

9. Н. П. Жидков, Б. М. Щедрин, Ю. И. Федосеева, Сб. Вычислительные методы и программирование, вып. X, Изд-во МГУ, 1968, стр. 157.
10. Ю. В. Линник, Методы наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений, Физматгиз, 1958.
11. Д. Худсон, Статистика для физиков, «Мир», 1970.
12. Л. Б. Строганов, Диссертация, 1972.
13. М. И. Агеев, М. Г. Грюнберг, Ю. И. Марков, Т. М. Швакова, Алгоритмы, ВЦ АН СССР, 1969.
14. М. И. Агеев, Ю. И. Марков, Г. М. Швакова, Алгоритмы, ВЦ АН СССР, 1971.
15. J. W. Counts, Commun. of ACM, 1962, N 7, 126.
16. Л. Б. Строганов, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.

УДК 541.64 : 620.192.5 : 535.8

## АВТОМАТИЧЕСКИЙ ОПТИЧЕСКИЙ МИКРОМЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ПЛАСТИФИКАТОРАХ

**Ю. М. Лотменцев, Н. В. Лукьянова, Р. А. Малахов,**  
**З. С. Исаева**

Разработан автоматический оптический микрометод для изучения взаимодействия полимеров с пластификаторами. Метод позволяет оценивать скорость процесса набухания, его завершенность, а также следить за изменением структуры полимера при его взаимодействии с пластификатором.

Большинство методов исследования набухания не всегда позволяют получить достаточно полное представление о характере процесса совмещения полимера с пластификатором, об эффективности действия пластификатора и тем более об изменении структуры полимера при набухании.

Наиболее распространенные весовые и объемные методы исследования дают суммарную картину набухания, которая позволяет судить лишь о скорости и степени набухания полимера, и в значительно меньшей степени способны улавливать какие-либо изменения его структуры.

Электрические методы, основанные на изменении либо диэлектрических свойств набухающих композиций, либо их электропроводности [1] с трудом поддаются трактовке, поскольку указанные характеристики в значительной мере зависят от температуры, и в ряде случаев имеет место наложение процесса набухания и процесса термостатирования.

В связи с этим нами сделана попытка разработать поляризационный оптический микрометод, позволяющий сравнительно быстро и надежно изучать процесс набухания, а также получать информацию не только о скорости набухания, но и об изменении структуры полимера при взаимодействии его с пластификаторами.

Наиболее целесообразно применение этого метода при исследовании набухания оптически анизотропных полимеров. В этом случае при набухании полимера пластификатор обычно вызывает уменьшение анизотропности полимера в связи с разрушением тех или иных анизотропных образований. Измеряя интенсивность поляризованного света, проходящего через дисперсию полимера в пластификаторе, можно судить о процессах, протекающих при совмещении компонентов и о степени их завершенности. Принцип этого метода используется для определения температуры плавления кристаллических полимеров [2].

В случае непрозрачных или малопрозрачных смесей измеряется интенсивность отраженного поляризационного света. Блок-схема автоматической установки для изучения процесса взаимодействия полимеров с пластификаторами представлена на рис. 1. Автоматическая установка представляет собой сочетание поляризационного микроскопа, снабженного нагревательным столиком, фотоумножителем и электронной аппаратурой, предназначенной для стабилизации и выцрмления питающих напряжений, усиления фототоков и автоматической записи интенсивности проходящего через образец поляризованного света и температуры образца на самопищущем потенциометре ЭПП-09.

В описываемой установке может быть использована серийно выпускаемая электронная аппаратура, например, аппаратура, входящая в комплект фотоэлектронефелометров ФЭН-58-БУ.

Принцип действия установки сводится к следующему. Проходящий через образец поляризованный свет падает на катод фотоумножителя. Возникающий фототок усиливается и может быть измерен визуальным микроамперметром. В цепь микроамперметра включено балластное сопротивление. Падение напряжения на балластном сопротивлении, пропорциональное фототоку, регистрируется многоточечным потенциометром. На этом же потенциометре одновременно записывается температура образца.

Конструкция нагревательного столика, описанная в работе [3], позволяет проводить исследования в широком диапазоне температур ( $-150^{\circ}$ — $+300^{\circ}$ ).

В сочетании с микроскопом МБИ-6 установка позволяет проводить одновременное фотографирование структуры образца, что дает возможность упростить расшифровку получаемых данных.

Автоматическая установка может быть использована и для изучения закономерностей набухания изотропных полимеров, не обладающих двойным лучепреломлением. В этом случае прибор работает в режиме нефелометра, измеряя изменение оптической плотности дисперсии полимера в пластификаторе.

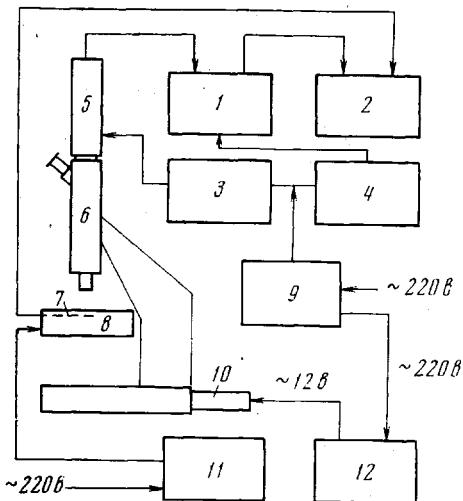


Рис. 1

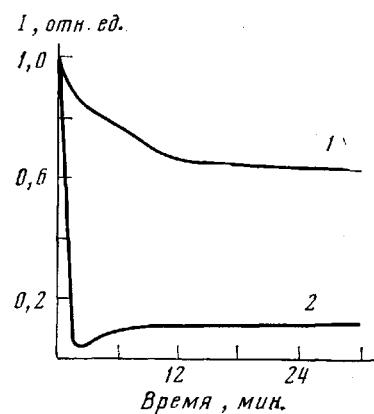


Рис. 2

Рис. 1. Блок-схема прибора:

1 — усиленатель; 2 — ЭПП-09; 3 — высоковольтный выпрямитель; 4 — блок питания усиленя; 5 — ФЭУ; 6 — МИН-8; 7 — термопары; 8 — нагревательный столик; 9 — стабилизатор напряжения; 10 — осветитель; 11 — ЛАТР; 12 — трансформатор

Рис. 2. Зависимость интенсивности поляризованного света, проходящего через дисперсию сополимера в пластификаторе, от времени термостатирования при  $40^{\circ}$  (1) и  $75^{\circ}$  (2)

Рис. 3. Зависимость интенсивности поляризованного света, проходящего через дисперсию ПВХ — ДОФ, от температуры

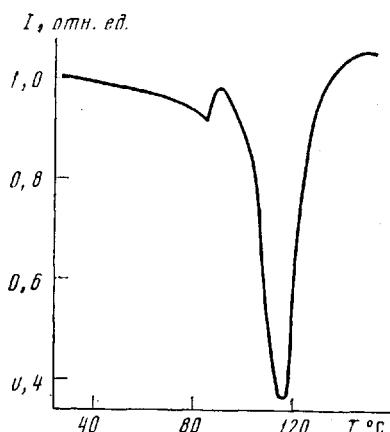


Рис. 3

Использование описываемой установки позволяет решать несколько типов задач, возникающих при исследовании процесса набухания: 1) изучение взаимодействия полимеров с пластификаторами при постоянной температуре с целью определения скорости процесса набухания и его завершенности; 2) изучение взаимодействия полимеров с пластификаторами при нагревании дисперсии полимера с определенной скоростью.

Этот вариант метода особенно пригоден для изучения отверждения пластизольных композиций, так как позволяет определять такие важные характеристики пластиолов, как температуру начала интенсивного растворения; температурную область интенсивного растворения, характеризующую морфологическую неоднородность полимера; температурную область процесса структурообразования и т. д.

Для исключения влияния толщины и поверхности образца, влияния яркости источника света величину интенсивности поляризованного света целесообразно выражать в виде безразмерного отношения  $(I_n - I_0)/(I - I_0)$ , где  $I_n$  — величина тока в мо-

мент начала измерений;  $I_0$  — величина темнового тока, возникающего в системе при отсутствии образца;  $I$  — текущее значение тока.

На рис. 2 представлены зависимости интенсивности поляризованного света, проходящего через дисперсию эмульсионного сополимера винилхлорида с акрилнитрилом (50% АН) в нитропропаноле от времени термостатирования при заданной температуре. Сравнение приведенных кривых указывает на возможность определения времени окончания процесса набухания, скорости процесса и степени его завершенности, характеризуемой значением интенсивности проходящего через образец света по окончании набухания.

На рис. 3 показано изменение интенсивности поляризованного света, проходящего через 10%-ную дисперсию поливинилхлорида (ПВХ) С-70 ( $M=100\,000$ ) в диоктилфталате (ДОФ) при скорости нагревания 1 град/мин. Резкое уменьшение интенсивности при температурах выше 80° указывает на быстрое набухание полимера в результате увеличения сегментальной подвижности ПВХ при переходе из стеклообразного в высокэластическое состояние. Температура минимума термооптической кривой близка к так называемой критической температуре растворения ПВХ в ДОФ [4].

Предлагаемый метод исследования взаимодействия пластификаторов с полимерами показывает, что процесс взаимодействия в системе ПВХ — ДОФ не заканчивается на стадии образования оптически гомогенной системы. Во всем интервале температур система сохраняет анизотропность, которая резко увеличивается при повышении температуры от 113 до 125—135°. Такое повышение анизотропности при образовании полимерного геля, по-видимому, является следствием протекания ориентационных процессов в набухающем полимере. Можно полагать, что механизм этих процессов связан с явлением кинетического стимулирования кристаллизации полимера в присутствии сравнительно малоактивных пластификаторов.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
30 III 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Гузев, М. М. Хохлова, Высокомолек. соед., A10, 1438, 1968.
2. Н. С. Иванов, Т. Н. Сальникова, Д. В. Фильберт, Пласт. массы, 1965, № 11, 51.
3. Г. Г. Цуринов, В. А. Вольнова, Заводск. лаб., 10, 1253, 1952.
4. К. Тиниус, Пластификаторы, «Химия», 1964, стр. 34.

УДК 541.64 : 539.58

#### УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СЖИМАЕМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

О. Е. Ольховик, Э. С. Григорян

Описан метод измерения сжимаемости полимеров при гидростатических давлениях до 3 кбар при помощи тензодатчиков сопротивления. Методика позволяет определить зависимость объема от давления и температуры в области  $p-T-V$ . Приводятся результаты применения тензометрического метода для измерения сжимаемости пространственно-спиральных полимеров.

Сжимаемость или коэффициент изотермического сжатия  $1/V_0(\partial V/\partial p)_T$  является важной физической константой, характеризующей вязкоупругие свойства полимера.

Применяемые для исследования сжимаемости твердых тел тензометры [1—3] обладают рядом существенных недостатков, к которым относятся сложность конструкции, сравнительно малая чувствительность и необходимость введения большого количества поправок для определения абсолютного значения сжимаемости. В установке для исследования сжимаемости полимеров, описанной Мацуокой и Максвеллом [3], в которой образец помещался в цилиндр и сжимался двумя поршнями, не обеспечивалось всестороннее сжатие полимера в стеклообразном состоянии. Кроме того, оценка сжимаемости по перемещению поршня является весьма грубой.

Для определения сжимаемости нами были использованы образцы с тензодатчиками сопротивления типа ПКБ-10-200 [4].

В обычных условиях деформирования образца изменение сопротивления  $\Delta R$  тензодатчика связано с относительной деформацией  $\Delta e$  соотношением

$$\frac{\Delta R}{R} = K \Delta e, \quad (1)$$

где  $K$  — коэффициент тензочувствительности.