

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. ВОЮЦКИЙ, А. Д. ЗАЙОНЧКОВСКИЙ, академик В. А. КАРГИН
и Р. А. РЕЗНИКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОРАССЕЯНИЯ В СМЕСЯХ
ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ

Р. А. Резниковой, А. Д. Зайончковским и С. С. Воюцким было показано, что для пластификации поливинилхлорида бутадиеннитрильными сополимерами большое значение имеет хорошая совместимость обоих компонентов (¹). В данной работе нами была исследована совместимость поливинилхлорида с бутадиеннитрильным сополимером путем определения оптической однородности соответствующих пленок. В случае полной совместимости компонентов пленки, полученные из смеси, должны обнаруживать практически полную оптическую однородность, присущую истинным растворам. В случае же неполной совместимости, когда один компонент диспергируется в другом с образованием микроучастков, обладающих различными коэффициентами преломления, пленки должны не только пропускать свет но и рассеивать его, т. е. должны обнаруживать мутность.

Для определения способности пленок рассеивать свет мы воспользовались мутномером Всесоюзного научно-исследовательского института стекла с сурьмяно-цезиевым фотоэлементом.

За характеристику способности пленки рассеивать свет нами принялась величина τ , представляющая собой количество света, рассеянного пленкой при прохождении сквозь нее светового луча, выраженное в процентах от общего количества прошедшего света.

Работа проводилась с тем же поливинилхлоридом, который был использован в работе (¹). В качестве бутадиеннитрильного сополимера был взят полимер, содержащий 36,9% акрилнитрильной и 63,1% бутадиеновой группировки. При таком соотношении полярной и неполярной группировок бутадиеннитрильный сополимер обладает оптимальным пластифицирующим действием на поливинилхлорид.

Для исследования оптических свойств брались пленки, содержащие различные количества обоих компонентов, причем пленки получались как путем вальцевания с последующим прессованием между шлифованными стальными плитами, так и путем высушивания раствора смеси в дихлорэтане. Помимо пленок, пластифицированных бутадиеннитрильным сополимером, исследовались и поливинилхлоридные пленки, содержащие дибутилфталат, так как представляло интерес сравнить оптические свойства пленок, пластифицированных низкомолекулярным и высокомолекулярным мягчителями.

На рис. 1 приведены результаты измерения величины τ для полученных пленок.

Как видно на рис. 1, в случае пленок, полученных из растворов, величина τ с увеличением содержания в поливинилхлориде бутадиеннитрильного сополимера сначала резко возрастает, а затем резко падает. Это говорит о том, что пленки из поливинилхлорида и бутадиеннитрильного сополимера, содержащего 36,9% акрилнитрильной группировки, обладают

известной микрогетерогенностью, несмотря на то, что эти полимеры, судя по механическим свойствам их смесей (1), вполне совмещаются друг с другом. Оптическая неоднородность пленок, полученных прессованием, несколько меньше, чем пленок, полученных из раствора. Это объясняется, вероятно, способом изготовления таких пленок — смешение на вальцах и прогрев при прессовании способствуют лучшему совмещению обоих компонентов и уменьшению микрогетерогенности. Более высокое светорассеяние чистого бутадиеннитрильного сополимера в случае пленок, полученных прессованием, объясняется, вероятно, загрязнениями, которые неизбежно вносятся в пленку при вальцевании, хотя принимались все меры к тому, чтобы в смесь не попадали посторонние примеси.

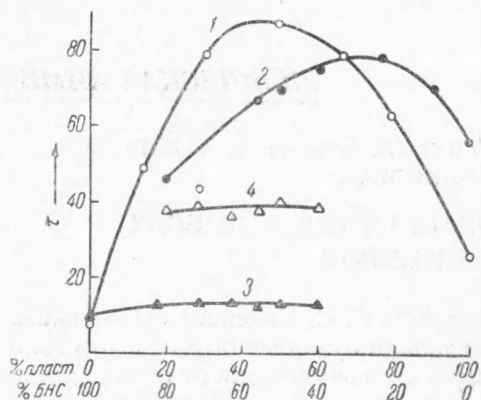


Рис. 1. Светорассеяние поливинилхлоридных пленок в зависимости от содержания в них пластификатора. Поливинилхлоридные пленки, пластифицированные бутадиеннитрильными сополимерами: 1 — полученные из раствора и смеси; 2 — полученные прессованием смеси. Поливинилхлоридные пленки, пластифицированные дибутилфталатом; 3 — полученные из раствора смеси; 4 — полученные прессованием смеси

Интересно, что по механическим свойствам пленки, полученные из раствора, оказались хуже пленок, полученных вальцеванием и прессованием. Кроме того, кривая, выражающая зависимость удлинений от состава смеси, для пленок, полученных из раствора, не имела перегиба, характерного для тех случаев, когда поливинилхлорид хорошо совмещается с пластификатором. Все это подтверждает большую гомогенность пленок, полученных прессованием. Понятно, однако, что эта гомогенность, обусловленная механическим перемешиванием на вальцах при повышенной температуре, не отвечает равновесному состоянию системы в обычных условиях, и со временем такие пленки могут становиться более оптически неоднородными.

Поливинилхлоридные пленки, пластифицированные дибутилфталатом, независимо от способа их получения, как видно из рис. 1, почти не изменяют своего светорассеяния с изменением содержания мягчителя в пленке. Это позволяет думать, что дибутилфталат, в отличие от бутадиеннитрильного сополимера, полностью совмещается с поливинилхлоридом. Подлежит еще выяснению, что является причиной лучшей совместимости в этом случае — другая химическая природа мягчителя или его меньший молекулярный вес.

Из графиков, относящихся к случаю пластификации поливинилхлорида дибутилфталатом, можно видеть, что светорассеяние пленок, полученных из раствора, меньше, чем светорассеяние пленок, полученных прессованием. Это, конечно, объясняется внесением в пленки, полученных прессованием, загрязнений при вальцевании смеси.

При проведении механических испытаний поливинилхлоридных пленок было обнаружено сильное помутнение этих пленок при их растяжении. Представляло интерес количественно исследовать зависимость изменения величины τ от степени растяжения поливинилхлоридных пленок, содержащих различные количества пластификаторов разной природы. С этой целью нами была сконструирована специальная рамка, позволяющая растягивать пленку до заданного удлинения и помещать ее в таком виде в мутномер, при помощи которого определялось светорассеяние.

Результаты определения величины τ для полученных прессованием поливинилхлоридных пленок, содержащих различные количества бутадиен-

нитрильного сополимера, приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, светорассеяние увеличивается при растяжении тем больше, чем меньше пластификатора содержалось в пленке, т. е. чем жестче был полимер. Опыты показали, что наибольшее помутнение при растяжении наблюдалось в случае чистого поливинилхлорида. Наоборот, помутнения почти не наблюдалось при растяжении пленок из одного бутадиенитрильного сополимера.

Аналогичные явления наблюдались и при растяжении поливинилхлоридных пленок, пластифицированных дибутилфталатом. Однако в этом случае при малом содержании мягчителя в пленке величина τ с растяжением возрастала не столь быстро, а при большом содержании мягчителя наблюдалось даже некоторое ее падение с растяжением.

Возникает вопрос, как объяснить наблюдавшееся помутнение поливинилхлоридных пленок при растяжении. Можно было бы предполагать, что растяжение способствует разделению компонентов пленки и обуславливает тем самым образование микроучастков с различной плотностью. Однако в этом случае наибольшее светорассеяние должно было бы отвечать соотношениям компонентов, близким к 1 : 1, так как именно при таком соотношении, если судить по данным рис. 1, поливинилхлорид и бутадиенитрильный сополимер совмещаются хуже всего. Между тем наибольшее помутнение, как можно видеть из рис. 3, наблюдается при растяжении пленок из смесей с наименьшим содержанием пластификатора. Кроме того, как мы уже говорили, наши опыты показали, что даже пленка из непластифицированного поливинилхлорида способна сильно мутнеть при растяжении. Все это указывает на то, что причиной помутнения пленок при растяжении является не

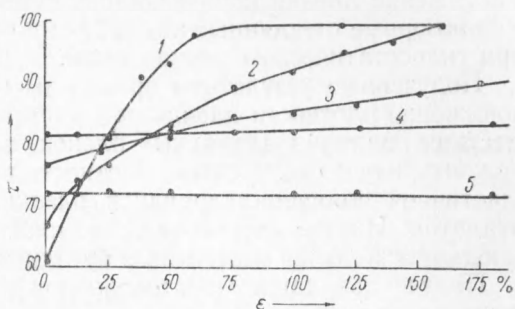


Рис. 2. Светорассеяние τ поливинилхлоридных пленок, содержащих различное количество бутадиенитрильного сополимера, в зависимости от растяжения. 1 — поливинилхлоридная пленка, содержащая 28,5% бутадиенитрильного сополимера; 2 — то же, 37,5% бутадиенитрильного сополимера; 3 — то же, 44,5% бутадиенитрильного сополимера; 4 — то же 75% бутадиенитрильного сополимера; 5 — пленка из бутадиенитрильного сополимера

разделению компонентов пленки и обуславливает тем самым образование микроучастков с различной плотностью. Однако в этом случае наибольшее светорассеяние должно было бы отвечать соотношениям компонентов, близким к 1 : 1, так как именно при таком соотношении, если судить по данным рис. 1, поливинилхлорид и бутадиенитрильный сополимер совмещаются хуже всего. Между тем наибольшее помутнение, как можно видеть из рис. 3, наблюдается при растяжении пленок из смесей с наименьшим содержанием пластификатора. Кроме того, как мы уже говорили, наши опыты показали, что даже пленка из непластифицированного поливинилхлорида способна сильно мутнеть при растяжении. Все это указывает на то, что причиной помутнения пленок при растяжении является не

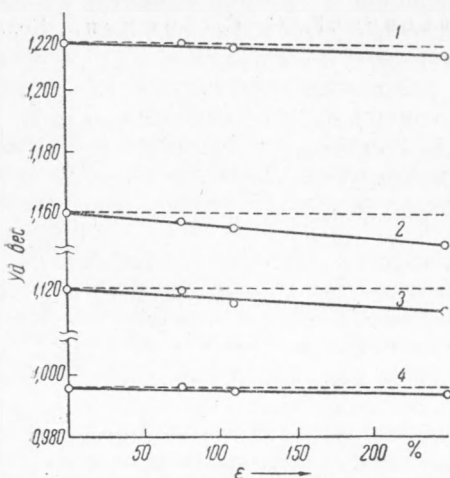


Рис. 3. Плотность пленок в зависимости от растяжения: 1 — поливинилхлоридная пленка, содержащая 50% дибутилфталата; 2 — то же, 50% бутадиенитрильного сополимера; 3 — то же, 60% бутадиенитрильного сополимера; 4 — пленка из бутадиенитрильного сополимера

разделение компонентов.

Остается допустить, что в случае растяжения достаточно жестких полимеров в результате неравномерного распределения напряжений между цепочечными молекулами в отдельных микроучастках уменьшается компактность упаковки молекулярных цепей, снижается плотность

пленки или даже в ней возникают пустоты. Для проверки этого предположения нами была определена плотность бутадиенитрильных и пластифицированных поливинилхлоридных пленок

как в нерастянутом, так и в растянутом состоянии. Плотность в этом случае определялась по изменению веса нерастянутой и растянутой пленки при погружении в этиловый спирт, в котором, как известно, ни поливинилхлорид, ни бутадиеннитрильный сополимер не набухает и не растворяется. Растяжение пленки производилось путем натягивания колечка пленки на миниатюрные стеклянные рамки, вес и объем которых всегда учитывались при гидростатическом взвешивании.

Полученные результаты приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что понижение плотности пленки при растяжении наибольшее у сравнительно жестких поливинилхлоридных пленок, пластифицированных бутадиеннитрильным каучуком. Меньше плотность понижается при растяжении более эластичной поливинилхлоридной пленки, пластифицированной дибутилфталатом. Наименьшее понижение плотности пленок при растяжении наблюдается в случае эластичного бутадиеннитрильного каучука.

Полученные данные подтверждают предположение о том, что в достаточно жестких полимерах при растяжении благодаря неравномерному распределению напряжений между молекулами могут образоваться менее плотные участки или даже пустоты, являющиеся причиной оптической неоднородности пленки.

Таким образом, в полимерах, являющихся по всем обычным признакам однофазными системами, можно наблюдать образование неоднородностей, значительно превышающих по своим размерам те неоднородности, которые возникают в низкомолекулярных жидкостях. Повидимому, в веществах с большими молекулами соответственно возрастают размеры неоднородностей или роев.

Поступило
15 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. А. Резникова, А. Д. Зайончковский, С. С. Воюцкий, Колл. журн., 15, 108 (1953).