

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1978

УДК 541.64:547.322

ПРОЦЕСС ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ОРГАНОДИСПЕРСИЙ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ В ГОМОЛОГИЧЕСКОМ РЯДУ НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ

Весная Т. М., Грибкова Н. Я., Козлов П. В.

Изучены кинетика процесса упрочнения пленок из органодисперсий сополимера винилхлорида с винилацетатом в гомологическом ряду *n*-парафинов и кинетика процесса испарения дисперсионных сред при пленкообразовании. На основании полученных результатов сделан вывод о кинетической природе экстремальной зависимости прочности (пористости) пленок от числа углеродных атомов в молекуле парафина.

При образовании пленок из дисперсий полимеров начальной стадией процесса является возникновение контактов между частицами дисперсной фазы. Согласно современным представлениям, существенную роль в образовании таких контактов в присутствии малого количества жидкой дисперсионной среды играют капиллярные силы, возникающие вследствие наличия отрицательной кривизны поверхности на границе раздела жидкость—воздух и возрастающие пропорционально увеличению поверхностного натяжения дисперсионной среды [1, 2]. Большинство представленных в литературе данных касается изучения процесса пленкообразования из латексов [3–10], дисперсионной средой в которых является вода, обладающая высоким поверхностным натяжением на границе с воздухом. Вместе с тем представляло интерес исследовать процесс пленкообразования дисперсий полимера в органических жидкостях, обладающих сравнительно низким поверхностным натяжением.

Объектами исследования были выбраны органодисперсии на основе частично омыленного сополимера винилхлорида с винилацетатом А-15-0. Температуру стеклования этого сополимера (70°) определяли из термомеханических кривых, измеренных для пленок, полученных из 20%-ного раствора сополимера в ацетоне, при периодическом нагружении и скорости подъема температуры 3 град/мин. Среднечисленную молекулярную массу сополимера ($M=70\,000$) определяли эбуллиоскопическим методом.

Органодисперсии представляли собой двухкомпонентные системы сополимер — нерастворитель, взятые в весовом соотношении 1 : 1. Дисперсной фазой служила фракция сополимера с размерами частиц меньше 45 мкм, дисперсионной средой — парaffины ряда пентан (C_5H_{12}) — гептадекан ($C_{17}H_{36}$) марок ч. и х.ч. Чистоту применяемых алканов контролировали при помощи газожидкостной хроматографии. Совместимость среды и сополимера определяли весовым методом по привесу пленки, полученной из раствора сополимера, выдерживаемой в среде при 120°, и сравнению скоростей седиментации частиц сополимера до и после нагревания в среде при 70°, а также при совместном нагревании сополимера с парафинами в ампулах до температуры разложения сополимера.

Для получения пленок дисперсии наносили аппликатором на предварительно обезжиренные подложки и определенное время термостатировали, затем снятые с подложки пленки доводили до постоянного веса в вакуумном шкафу при комнатной температуре. Для получения пленок за счет «сухого сплавления» при отсутствии дисперсионной среды в процессе пленкообразования гептановую дисперсию сополимера перед термостатированием выдерживали в вакуумном шкафу при комнатной температуре до полного удаления гептана.

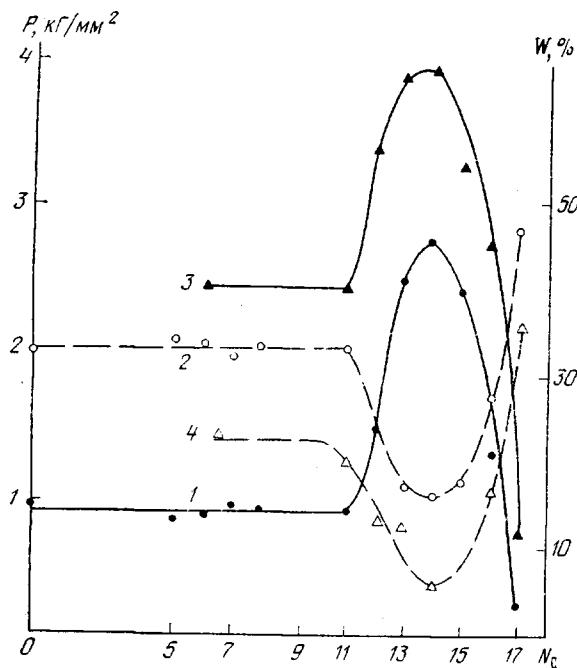


Рис. 1. Зависимость прочности P (1, 3) и пористости W (2, 4) пленок А-15-0 от числа углеродных атомов парафина: 1, 2 – 120°, 30 мин.; 3, 4 – 140°, 15 мин.

Деформационные кривые получали на динамометре «Инстрон» при комнатной температуре и скорости движения зажимов 1 мм/мин. Ошибка определения величины разрывной прочности составляла 2%. Пористость пленок рассчитывали из величины их кажущейся прочности по известной методике [11]. Ошибка метода составляла 4%.

Известно, что с ростом длины углеродной цепи парафинов их поверхностное натяжение монотонно увеличивается [12]. Если предположить, что образование контактов между частицами сополимера в невзаимодействующих с ним средах обусловлено только капиллярным давлением, то в соответствии с [13]

$$p'' - p' = \sigma(k_1 + k_2)$$

(σ – межфазное поверхностное натяжение; $k_1 = 1/\rho_1$; $k_2 = 1/\rho_2$ – главные кривизны поверхности раздела; $p'' - p'$ – разность гидростатических давлений в смежных фазах) величина капиллярного давления, а, следовательно, и прочность пленок, полученных из дисперсий сополимера в парафинах, должна монотонно возрастать с увеличением числа углеродных атомов в молекуле парафина за счет роста поверхностного натяжения. Однако зависимость прочности пленок от числа углеродных атомов парафина сначала не связана с этим числом, а затем увеличивается и проходит через максимум (рис. 1, кривые 1, 3). Величина пористости пленок аналогичным образом зависит от числа углеродных атомов в цепи парафина, только максимумы на кривых 1, 3 соответствуют минимумы на кривых 2, 4 (рис. 1). Прочность пленок, полученных из дисперсий сополимера ряда пентан–ундекан (т. е. от $N_c = 5$ до $N_c = 11$), равна прочности пленок, полученных в отсутствие жидкой среды. Этот факт дает основание предполагать, что на процесс образования пленок сополимера из вышеуказанных дисперсий жидкая среда не оказывает влияния.

Для выяснения природы обнаруженного экспериментального результата были исследованы кинетика процесса испарения дисперсионных сред

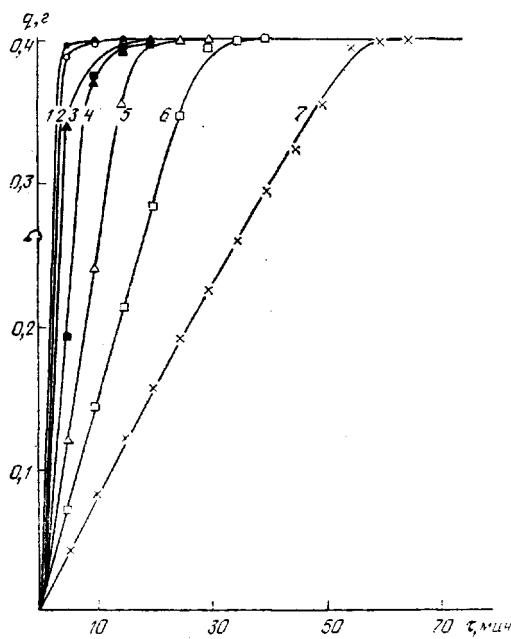


Рис. 2

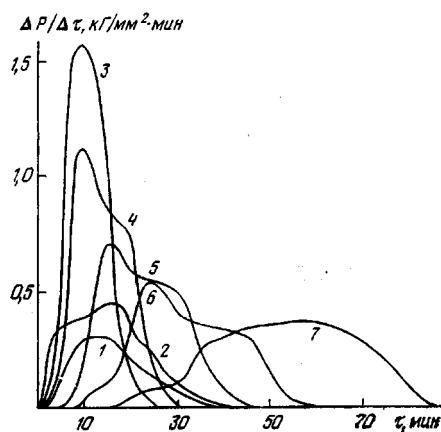


Рис. 4

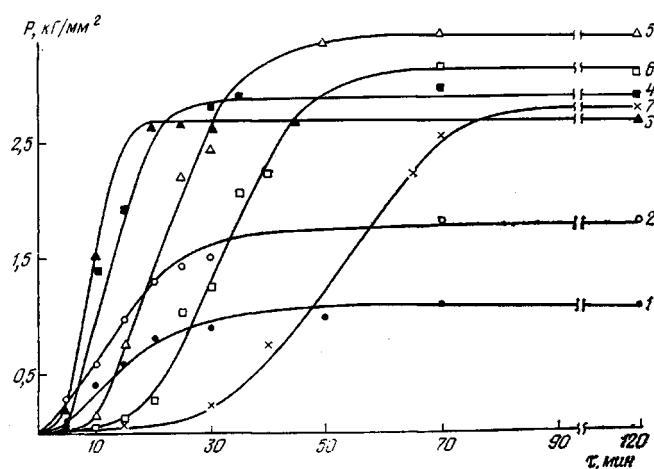


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика испарения жидкости при 120° из дисперсий сополимера А-15-0 в ундинане (1), додекане (2), тридекане (3), тетрадекане (4), пентадекане (5), гексадекане (6), гептадекане (7)

Рис. 3. Кинетика упрочнения пленок сополимера А-15-0 в процессе формирования при 120° из дисперсий в ундинане (1), додекане (2), тридекане (3), тетрадекане (4), пентадекане (5), гексадекане (6), гептадекане (7)

Рис. 4. Дифференциальные кривые упрочнения пленок. Обозначения, как на рис. 3

(рис. 2) и нарастания прочности пленок, полученных из дисперсий сополимера в парафинах, в зависимости от времени термостатирования (рис. 3). Сравнивая дифференциальные кривые временной зависимости прочности (рис. 4) с кривыми испарения дисперсионных сред, можно отметить, что интенсивный рост прочности пленок наблюдается при определенном соотношении между дисперсионной средой и сополимером

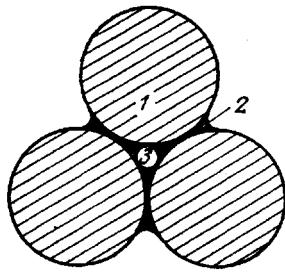


Рис. 5. Схематическое изображение сечения элементарной ячейки капиллярно-пористой структуры: 1 – частица сополимера, 2 – жидкость, 3 – воздух

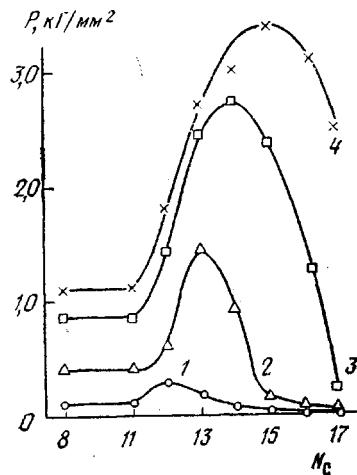


Рис. 6. Зависимость прочности пленок сополимера А-15-0 от числа углеродных атомов в молекуле парафина, полученных при 120° в течение 5 (1), 10 (2), 30 (3) и 70 мин. (4)

(43% об. жидкой фазы), а замедлению упрочнения соответствует практически полное отсутствие дисперсионной среды.

Параллельно был проведен расчет соотношения дисперсионная среда – дисперсная фаза (об. %) при допущении, что все частицы имеют сферическую форму, упаковка частиц в пленке в среднем восьмичленная [14], капиллярное пространство между частицами заполнено дисперсионной средой и угол смачивания сополимера для всех парафинов одинаков.

Полученное расчетным путем соотношение дисперсионная среда – сополимер (39% об. жидкой фазы) близко по величине к экспериментальному. Это, по-видимому, связано с тем, что полное заполнение капилляров между частицами дисперсионной средой непосредственно предшествует моменту возникновения границы раздела жидкость – воздух во всем объеме образца, т. е. образованию капиллярно-пористой структуры (рис. 5). Таким образом, интенсивный рост прочности пленок обусловлен включением капиллярных сил в процесс формирования контактов между частицами по всему объему образца. Следовательно, наличие дисперсионной среды в образце в момент образования контактов должно существенным образом сказываться на величине прочности пленок, полученных из дисперсий.

В отличие от металлов и других неорганических соединений образование контактов между полимерными частицами осуществляется за счет взаимной диффузии сегментов макромолекул, находящихся на поверхности частиц или в слое, прилегающем к ней. Следовательно, для обеспечения достаточно прочного контакта между частицами необходимо, чтобы температура его формования была существенно выше температуры стеклования полимера [15]. Отсюда также следует, что повышение температуры образования пленок приводит к росту их прочности (рис. 1 кривые 1, 3).

Исходя из приведенных выше соображений о роли температуры и капиллярных сил в процессе формования контактов между частицами сополимера, становится возможным объяснить экстремальную зависимость прочности и пористости пленок (рис. 1), полученных из дисперсий сополимера в парафинах с различным числом углеродных атомов.

Если температура кипения дисперсионной среды близка к температуре термостатирования образца, вследствие чего дисперсионная среда удаляется из системы быстрее, чем реализуется высокоэластическое состояние сополимера, то контакт между частицами формируется практически без участия капиллярных сил. Это приводит к величинам прочности, характерным для «сухого сплавления» частиц сополимера (пленки из дисперсий C_5-C_{11}), обусловленного стремлением частиц уменьшить величину поверхностной энергии [16].

По мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле парафина его летучесть снижается и капиллярно-пористая структура образуется в тот момент, когда макромолекулы сополимера уже обладают достаточной подвижностью для образования фазового контакта между частицами за счет взаимной диффузии цепей макромолекул. Таким образом, при определенном соотношении между скоростью испарения дисперсионной среды и скоростью диффузии сегментов макромолекул достигаются довольно высокие значения прочности пленок, полученных из дисперсий в парафинах $C_{11}-C_{14}$.

При переходе к парафинам с числом углеродных атомов выше 14 летучесть дисперсионной среды становится настолько низкой, что жидкость не успевает удалиться из системы за время термостатирования образцов. В этом случае прослойка жидкости между частицами препятствует их аутогезии.

Доказательством справедливости приведенных выше рассуждений служит тот факт, что положение максимума прочности пленок смещается по оси абсцисс в сторону увеличения числа углеродных атомов в молекуле парафина при увеличении времени термостатирования образцов (рис. 6).

Таким образом, в данной работе показана кинетическая природа экстремальной зависимости изменения прочности и пористости пленок, полученных формированием из дисперсий частично омыленного сополимера винилхлорида с винилацетатом в *n*-парафинах, от числа углеродных атомов соединений гомологического ряда алканов.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
лакокрасочной промышленности

Поступила в редакцию
6 II 1978

Литература

1. Ю. В. Найдич, И. А. Лавриненко, В. А. Петрищев, Порошковая металлургия, 2, 50, 1965.
2. Е. А. Амелина, Е. Д. Шукин, Коллоидн. ж., 32, 795, 1970.
3. Н. К. Барамбайм, В. В. Анохин, Физика и химия полимерных материалов, Гос-техиздат, 1961, стр. 200.
4. Полимеризационные пленкообразователи, под ред. В. И. Елисеевой, «Химия», 1971, стр. 54.
5. W. A. Henson, D. A. Taber, E. B. Bradford, Industr. Engng Chem., 45, 735, 1953.
6. Я. И. Френкель, Физич. ж., 9, 385, 1943.
7. G. L. Brown, J. Polymer Sci., 22, 423, 1956.
8. R. M. Fitch, Affic. Digest., 34, 525, 1962.
9. D. P. Sheetz, J. Appl. Polymer Sci., 9, 11, 1964.
10. Imoto Tatsuji, Progr. Organ. Coat., 2, 199, 1974.
11. E. Manegold, Kolloid-Z., 79, 156, 1937.
12. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. В. М. Татевского, Гостоптехиздат, 1960.
13. Курс физической химии, под ред. Я. И. Герасимова, т. 1, «Химия», 1969, 439.
14. E. Manegold, P. Hofmann, K. Söll, Kolloid-Z., 56, 142, 1931.
15. С. С. Волоцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960, стр. 67.
16. Я. Е. Гегузин, Физика спекания, «Наука», 1967.

**THE PROCESS OF FILM FORMATION AND THE PROPERTIES OF
FILMS OF COPOLYMER ORGANODISPERSIONS OF
VINYL CHLORIDE WITH VINYL ACETATE
IN HOMOLOGOUS SERIES OF NORMAL PARAFFINS**

Vesnaya T. M., Gribkova N. Ya., Kozlov P. V.

S u m m a r y

The kinetics of the process of strengthening of the films made of the copolymer organodispersions of vinyl chloride with vinyl acetate is studied in the homologous series of *n*-paraffins, as well as the kinetics of the process of evaporation of dispersive media under film formation. On the basis of the results obtained a conclusion is made about the kinetic nature of the extreme dependence of the strength (porosity) of films on a number of carbonic atoms in a molecule of paraffin.
