Таблица 2

Результаты анализа фазового состояния смесей растворов ХСКИ + ПВМЭ в бензоле

Характеристика смешанных растворов по приготовлению		Характеристика системы после расслоения					
		концентрация, %		объем, %		соотношение ХСКИ : ПВМЭ	
соотношение ХСКИ : ПВМЭ	концентрация растворов, %	нижнего слоя	верхнего слоя	нижнего слоя	верхнего слоя	в нижней фазе	в верхней фазе
50 : 50	10,7	12,1	10,1	29	71	69 : 31	40 : 60
50 : 50	13,2	15,5	11,4	35	65	74 : 26	33 : 67
37 : 63	13,6	17,7	12,5	10	90	77 : 23	30 : 70
66 : 34	14,7	15,4	11,6	78	22	73 : 27	34 : 66
68 : 32	16,7	17,5	12,7	75	25	76 : 24	31 : 69

При исследовании характера молекулярной упорядоченности (или плотности упаковки) макромолекул при их смешении нами в работе [4] была предложена методика оценки совместимости на основании измерений удельного парциального объема смесей полимеров ( $\bar{V}$ ). Преимуществом этой методики является то, что, определив с достаточной точностью удельный парциальный объем, полученные результаты можно отнести к конденсированному состоянию, т. к. различие в

$\bar{V} = \frac{1}{d_{\text{полимер}}}$ , обусловленное сольватацией растворителя, составляет всего лишь 5—10% [8].

Из экспериментальных данных по удельному парциальному объему смесей полимеров в растворах (также их плотности) наглядно прослеживается роль растворителя на природу совместимости макромолекул в полярных полимерных системах (рис. 5).

Совокупность изложенных экспериментальных данных (а также ранее опубликованных работ по данному вопросу [4, 5]), свидетельствует, что возникшие под влиянием полярных молекул окружающего растворителя сильные межмолекулярные взаимодействия (в том числе и типа полимер-полимер) обуславливают характер совместимости макромолекул в растворах многокомпонентных систем.

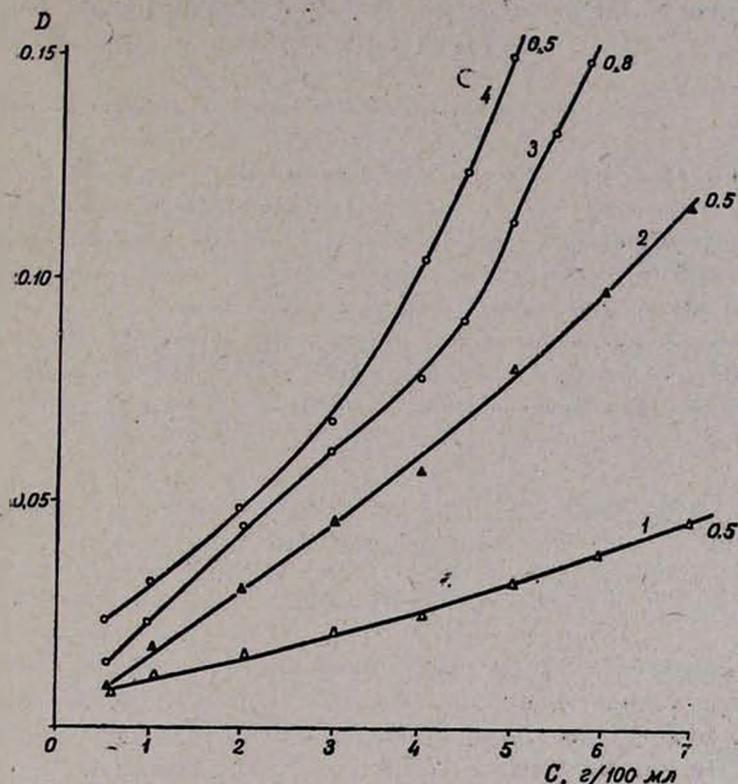


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов ХСКИ + ПМВЭ от концентрации: 1 — в толуоле, 2 — в бензоле, 3, 4 — в тетрахлорметане (цифры у кривых — содержание ХСКИ в системе).

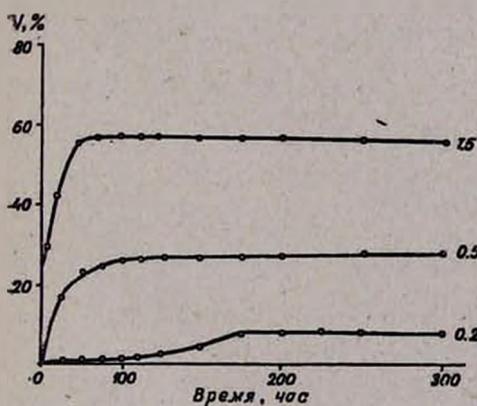


Рис. 4. Кинетика расщепления 10% растворов полимеров ХСКИ + ПМВЭ в тетрахлорметане при различных соотношениях компонентов (цифры на кривых — содержание ХСКИ в системе).

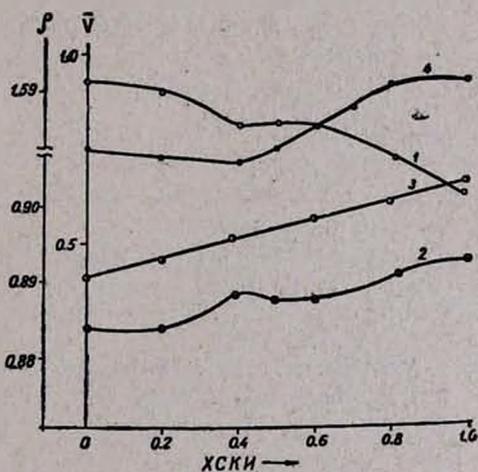


Рис. 5. Влияние состава смеси ХСКИ + ПМВЭ на удельный парциальный объем ( $\bar{V}$ ) в толуоле (1), плотность в толуоле (2), в бензоле (3) и в тетрахлорметане (4).

ԼՈՒԹՈՒՅՔՈՒՄ ԲԵՎԵՌԱՑԻՆ (ՊՈԼՅԱՐ) ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ  
ՀԱՄԱՏԵՂՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Վ. ԴԵՎՈՐԳՅԱՆ, Մ. Ե. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ա. Շ. ՍԱՖԱՐՈՎ

Լուծույթների ֆազային հավասարակշռության դիագրամների, կինետիկական կայունության, օպտիկական և հիդրոդինամիկական հատկությունների ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ յուրաքանչյուր սխեմաների լուծույթներում մակրոմոլեկուլների համատեղության վրա էսպես ազդում են դիպոլային բնույթի միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները:

Ներկա ուսումնասիրության արդյունքները կարող են հիմք ծառայել էքսպլատացիոն հատկությունների որոշակի կոմպլեքսով զանազան պոլիմերային կոմպոզիցիաների ստեղծման համար:

ON THE COMPATIBILITY OF POLAR MACROMOLECULES  
IN SOLUTIONS

A. V. GUEVORKAIN, M. E. HOVSEPIAN and A. Sh. SAFAROV

Investigations of phase equilibrium diagrams, kinetic stability, optical and hydrodynamical properties of solutions indicate that the macromolecule compatibility in solutions of a ternary system is greatly influenced by intermolecular interactions of dipole character.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. B. Геворкян, М. Е. Овсепян, А. Ш. Сафаров, Л. Х. Симосян, Уч. зап. ЕГУ, вып. 2, 56 (1972).
2. А. Ш. Сафаров, Л. Х. Симосян, М. Е. Овсепян, А. В. Геворкян, Арм. хим. ж., 25, 237 (1972).
3. А. В. Геворкян, М. Е. Овсепян, Л. Х. Симосян, А. Ш. Сафаров, ЖПХ, 45, 2696 (1972).
4. М. Е. Овсепян, А. В. Геворкян, А. Ш. Сафаров, L. Ch. Simeonyan, Coll., 38, 1764 (1973).
5. А. В. Геворкян, М. Е. Овсепян, Л. Х. Симосян, А. Ш. Сафаров, Уч. зап. ЕГУ, вып. 3, 77 (1974).
6. А. В. Геворкян, Л. Х. Симосян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, Высокомол. соед., А16, 385 (1974).
7. Н. А. Геворкян, М. Х. Минасянц, А. В. Геворкян, Уч. зап. ЕГУ, вып. 2, 115 (1974).
8. Т. Н. Некрасова, В. Е. Эскин, Высокомол. соед., А15, 2429 (1973).