

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
И ИХ СМЕСЕЙ С ПОЛЯРНЫМИ КАУЧУКАМИ*В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин¹*

Исследование процесса совместимости (взаимной растворимости) полимеров имеет большое значение для развития теории растворов и для практических целей.

Рядом наших работ, а также работ других авторов установлено, что при удачном сочетании одних полимеров с другими могут быть получены новые материалы, имеющие лучшие свойства по сравнению с простыми полимерами.

В нашей работе [1] показано, что при смешении нитроцеллюлозы с бутадиенакрилонитрильными каучуками получаются совмещенные полимеры, имеющие более высокие механические и эксплуатационные свойства, чем исходные полимеры. При использовании таких совмещенных полимеров в производстве автомобильного и мебельного дерматина вместо нитроцеллюлозы, пластифицированной касторовым маслом, достигнуто значительное улучшение качества этих материалов.

При смешении поливинилхлорида и поливинилацетата с бутадиен-винилиденхлоридным каучуком [2], полиамида с поливинилацетатом [3], нитроцеллюлозы, поливинилхлорида и поливинилацетата с карбоксилатодержащими каучуками [4] получены совмещенные полимеры, имеющие более высокие механические свойства и лучшие свойства обработки по сравнению с исходными полимерами.

Зеликман и Михайлов [5] указывают, что при использовании сополимера хлористого винила и акрилонитрила получаются синтетические волокна с лучшим комплексом свойств, чем из простых полимеров.

До настоящего времени механизм процесса совместимости полимеров еще мало исследован и не раскрыт полностью. Между тем выяснение этого механизма позволит правильно подбирать пары совмещаемых полимеров для получения материалов с заданными свойствами.

Разными авторами предлагались различные методы для определения степени совместимости полимеров с низкомолекулярными жидкостями и между собой.

В данной статье мы остановимся только на одном из них — на определении вязкости растворов полимеров в низкомолекулярных пластификаторах и различных полимеров в органических растворителях с целью оценки взаимодействия между ними.

Фритом [6] была определена удельная вязкость растворов поливинилхлорида и поливинилацетата в низкомолекулярных пластификаторах.

Относительная совместимость пластификаторов с полимерами выражалась наклоном кривой η_{ud} — с по отношению к с (где η_{ud} — удельная

¹ В экспериментальной части работы принимала участие Л. П. Морина.

вязкость; c — концентрация раствора в %). Автор показал, что при наличии сил притяжения между совмещаемыми веществами наклон кривой уменьшается с повышением температуры, а при отсутствии сил притяжения между ними увеличивается.

Эти выводы были подтверждены рядом других работ, в частности работами [7, 8], а также настоящей работой.

Найдено [8] увеличение вязкости смеси растворов этилцеллюлозы с полиэтиленгликолем по сравнению с аддитивными величинами, что авторы объясняют наличием взаимодействия между молекулами этих веществ.

Мором с сотрудниками [9], так же как и Фримом [6], показано, что начальный наклон кривой ($\eta_{ud} — c$) может применяться для оценки взаимодействия между растворителем и полимером.

Михайлов и Зеликман [10] измеряли вязкость и осмотическое давление растворов поливинилхлорида и полиакрилонитрила в диметилформамиде. На основе полученных данных авторы пришли к заключению, что в растворе диметилформамида поливинилхлорид имеет форму глобул, а молекулы полиакрилонитрила более распрымлены.

Зубов и Зверев [11], на основе данных по набуханию бутадиенстирольного каучука в различных пластификаторах и данных измерения вязкости разбавленных растворов каучука в этих же пластификаторах, сделали допущение, что цепные молекулы каучука в присутствии полярных пластификаторов (с которыми они не совмещаются) имеют более свернутую конфигурацию, чем в присутствии неполярных пластификаторов.

Это указывает на важную роль полярности полимеров при их смешении. Имеет значение при этом также и наличие химического взаимодействия между смешиваемыми веществами. Так, согласно [12] если две жидкости с различными вязкостями не реагируют друг с другом при смешении, то вязкость их смеси имеет среднее значение. Вязкость же смеси двух жидкостей, реагирующих между собой, выше, чем у исходных жидкостей.

Экспериментальная часть

На основе приведенных литературных данных следует, что измерение вязкости растворов полимеров может дать указание о совместимости этих полимеров между собой.

Нами проверен этот метод для других систем (смеси нитроцеллюлозы и поливинилхлорида с полярными каучуками), еще не изученных другими авторами.

Вязкость растворов смесей нитроцеллюлозы и бутадиенакрилонитрильного каучука. Были измерены вязкости 0,2-, 0,7- и 2%-ных растворов нитроцеллюлозы, бутадиенакрилонитрильного каучука (СКН-26) и их смесей при температурах 20, 40 и 60°. Соотношения компонентов смеси были 25 : 75; 50 : 50 и 75 : 25.

Измерение вязкости производили в вискозиметре типа Оствальда — Пинкевича с капилляром, имеющим диаметр 1 мм. Для приготовления растворов нитроцеллюлозы употребляли перегнанный этилацетат, а для приготовления растворов СКН-26 употребляли смесь перегнанных этилацетата и бензола в соотношении 2 : 1.

Определяли время истечения растворителей и растворов. Величины относительной вязкости вычисляли по формуле

$$\eta_{отн} = \frac{\tau_1 d_1}{\tau_0 d_0}, \quad (1)$$

где τ_0 — время истечения растворителя; d_0 — удельный вес растворителя; τ_1 — время истечения раствора; d_1 — удельный вес раствора.

Результаты измерений приводятся на рис. 1. Из этого рисунка видно, что относительная вязкость растворов нитроцеллюлозы, бутадиенакрилонитрильного каучука (СКН-26) и их смесей с повышением концентрации повышается, а с повышением температуры понижается.

Вязкость смесей растворов нитроцеллюлозы и каучука СКН-26, взятых в различных соотношениях, выше аддитивных величин.

Вязкость смесей растворов поливинилхлорида и полярных каучуков. Вязкость 2,5%-ных циклогексановых растворов поливинилхлорида, наирита НТ, хлоропренового каучука низкотемпературной полимеризации, бутадиенакрилонитрильного каучука (СКН-26), смесей каучуков и смесей поливинилхлорида с комбинацией указанных каучуков измеряли при 20 и 50°. Для приготовления растворов применяли циклогексанон, перегнанный при 150°.

Растворы готовили путем нагревания навески мелкоизмельченного полимера (в случае поливинилхлорида — навески порошка) с растворителем на водяной бане с обратным холодильником в течение 4 час.

Результаты измерения вязкости приводятся на рис. 2 и 3.

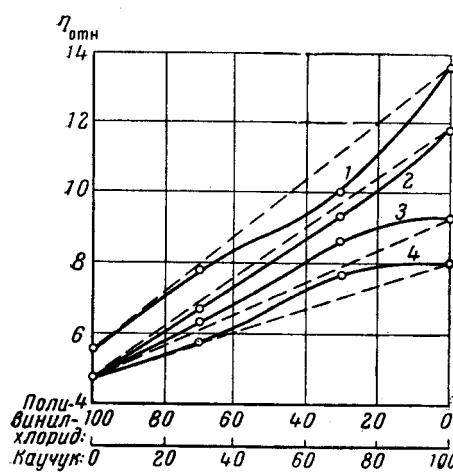


Рис. 2

Рис. 2. Относительные вязкости ($\eta_{\text{отн}}$) 2,5%-ных растворов поливинилхлорида, наирита, СКН-26 и их смесей в циклогексаноне
1 — раствор наирита и поливинилхлорида при 20°; 2 — то же при 50°; 3 — раствор СКН-26 и поливинилхлорида при 20°; 4 — то же при 50°

Рис. 3. Относительные вязкости ($\eta_{\text{отн}}$) 2,5%-ных растворов в циклогексаноне поливинилхлорида и его смесей с комбинацией наирита и каучука СКН-26
1 — наирит + СКН-26 + поливинилхлорид при 20°; 2 — то же при 50°

Из рис. 2 видно, что из испытанных растворов полимеров раствор наирита имеет наиболее высокую, а раствор поливинилхлорида наиболее низкую относительную вязкость ($\eta_{\text{отн}}$).

Повышение температуры вызывает снижение величины $\eta_{\text{отн}}$.

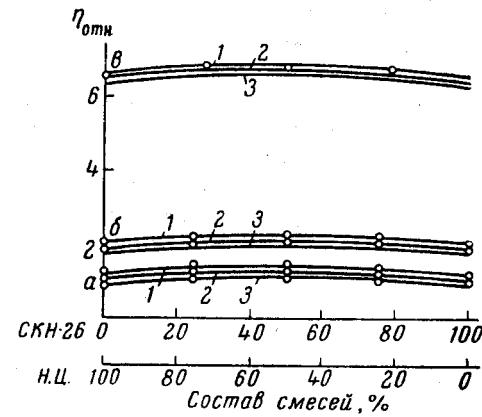


Рис. 1. Относительные вязкости ($\eta_{\text{отн}}$) растворов нитроцеллюлозы, каучука и их смесей

a — концентрация 0,2; b — 0,7; c — 2%; 1 — температура 20°; 2 — 40°; 3 — 60°

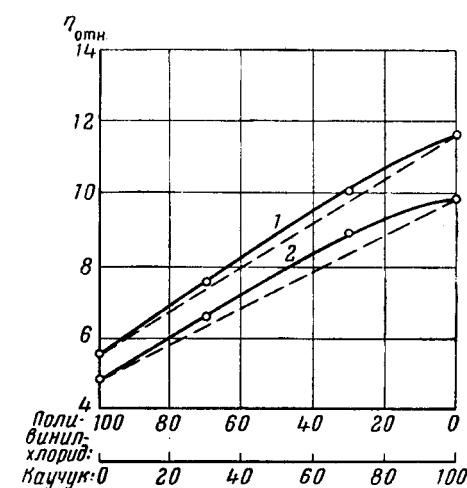


Рис. 3

Вязкости растворов смесей поливинилхлорида с наиритом ниже аддитивной величины, показанной пунктиром на рис. 2.

Вязкости смесей растворов поливинилхлорида и каучука СКН-26, а также трехкомпонентных смесей: поливинилхлорида, наирита и каучука СКН-26, выше аддитивной величины, показанной пунктиром на рис. 3.

В первом случае это указывает на несовместимость поливинилхлорида и наирита между собой, а в остальных случаях — на совместимость.

В случае совместимых полимеров, при смешении их растворов образуются комплексы — ассоциаты полимеров в растворе. Эти ассоциаты имеют удлиненную конфигурацию. Вследствие этого время истечения смесей растворов через капилляр вискозиметра увеличивается и вязкость растворов возрастает. Это найдено для смесей нитроцеллюлозы и бутадиенакрилонитрильного каучука с 20% акрилонитрильных группировок, а также для смесей поливинилхлорида и бутадиенакрилонитрильного каучука и трехкомпонентных смесей: поливинилхлорида, бутадиенакрилонитрильного и наирита.

В случае несовместимых или ограниченно совместимых полимеров, при смешении их образуются свернутые конфигурации молекул полимеров. Время истечения смесей растворов этих полимеров через капилляр вискозиметра уменьшается и, следовательно, вязкость понижается. Это найдено для смесей поливинилхлорида и наирита, ограниченно совмещающихся между собой.

Для объяснения результатов исследования приведем величины диэлектрической проницаемости (ϵ) изученных полимеров и растворителей.

Величины диэлектрических проницаемостей для некоторых соединений

Наименование полимера или растворителя	ϵ (при 20°)	Наименование полимера или растворителя	ϵ (при 20°)
Бутадиенакрилонитрильный каучук (СКН-26)	10,5	Поливинилхлорид	3,5
Нитроцеллюлоза	7,8	Наирит	5,0
Этилацетат	6,4	Циклогексанон	18,2
Бензол	2,3	Этиловый спирт	4,3

Из приведенных данных видно, что диэлектрические проницаемости бутадиенакрилонитрильного каучука и нитроцеллюлозы близки между собой. Диэлектрические проницаемости бутадиенакрилонитрильного каучука и поливинилхлорида различаются между собой. Однако диэлектрические проницаемости циклогексаноновых растворов этих веществ близки между собой, так как это — растворы низкой концентрации (2,5%) и в них преобладает циклогексанон.

Совмещение поливинилхлорида с бутадиенакрилонитрильным каучуком в отсутствие растворителя происходит при 140—150°. В этих условиях диэлектрическая проницаемость поливинилхлорида возрастает до 12 [13], а каучука СКН-26 практически не меняется и эти величины для обоих полимеров почти уравниваются. В случае совмещения поливинилхлорида с комбинацией бутадиенакрилонитрильного каучука и наирита диэлектрические проницаемости обоих компонентов также близки между собой¹.

¹ В случае совмещения поливинилхлорида с наиритом, которое происходит в отсутствие растворителя при 150°, диэлектрическая проницаемость (ϵ) поливинилхлорида повышается от 3,5 до 12, а наирита практически не изменяется и равна 6. Таким образом различие в величинах (ϵ) в данном случае велико.

На основе приведенного может быть сделано допущение, что совместимы между собой полимеры или их комбинации с близкими величинами диэлектрической проницаемости и не совместимы полимеры с различными величинами диэлектрической проницаемости. При этом играют роль также плотность упаковки молекул полимеров и растворителей, термодинамические данные и химическое строение полимеров.

Выводы

1. Измерены вязкости растворов нитроцеллюлозы, бутадиенакрилонитрильного каучука и их смесей в различных соотношениях 0,2-, 0,7- и 2%-ной концентрации при 20, 40 и 60°.

Найдено повышение вязкости растворов смесей этих полимеров по сравнению с аддитивными величинами.

2. Измерены вязкости 2,5%-ных растворов поливинилхлорида, бутадиенакрилонитрильного каучука, смесей поливинилхлорида с указанными каучуками и их комбинациями при 20 и 50°.

Найдено повышение вязкости смесей растворов поливинилхлорида и бутадиенакрилонитрильного каучука, а также поливинилхлорида и комбинации бутадиенакрилонитрильного каучука с наиритом, по сравнению с аддитивными величинами. Для растворов смесей наирита и поливинилхлорида найдено понижение вязкости по сравнению с аддитивными величинами.

3. Указанные положительные и отрицательные отклонения вязкостей от аддитивных могут быть объяснены тем, что в первом случае полимеры имеют практически одинаковые, а во втором случае разные полярные свойства. При этом важное значение имеют и термодинамические данные полимеров, а также другие их свойства.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
пленочных материалов
и искусственной кожи

Поступила в редакцию
13 III 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Вуюцкий. Коллоидн. ж., 17, 3, 1955.
2. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Коллоидн. ж., 18, 257, 1956.
3. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Легкая пром-сть, 1957, 29.
4. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Легкая пром-сть, 1958, 18.
5. С. Г. Зеликман, Н. В. Михайлов, Коллоидн. ж., 19, 35, 1957.
6. E. M. Grith, Trans. Faraday Soc., 41, 90, 1945.
7. С. С. Вуюцкий, А. Д. Зайончковский, Р. А. Резникова, Коллоидн. ж., 18, 515, 1956.
8. W. R. Krigbaum, F. F. Wall, J. Polymer Sci., 5, 505, 1950.
9. W. R. More, I. A. Epstein, A. M. Brown, B. M. Tidswell, J. Polymer Sci., 23, 23, 1957.
10. Н. В. Михайлов, С. Г. Зеликман, Коллоидн. ж., 18, 717, 1956.
11. П. Н. Зубов, М. П. Зверев, Коллоидн. ж., 18, 679, 1956.
12. Б. С. Э., 9, 578, 1951, изд. 2-е.
13. К. А. Андрианов, Я. Н. Яманов, Органические диэлектрики и их применение в промышленности средств связи. Энергоиздат, М., 1949.

**INVESTIGATION INTO THE COMPATIBILITY OF HIGH POLYMERS. THE
VISCOSITY OF SOLUTIONS OF NITROCELLULOSE AND POLYVINYLCHLORIDE
AND OF THEIR MIXTURES WITH POLAR RUBBERS**

V. I. Alekseenko, I. U. Mishustin

S u m m a r y

The viscosities of 0.2, 0.7 and 2% solutions of nitrocellulose, butadieneacrylonitrile rubber (SKN-26) and of their mixtures have been measured at 20, 40 and 60° and of 2.5% cyclohexanone solutions of polyvinylchloride, nairite NT, SKN-26 rubber and of their mixtures at 20 and 50°.

The viscosity of solutions of mixtures of nitrocellulose and SKN-26 rubber and of the latter and polyvinylchloride has been found to be above the additive values for the viscosity of solutions of these substances. On the other hand, the viscosity of solutions of polyvinylchloride and nairite mixtures is below the additive values.

The positive and negative deviations of viscosity from the additive are explained as due to the fact that in the first case the polymers have similar and in the second case differing polar properties.