

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Действие радиации на органические материалы, под ред. Р. Болт, Дж. Кэррол, Атомиздат, 1965.
 2. L. Miller, Kolloid-Z., 142, 117, 1955.
 3. W. Stöber, Kolloid-Z., 149, 391, 1956.
 4. Г. В. Бурганская, Н. А. Леко, Н. Ф. Орлов, Действие излучений на неорганические стекла, Атомиздат, 1968, стр. 143.
 5. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 26.
 6. Я. И. Лаврентович, А. Б. Зверев, А. А. Великовский, А. М. Кабакчи, Химия высоких энергий, 3, 147, 1969.
-

УДК 539:535.32/36:541.64

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАЛОУГЛОВОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ К ОЦЕНКЕ ГЕТЕРОГЕННОСТИ СОВМЕЩЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Ю. И. Котов, Э. Я. Девирц, Ф. А. Галил-Оглы

Попытка использовать метод светорассеяния для оценки совместимости полимеров в блоке (пленках) была предпринята в работе [1]. Авторами была исследована совместимость поливинилхлорида с бутадиенитрильным сополимером. В качестве измеряемой величины была выбрана мутность. Однако гораздо большую информацию о гетерогенности совмещенных полимерных систем может дать измерение и анализ рассеянного поляризованного света. В частности, во многих случаях изучение неоднородности совмещенных полимерных систем может быть проведено с помощью метода малоуглового светорассеяния. В кристаллизующихся полимерах в ходе фазового превращения образуются различные надмолекулярные структуры, из которых некоторые дают характерные теоретически хорошо обоснованные дифрактограммы рассеянного света. Следовательно, основываясь на этом, в определенных случаях методом малоуглового светорассеяния можно исследовать гетерогенность различных полимерных систем: кристаллизующийся полимер — кристаллизующийся полимер и кристаллизующийся полимер — некристаллизующийся полимер.

В первом случае для оценки характера гетерогенности исходных смесей применение метода возможно, когда кривые зависимости скорости кристаллизации от температуры для полимеров не перекрываются (или перекрывание их незначительное), так что температура максимальной скорости кристаллизации одного из полимеров системы будет лежать ниже (или незначительно выше) температуры стеклования T_c другого полимера, максимальная скорость кристаллизации которого допускается относительно малой.

В случае систем второго типа необходимо, чтобы T_c некристаллизующегося полимера была выше (или незначительно ниже) температуры максимальной скорости кристаллизации кристаллизующегося полимера.

В этих случаях могут быть созданы условия, когда кристаллизация одного из полимеров системы будет протекать в высоковязкой аморфной матрице, находящейся или близкой к стеклообразному состоянию, в микроучастках, в которых сосредоточен кристаллизующийся полимер. Характер образующихся при этом надмолекулярных структур, кинетика их роста будут зависеть от размеров этих микроучастков, т. е. от степени гетерогенности системы.

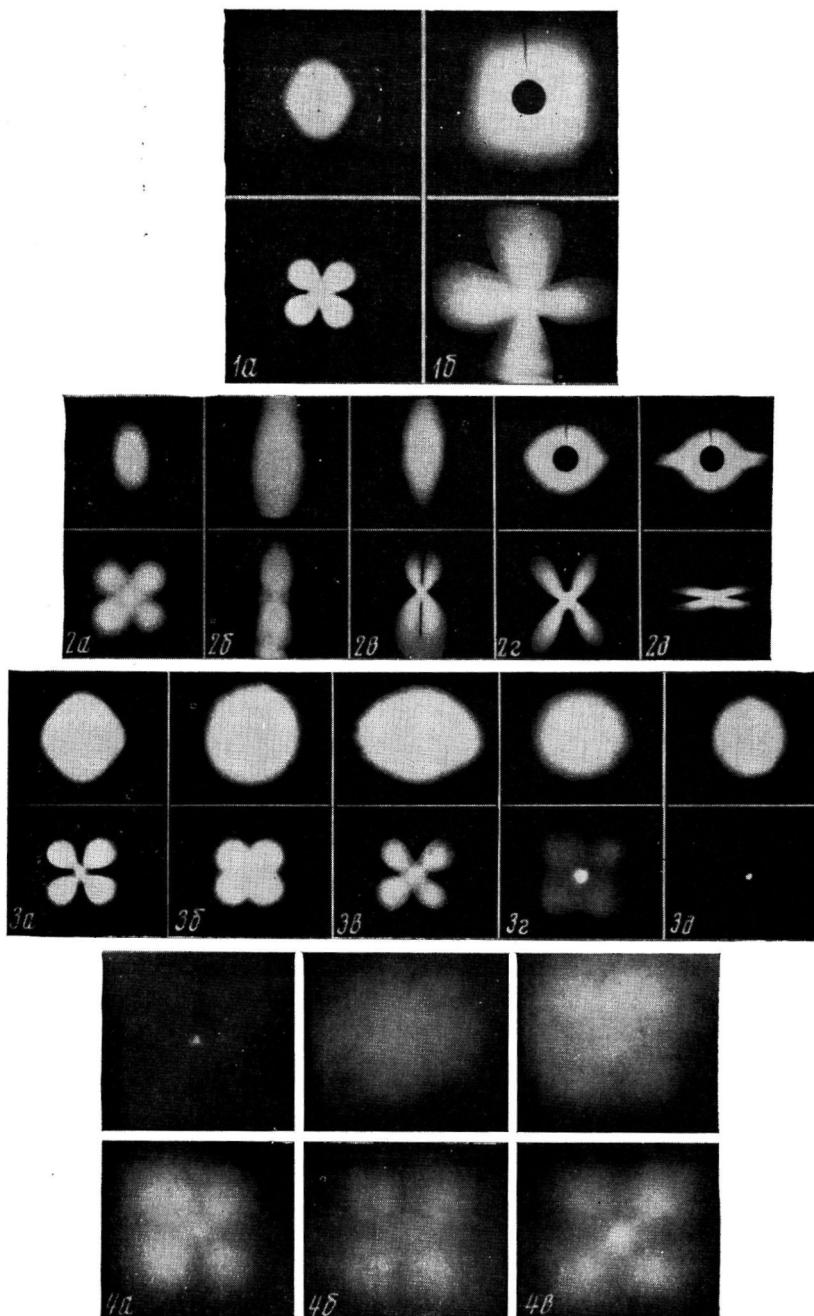


Рис. 1. V_v - и V_h -Дифрактограммы пленок каучука СКД при их кристаллизации из расплава (a) и стеклообразного состояния (б)

Рис. 2. V_v - и V_h -Дифрактограммы растянутых при комнатной температуре вулканизованных пленок каучука СКД, выдержанных при -56° в течение 2 час. при степени вытяжки 0 (a); 50 (b); 150 (c); 300 (e) и 600% (d)

Рис. 3. V_v - и V_h -Дифрактограммы пленок каучуков СКД, СКИ-3 и их смесей, полученных смещением на вальцах при 70° и выдержанных при -56° в течение 80 мин.:

a — 100% СКД; б — 70% СКД + 30% СКИ-3; в — 50% СКД + 50% СКИ-3; г — 30% СКД + 70% СКИ-3; д — 100% СКИ-3

Рис. 4. V_h -Дифрактограммы пленок из смеси 50% СКД + 50% СКИ-3, полученных при режимах смещения на вальцах при 30° (верхний ряд) и 70° (нижний ряд) и закристаллизованных при -56° :

а — СКИ-3 в виде шкурки; СКД — кусочками; б — СКД в виде шкурки; СКИ-3 кусочками; в — СКД и СКИ-3 в виде шкурок

Указанным выше требованиям будут удовлетворять и, следовательно, могут быть исследованы методом малоуглового светорассеяния множество практически важных совмещенных полимерных систем.

В данном сообщении приведены результаты, полученные нами для системы *цис*-1,4-полибутадиен (каучук СКД) — *цис*-1,4-полизопрен (каучук СКИ-3), удовлетворяющей условиям, предъявляемым к системам первого типа.

Использованный образец СКД имел характеристическую вязкость $[\eta] = 2,0$ и микроструктуру: *цис*-звеньев 88%, *транс*-звеньев 5%, 3,4-присоединений 0% и 1,2-присоединений 7%, а СКИ-3 $[\eta] = 3,2$ и микроструктуру — 95, 3,0 и 2% соответственно. Пленки из каучуков готовили следующим образом. Предварительно на лабораторных вальцах проводили смешение СКИ-3 с СКД и получали шкурку, а затем в прессе при 100° и давлении $\sim 80 \text{ кГ/см}^2$ готовили пленки толщиной 0,2—0,3 мм. Вулканизацию чистого каучука СКД проводили серой (0,5 вес. ч. серы на 100 вес. ч. каучука) с добавкой ускорителя вулканизации — сантокюра (0,7 вес. ч.). Условия вулканизации в прессе: давление $\sim 80 \text{ кГ/см}^2$, температура 143° , время вулканизации 60 мин. Из приготовленных таким образом пленок вырезали образцы и вставляли в рамку. Рамку с образцом при комнатной температуре помещали в специальную камеру, где могла быть задана низкая температура. Дифрактограммы рассеянного света получали на установке, оптическая схема которой аналогична описанной в литературе [2, 3]. В качестве источника света использовали ртутную лампу ДРШ-250. Съемку дифрактограмм проводили от образцов, выдержанных в течение различного времени при температуре максимальной скорости кристаллизации СКД — 56° .

Дифрактограммы рассеянного света от пленок чистого СКД, закристаллизованных при различных условиях, приведены на рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что дифрактограммы пленок, закристаллизованных из расплава и из стеклообразного состояния, различны. В первом случае дифрактограммы (рис. 1, а) являются типичными для пленок со структурой в виде хорошо сформированных обычных радиальных сферолитов [4, 5]. При кристаллизации из стеклообразного состояния дифрактограммы (рис. 1, б) можно интерпретировать как результат рассеяния от слабо скоррелированных палочкообразных частиц (фибрillard), в которых одна из главных осей эллипсоидов поляризуемости направлена под углом 45° к оси частицы. Такого типа дифрактограммы наблюдались ранее от пленок ряда других полимеров [6, 7]. Изучение кристаллизации одноосноориентированных пленок проводили на вулканизованных образцах. Из полученных дифрактограмм (рис. 2) видно, что в зависимости от степени растяжения в пленках в процессе кристаллизации образуется различная структура — от сферолитной до фибрillardной, ориентированной в целом в направлении оси растяжения.

В случае смесей с СКИ-3, удовлетворяющих описанным выше условиям, любая из этих структур в принципе может быть использована для качественной оценки характера распределения каучука СКД в системе. Но так как отчетливая кинетика роста наблюдается для сферолитов при кристаллизации из расплава, то оценка неоднородности системы СКД — СКИ-3 проводилась нами по кристаллизации СКД, из расплава. Дифрактограммы V_0 и V_n — пленок разного состава приведены на рис. 3, из которого видно, что после 80 мин. кристаллизации количество образующихся сферолитных структур уменьшается по мере увеличения содержания каучука СКИ-3. В пленках СКИ-3 сферолитная структура при данных условиях не наблюдается. Даже при выдерживании пленки СКИ-3 при -25° , где скорость кристаллизации СКИ-3 максимальна, в течение 6 час. заметных изменений в дифрактограммах не наблюдалось. Это находится в согласии с результатами работы [8], в которой было показано, что образование кристаллической фазы в СКИ-3 идет очень медленно. Еще медленнее будет протекать кристаллизация СКИ-3 при -56° (T_c СКИ-3 — 70°). Таким образом, в пленках из комбинаций каучуков образуются сферолиты из СКД, а СКИ-3 при данных условиях, очевидно, является аморфной матрицей, в которой протекает кристаллизация СКД. Можно предполагать, что каучук СКД в пленках из комбинаций будет находить-

ся в виде микрообластей, различных по размерам. Так как кристаллизация проводится при температуре, близкой к T_c СКИ-3, то образование сферолитной структуры будет протекать в больших по размерам областях СКД (по крайней мере больших или равных по размерам — размерам образующихся сферолитов), а за счет малых по размерам областей будут образовываться мелкие структуры (кристаллиты и т. д.), которые вызовут увеличение интенсивности фона на дифрактограммах. По мере уменьшения содержания каучука СКД в системе СКД—СКИ-3 относительное количество крупных областей должно уменьшаться, и процесс образования сферолитной структуры в пленках должен затухать. Кроме того, кинетика роста сферолитной структуры в пленках с разным содержанием СКД при этом должна быть различной. Действительно, в пленках из смеси 70% СКД + 30% СКИ-3 образуется ясно выраженная сферолитная структура и наблюдается постепенный рост сферолитов (радиусы сферолитов, вычисленные по дифрактограммам, равны 1,7; 2,2; 4,2 μm при 60, 90 и 180 мин. соответственно), т. е. кристаллизация в этом случае ведет преимущественно к образованию сферолитной структуры, и для наименьшего размера микроучастков l , в которых сосредоточен СКД, можно написать условие $l \geq 8,4 \mu\text{m}$. В случае комбинации с малым содержанием СКД (30%) сферолитная структура проявляется слабо (радиусы сферолитов после 90 мин. кристаллизации равны $\sim 1,5 \mu\text{m}$), рост сферолитов не наблюдается. Дальнейшая кристаллизация идет только с образованием мелких структур, которые вызывают увеличение интенсивности фона на дифрактограммах. Такая разница в кинетике в данном случае, очевидно, означает, что в пленках с меньшим содержанием каучука СКД имеет место более мелкодисперсное распределение его. В этом случае можно записать $l \leq 3 \mu\text{m}$. Полученные данные, свидетельствующие, что система СКД—СКИ-3 гетерогенна, согласуются с результатами исследований, проведенных другими методами [9, 10].

Влияние условий смешения на вальцах на неоднородность смесей СКД + СКИ-3 приведено на рис. 4. Видно, что сильное влияние на степень неоднородности системы оказывает температурный режим смешения, тогда как порядок введения и форма вводимых каучуков существенной роли не играют. При температуре смешения 30° достигается более гомогенное смешение, чем при 70°. Это, вероятно, может быть объяснено изменением вязкостных характеристик каучуков в зависимости от температуры с учетом механо-химических процессов, протекающих при пластикации.

Таким образом, полученные результаты на примере системы СКД—СКИ-3 показывают, что довольно простой в экспериментальном отношении метод малоуглового светорассеяния может быть успешно использован для исследования степени неоднородности и влияния различных факторов на нее для ряда практически важных полимерных смесей.

Выходы

1. Предложено использование метода малоуглового светорассеяния для оценки гетерогенности полимерных смесей.
2. Методом малоуглового светорассеяния изучено образование надмолекулярных структур (микронных размеров) при кристаллизации (температура -56°) пленок *цис*-1,4-полибутадиена из расплава и стеклообразного состояния, а также в ориентированном состоянии при различных степенях растяжения.
3. Исследована кристаллизация (-56°) смесей *цис*-1,4-полибутадиена с *цис*-1,4-полизопреном при различных соотношениях полимеров и разных условиях смешения. Показано, что степень гетерогенности системы зависит от соотношения полимеров, а также от температурного режима смешения.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Вояцкий, А. Д. Зайончковский, В. А. Каргин, Р. А. Резникова, Докл. АН СССР, **94**, 1093, 1954.
2. A. Plaza, R. S. Stein, J. Polymer Sci., **40**, 267, 1959.
3. С. Я. Фрекель, Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., **7**, 854, 1965.
4. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys., **31**, 1873, 1960.
5. Ю. И. Котов, А. С. Новиков, Ж. прикл. спектроскопии, **7**, 726, 1967.
6. M. B. Rhodes, R. S. Stein, J. Polymer Sci., **62**, S84, 1962.
7. G. C. Adams, R. S. Stein, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 31, 1968.
8. В. Н. Рейх, В. В. Самолетова, Л. С. Иванова, Д. П. Ферингер, В. А. Кормер, Каучук и резина, 1960, № 3, 1.
9. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., **A9**, 2275, 1967.
10. А. И. Марей, Е. А. Сидорович, Механика полимеров, 1965, № 5, 85.

УДК 532.77:541.64

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПРИ КРИОЛИТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

М. М. Кухарчик, Н. Е. Барамбай

За последние годы все большее внимание уделяется исследованию влияния замораживания на свойства различных природных соединений, играющих важную роль в биологии и медицине [1—4]. Сложность строения большинства природных объектов исследования и специфичность их свойств создают известные затруднения при изучении механизма явлений, сопровождающих цикл замораживания-оттаивания. Число работ, относящихся к исследованию изменения свойств растворов синтетических, особенно водорастворимых, полимеров после замораживания, весьма ограничено [5, 6].

Известно [7], что в случае водных растворов высокомолекулярных соединений вследствие изменения удельного объема воды в процессе замораживания-оттаивания возможно возникновение значительных напряжений, приводящих к деформации валентных углов, распрямлению макромолекул, крекингу цепей (криолизу) по наиболее слабым связям. Наиболее общий подход к явлениям полимерной химии при криолизе дан в работах Берлина [8, 9]. К числу явлений, сопровождающих замораживание водных растворов, относят уменьшение гидратации, подвижности макромолекул и усиление их межмолекулярного взаимодействия.

В настоящей работе исследовано влияние замораживания-оттаивания на изменение свойств растворов поливинилового спирта (ПВС).

Экспериментальная часть

Исследуемый полимер — нефракционированный ПВС со средневязкостным молекулярным весом $M_v = 8 \cdot 10^4$ [10]; температура охлаждения — 75—80°. Замораживание проводили в запаянных ампулах, объем раствора 10—15 мл. Период замораживания длился не более 2 мин., оттаивание — от 10 до 15 мин., весь цикл — не более 20 мин. Исследовали растворы ПВС в диапазоне концентраций от 0,01 до 10/100 мл. Вязкость растворов измеряли на термостатированном вискозиметре Уббелоде, мутность — на полифотометре.

Результаты и их обсуждение

При замораживании растворов полимеров в системе развиваются усилия, приводящие к разрушению макромолекулярных цепей — криолизу. Это в полной мере относится к водным системам, в которых при замора-