

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЛЕНКАХ
ИЗ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Б. Н. Коростылев, П. В. Козлов

Как было показано нами ранее [1], эфироцеллюлозные и, в частности, триацетатные пленки, получаемые формированием их из растворов на твердой подложке, характеризуются неоднородностью своей внутренней структуры. Она обусловлена возникновением в пленке слоев, отличающихся плотностью упаковки цепных молекул и характером ориентации их в поверхностных и внутреннем слоях пленки.

Исходя из представлений об аморфной структуре целлюлозы, ее производных и изделий из этих веществ [2], следовало предположить, что любая ориентация приводит к возникновению в пленках внутренних напряжений и связана с обязательным последующим протеканием в них релаксационных процессов [3, 4]. Естественно, что такие релаксационные процессы вызывают изменение свойств пленок и в первую очередь наиболее существенных при использовании пленочных изделий физико-механических характеристик. Интересно исследовать влияние релаксационных процессов на изменение свойств эфироцеллюлозных пленок и определить методы получения устойчивых по своим характеристикам пленочных изделий.

В настоящей статье на примере пленок из триацетата целлюлозы излагаются результаты исследования влияния процессов термической релаксации на свойства этих пленок.

Методика исследования

Был использован волокнистый триацетат целлюлозы со следующими характеристиками: содержание связанной уксусной кислоты — 62,09%, удельная вязкость для 0,25%-ного раствора — 0,67, вязкость по шарикку для 12,5%-ного раствора — 36 сек., температура разложения — 230°, содержание низкомолекулярных фракций, экстрагируемых ацетоном, — 5,0%.

Пленки формовали на экспериментальной ленточной машине с желатиновым зеркальным слоем на медной ленте из раствора триацетата целлюлозы в смеси метиленхлорид — метанол в соотношении 9 : 1 по объему и с дибутилфталатом в качестве пластификатора в количестве 30% от веса триацетата целлюлозы.

Термическую релаксацию осуществляли следующим образом: образцы пленок либо свободно подвешивали в термостате, нагретом до заданной температуры, либо помещали в ампулы, которые запаивали и выдерживали в термостате положенное время. Постоянство температуры поддерживали терморегулятором с точностью $\pm 2^\circ$. Затем образцы вынимали, кондиционировали 24 часа при 65% относительной влажности при комнатной температуре, после чего подвергали физико-механическим испытаниям.

Геометрические размеры пленок для определения их усадочных свойств измеряли на оптиметре и измерительном микроскопе с точностью отсчета 0,001 мм.

Механические свойства определяли на динамометре со скоростью растяжения 10 см/мин при комнатной температуре. Наконец, величины внутренних напряжений были найдены непосредственно разработанным нами для этих целей методом с использованием динамометра типа Поляны, видоизмененного Лазуркиным [5]. Метод основан на установленной Каргиным и Штединг [6] зависимости между величиной внутренних напряжений в пленках и размером их усадки, происходящей в результате релаксационных процессов¹.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Физико-механические свойства пластифицированных пленок из триацетата целлюлозы (толщиной 30 м), подвергнутых термической обработке, охарактеризованы в табл. 1.

Таблица 1

Изменение свойств пластифицированных триацетатных пленок, подвергнутых термической обработке

Т, °С	Время термообработки, мин.	Увеличение толщины, %	Сокращение плоскостных размеров, %	Потеря веса, %	Механические характеристики	
					прочность на разрыв, кг/мм ²	относительное удлинение, %
140	0	—	—	—	7,4	14,9
	1	—	3,7	1,0	7,5	17,5
	4	—	6,7	4,3	8,8	18,9
	10	—	8,0	7,7	9,8	14,5
160	1	6,3	10,0	2,5	8,2	20,8
	4	7,5	14,8	6,4	9,8	24,6
	10	6,7	19,0	9,9	10,1	21,6
180	1	15,4	18,1	4,1	8,7	23,7
	4	15,4	24,0	10,7	8,7	16,5
	10	13,2	25,6	14,1	8,9	13,0

Как следует из таблицы, уже при 1—2-минутном прогревании пленок при 140° несколько увеличивается их удлинение и прочность, а после 4-минутного прогревания при 160° и тем более после 1-минутного прогревания при 180° пленки обладают существенно улучшенными показателями их механических свойств. Особенно характерно возрастание относительного удлинения пленок при разрыве, что указывает на уменьшение их хрупкости. Дальнейшее понижение относительного удлинения пленок с увеличением времени прогрева может быть объяснено улетучиванием пластификатора из пленки, что, естественно, повышает хрупкость материала. Для проверки такого предположения была поставлена 15-минутная термическая обработка пленок при 160° в условиях, исключающих улетучивание пластификатора. Исследование физико-механических свойств пленок, прогретых в указанных условиях в запаянных ампулах, показало еще более значительный эффект положительного действия термической обработки на их свойства, что подтверждается данными табл. 2.

Как явствует из данных по трем отдельным опытам, физико-механические свойства пластифицированных пленок из триацетата целлюлозы,

¹ Подробнее см. [7].

Таблица 2

Изменение свойств пластифицированных триацетатных пленок, подвергнутых термической обработке в запаянных ампулах в течение 15 мин. при 160°

Характеристика пленки	Толщина, μ	Сокращение плоскостных размеров, %	Потеря веса, %	Механические характеристики		
				прочность на разрыв, кг/мм ²	относительное удлинение, %	удельная ударная вязкость, кг/см ²
Исходная	30,0	—	—	7,5	16,0	109
Прогретая	35,0	12,8	4,9	9,5	31,0	186
Исходная	28,0	—	—	8,7	26,1	116
Прогретая	31,5	22,6	8,7	10,5	36,0	175
Исходная	29,5	—	—	8,4	28,0	140
Прогретая	35,5	22,6	8,8	10,5	41,5	260

обработанных термически в запаянных ампулах, резко улучшаются. Прочность на разрыв возрастает на 20—25%, удлинение при разрыве — на 40—50%, а удельная ударная вязкость — на 50—80%. Одновременно существенно изменяются геометрические размеры пленок: плоскостные существенно уменьшаются в среднем на 25%, а толщина увеличивается на 15—20%.

Наконец, представляло интерес исследовать физико-механические свойства непластифицированных пленок из триацетата целлюлозы, подвергнутых термической обработке. Результаты этого исследования приведены в табл. 3 и обнаруживают малые изменения по отношению к первоначальным свойствам, причем эти изменения характеризуют в большинстве своем понижение механических характеристик. В то же время, несмотря на незначительную потерю веса (до 3%), пленки показали весьма существенные изменения своих геометрических размеров. Так, плоскостная усадка доходит до 30%, а увеличение толщины пленок до 40% от первоначальных размеров.

Таблица 3

Исследование свойств непластифицированных триацетатных пленок, подвергнутых термической обработке

T, °C	Время термообработки, мин.	Увеличение толщины, %	Сокращение плоскостных размеров, %	Потеря веса, %	Механические характеристики	
					прочность на разрыв, кг/мм ²	относительное удлинение, %
	0	—	—	—	11,7	10,0
170—175	4	—	7,0	2,4	11,4	8,4
	8	11,1	13,1	3,2	11,6	9,0
180—195	4	21,5	20,7	2,5	10,3	13,0
	8	21,5	21,6	2,0	10,9	11,0
190—195	2	41,5	30,6	1,8	9,7	9,5
	4	34,0	28,7	2,6	10,9	9,7
	8	34,5	28,5	2,8	10,0	10,0
210—245	2	37,4	28,0	2,9	9,9	7,8
	4	—	—	—	9,6	7,0

Чтобы выяснить причины некоторого понижения механических характеристик пленок, подвергнутых тепловой обработке, были определены удельные вязкости разбавленных растворов триацетата целлюлозы из пластифицированной и непластифицированной пленок, обработанных температурно в термостате при 205°. Из пластифицированной пленки пластификатор вначале экстрагировали диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета, после чего приготавливали растворы 0,25%-ной концентрации в смеси метиленхлорид — метанол в объемных соотношениях 9 : 1. Полученные данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Изменение удельной вязкости 0,25%-ных растворов триацетатных пленок при тепловой обработке при 205°

Характеристика пленки	$\eta_{\text{уд}}$ исходной пленки	$\eta_{\text{уд}}$ пленок после термообработки			
		2 мин.	4 мин.	16 мин.	32 мин.
Непластифицированная	0,810	0,803	0,800	0,780	0,768
Пластифицированная	0,800	0,792	0,784	0,764	0,755

Как показывает табл. 4, небольшая деструкция пленкообразующего вещества, а для непластифицированных пленок и некоторое уменьшение остаточного растворителя, являющегося пластификатором, привели к тем

Таблица 5

Характеристика внутренних напряжений триацетатных пленок

Характеристика пленки	Толщина исходной пленки, μ	Внутренние напряжения, кг/см^2
Пластифицированная, исходная	26	206
Та же после прогрева при 160°, 4 мин.	28	14
Непластифицированная, исходная	28	296
Та же после прогрева при 200°, 4 мин.	36	8
Непластифицированная, исходная	143	42

же результатам по механическим характеристикам, какие возникли в непластифицированных пленках после их термической обработки (табл. 3).

Однако существенное улучшение механических характеристик пластифицированных пленок, обработанных термически; в особенности в условиях, исключающих испарение пластификатора, т. е. в запаянных ампулах, а также резкое изменение геометрических размеров всех типов пленок после тепловой обработки не могли быть связаны только с испарением пластификаторов и остаточных растворителей. Основную причину

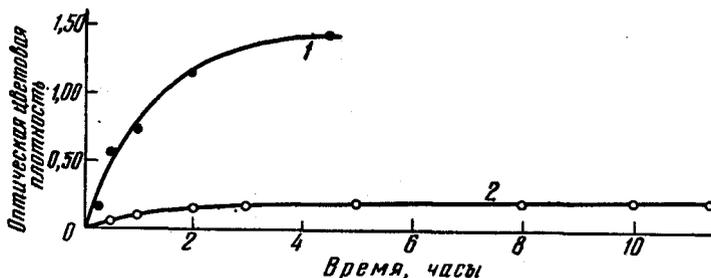


Рис. 1. Влияние термообработки на прокрашиваемость триацетатных пленок:

1 — исходная пленка; 2 — та же пленка после выдерживания в термостате при 160° 4 мин.

этих изменений следовало искать в структурных превращениях, которые, несомненно, сопровождают температурную обработку пленки. Известно, что повышение температуры существенно облегчает скорость релаксационных процессов, протекающих в пленках [8]. Эти процессы приводят, с одной стороны, к уменьшению внутренних напряжений в пленках, а с другой стороны, к сокращению плоскостных размеров в результате повышения плотности упаковки молекулярных цепей пленкообразующего вещества.

Интересно было экспериментально проверить изложенные соображения. Для этого пленки были испытаны до и после их теплового прогре-

ва, чтобы выявить изменения внутренних напряжений и плотности упаковки цепных молекул в пленках (табл. 5).

Из табл. 5 видно, что тепловой прогрев пленок резко снижает внутренние напряжения, т. е. приводит к тем структурным изменениям, какие возникают в результате релаксационных процессов. Эти изменения сильнее выражены в тонких пленках, в которых ярко проявляется их макроструктура, в отличие от пленок с большими толщинами, обладающими небольшими исходными внутренними напряжениями [1].

Чтобы проверить характер структурных изменений, приводящих к увеличению плотности упаковки молекулярных цепей, в пленках были исследованы степень прокрашивания и паропроницаемость. Пленки прокрашивали по методике, описанной ранее [1]. Результаты исследования иллюстрирует рис. 1. Прокрашиваемость исходной пленки оказалась существенно выше, чем этой же пленки, подвергнутой термической обработке, т. е. пленки с прошедшей в ней релаксацией молекул триацетата целлюлозы. Паропроницаемость исходной и отрелаксированной пленки,

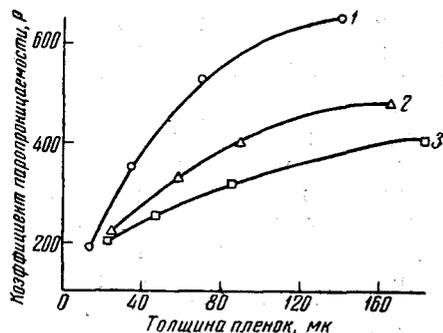


Рис. 2. Влияние термообработки пленок на их паропроницаемость:

1 — исходная пленка; 2 — после 4-мин. выдерживания в термостате при 200°, 3 — то же при 250°

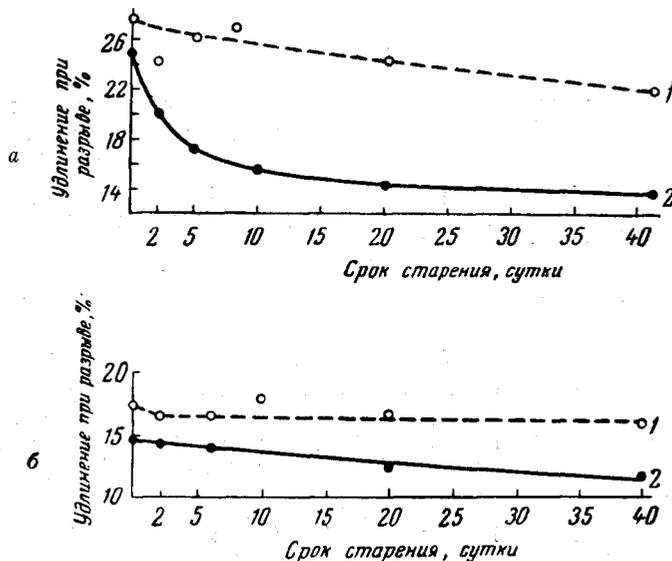


Рис. 3. Влияние термообработки пленок на изменение их механических свойств в процессе старения при 100°: а — пластифицированных (4 мин. при 160°); б — непластифицированных (4 мин. при 205°):

1 — термообработанная пленка; 2 — исходная пленка

определенная методом, описанным ранее [1], характеризуемая зависимостью между коэффициентом проницаемости паров воды при 20° и толщиной пленок, приведена на рис. 2.

Данные по прокрашиванию и паропроницаемости исходных пленок и подвергнутых прогреву показывают, что релаксационные процессы, прошедшие в пленке после прогрева, несомненно, существенно увеличи-

вают плотность упаковки молекулярных цепей триацетата целлюлозы; как следствие этого, уменьшается их прокрашиваемость и паропроницаемость.

Интересна также устойчивость структуры пленок, подвергнутых кратковременной термической обработке, сравнительно с таковой у исходной пленки. Для этих целей исходные триацетатные пленки толщиной 30 мк как пластифицированные (30% дибutilфталата от веса триацетата целлюлозы), так и непластифицированные, а также эти же пленки, подвергнутые четырехминутной тепловой обработке при 160° (для пластифицированных пленок) и при 200° (для непластифицированных), выдерживали 40 суток в режиме искусственного старения в термостате при 100°. Результаты, полученные после старения таких пленок сравнительно с исходными, определенные по изменению относительного удлинения их при испытании на разрыв, приведены на рис. 3.

Кривые рис. 3 (а и б) подтверждают, что предварительно отрелаксированные под действием высокой температуры пленки обладают значительно более устойчивой структурой. Пластифицированные пленки, подвергнутые термической релаксации, уменьшили в процессе искусственного старения свои эластические, характеризующиеся величиной относительного удлинения, свойства вдвое, а непластифицированные — почти втрое по сравнению с исходными.

Приведенные наблюдения имеют большое значение при изготовлении и использовании тонких триацетатных пленок для электроизоляционных целей.

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. В. А. Каргину за проявленный интерес к данной работе в процессе ее проведения и обсуждения.

Выводы

В результате кратковременной термической обработки тонких триацетатных пленок при высокой температуре выявилось существенное улучшение их механических характеристик. Такая обработка связана с протеканием в пленках релаксационных процессов, приводящих к уменьшению внутренних напряжений и повышению плотности упаковки молекулярных цепей пленкообразующего вещества.

Всесоюзный научно-исследовательский
кино-фото институт
Москва

Поступила в редакцию
7 IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Б. Н. Коростылев, Ж. физ. химии, 31, 653, 1957.
2. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Кино-фотохим. пром-сть, № 4, 40, 1940.
3. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. В. Зуева, Ж. физ. химии, 17, 318, 1943.
4. П. В. Козлов, Р. В. Зуева, И. Б. Бажутина, Ж. физ. химии, 25, 1064, 1951.
5. Ю. С. Лазуркин, О. Л. Фогельсон, Ж. техн. физ., 21, 267, 1951.
6. В. А. Каргин, М. Н. Штединг, Ж. физ. химии, 20, 727, 1946.
7. Б. Н. Коростылев, Влияние структурных неоднородностей ацетилцеллюлозных пленок на их физико-механические свойства. Канд. диссерт., М, НИКФИ, 1954.
8. П. В. Козлов, Физико-химия эфирцеллюлозных пленок. Госкиноиздат, 1948.

INVESTIGATION OF RELAXATION PROCESSES IN CELLULOSE ESTER FILMS

B. N. Korostylev, P. V. Kozlov

S u m m a r y

Significant improvement in the mechanical properties of thin triacetate films was observed on short thermal treatment at high temperatures

It has been shown that the treatment is connected occurring relaxation processes in the films, leading to decrease in internal stresses and to increase in the molecular chain packing density of the film-forming substance.