

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

1962

№ 4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

*P. M. Асимова, П. В. Козлов, В. А. Каргин,
С. М. Вторыгин*

Пластификация полимеров осуществляется смешением их со специальными подобранными низкомолекулярными веществами — пластификаторами, что приводит к понижению хрупкости полимерного материала. Однако введение низкомолекулярных пластификаторов обуславливает возникновение в материале некоторых существенных недостатков. Так, использование низкомолекулярных пластификаторов в случае внутрипачечной пластификации¹ приводит, как известно, к значительному падению прочности и модуля упругости материала, а в случае межпачечной пластификации — к увеличению усадочных свойств [5]. Кроме того, в последнем случае пластификации, когда в полимер вводят пластификаторы, ограниченно или вовсе не совмещающиеся с полимером, возникают явления расслаивания системы и, следовательно, выделение пластификатора в той или иной степени из материала как в процессе его изготовления, так и в условиях эксплуатационного использования. Применение высокомолекулярных веществ в качестве пластификаторов способствует, по-видимому, устранению указанных недостатков. Исследованию этой проблемы посвящено, к сожалению, незначительное число работ [6—10], в силу чего многие вопросы в данной области остаются неясными. Поэтому представляло интерес, в дополнение к проведенным другими авторами исследованиям, выяснить влияние высокомолекулярных пластификаторов на температуры переходов полимеров и на их механические характеристики в широком интервале концентраций высокомолекулярного пластификатора в смеси.

Методика исследования

Объектом исследования являлся ацетобутират целлюлозы, содержащий 17% остатков масляной кислоты. По своим свойствам ацетобутират целлюлозы близок к жесткоцепным полимерам, имеет достаточно высокую температуру стеклования ($T_c = 130^\circ$) и склонен к образованию устойчивых надмолекулярных структур. В качестве высокомолекулярного пластификатора был использован бутадиэннитрильный каучук с 40%-ным содержанием акрилонитрильных групп (СКН-40). Нам представлялось, что этот каучук наилучшим образом отвечает требованию, предъявляемо-

¹ Под внутрипачечной пластификацией, в соответствии с работой [1], следует понимать равномерное распределение пластификатора среди молекул полимера в результате взаимодействия его с активными группами полимерных цепей. При такой пластификации понижение точки стеклования полимера строго пропорционально молярной или объемной концентрации пластификатора, т. е. соблюдаются правила молярных [2] и объемных [3] долей.

Под межпачечной пластификацией следует понимать распределение пластификатора среди вторичных структурных образований (пачек цепей [4]) полимера, т. е. отсутствие совместимости пластификатора с полимером. При таком типе пластификации достигается необходимый эффект без понижения точки стеклования полимера.

му к высокомолекулярному пластификатору в нашем случае, поскольку присутствие в нем полярных групп обеспечивает совместимость его с эфиrom целлюлозы, а углеводородных звеньев — к проявлению достаточной гибкости его молекул, необходимой для увеличения эластичности системы.

Пластифицированные образцы готовили растворением в определенных весовых соотношениях ацетобутирата целлюлозы и каучука в общем растворителе (хлороформе) с последующим удалением его высушиванием при 90°. Из приготовленных образцов прессовали таблетки толщиной в 2—3 мм при температуре 170—180° и давлении 100 кг/см². Образцы, содержащие более 50% бутадиенни трильного каучука, после прессования охлаждали смесью сухого льда с ацетоном, чтобы обеспечить переход каучука в стеклообразное состояние, и тем самым сохранить форму таблетки пластифицированного материала. Образцы подвергали испытанию на динамометрических весах с постоянной нагрузкой в 160 Г/мм² [11]. Подъем температуры проводили с постоянной скоростью — 1° в минуту.

Экспериментальные данные

Термомеханические испытания. Исследованию был подвергнут широкий набор образцов ацетобутирата целлюлозы, пластифицированных бутадиенни трильным каучуком, начиная от чистого полимера и кончая чистым пластификатором. Результаты термомеханических испытаний представлены на рис. 1, а, б, в. Следует обратить внимание на то, что для образцов, содержащих от 40 до 80% СНН-40, наблюдается по два и более

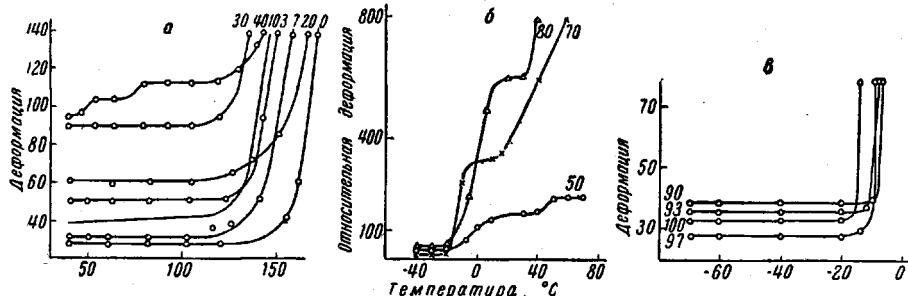


Рис. 1, а, б, в. Термомеханические кривые образцов ацетобутирата целлюлозы, пластифицированных бутадиенни трильным каучуком

Цифры на кривых соответствуют концентрации пластификатора (вес.%)

перегибов на термомеханических кривых, что характеризует наличие нескольких температур стеклования. На рис. 2 приведена зависимость точки стеклования (T_c) системы от содержания компонентов смеси. В области малых концентраций пластификатора T_c ацетобутирате целлюлозы снижается строго пропорционально увеличению содержания каучука. В этой области концентраций образуется гомогенная система, т. е. молекулярный раствор каучука в ацетобутирате целлюлозы. Эффект пластификации сводится к экранированию активных групп в макромолекулах эфира целлюлозы бутадиеновыми группами каучука [6], что и приводит к хорошей совместимости компонентов системы и увеличению гибкости цепей пластифицируемого полимера. Нетрудно видеть, что при этом имеет место внутрипачечная пластификация эфира целлюлозы полимерным пластификатором. Расчеты показали, что в этой области концентраций имеет место подчинение правилу объемных долей [3]. Дальнейшее увеличение содержания каучука не приводит к изменению T_c системы, что характерно для межпачечной пластификации [1]. При определенной концентрации каучука достигается предел его растворимости в ацетобутирате целлюлозы, а избыточные количества пластификатора, оставаясь в межпачечных

областях, вызывают эффект межпачечной пластификации. На термомеханической кривой образца ацетобутират целлюлозы, содержащего 40% СКН-40, наблюдается несколько температур стеклования, что объясняется микрогетерогенностью системы, содержащей структурные элементы различного состава. Температуры стеклования могут быть отнесены к пластифицированному ацетобутирату целлюлозы, ожестченному каучуку и к самим исходным полимерам.

В области концентраций от 40 до 80% каучука в системе полимер — высокомолекулярный пластификатор температура стеклования остается постоянной. Невысокая температура стеклования (35°) в этой области концентраций позволяет отнести ее к проявлению гибкости каучука, ожест-

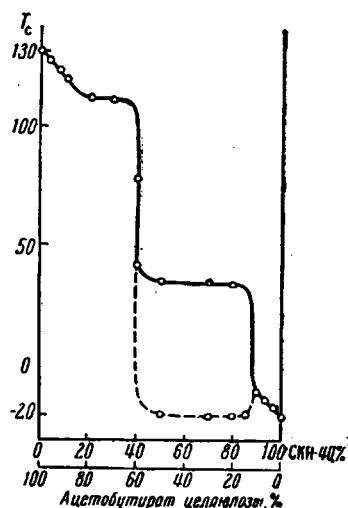


Рис. 2

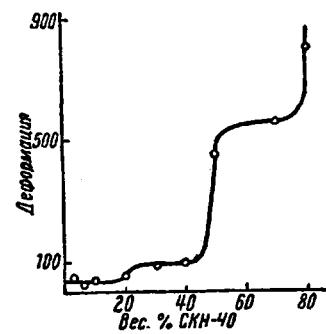


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость T_c пластифицированных образцов от содержания пластификатора

Рис. 3. Зависимость величин относительных деформаций от концентрации пластификатора в смеси при 40°

ченного ацетобутиратом целлюлозы. Интересно отметить тот факт, что для всех этих образцов наблюдается по две точки стеклования, причем более низкая из них (-20° , пунктирная кривая зависимости T_c от состава системы на рис. 2) относится к цепям чистого каучука. Все сказанное говорит о том, что в этой области концентраций высокомолекулярного пластификатора пластифицированные образцы представляют собой микрогетерогенную систему из чистого и ожестченного каучука. В интервале от 90 до 100% каучука в системе вновь наблюдается по отношению к пластифицируемому ацетобутирату целлюлозы линейная зависимость T_c от содержания пластификатора, т. е. образуется пересыщенный раствор ацетобутират целлюлозы в каучуке и вновь имеет место подчинение правилу объемных долей. Итак, только в области очень малых (1—10%) и очень больших (90—99%) количеств пластификатора образуются гомогенные системы. Во всем промежуточном интервале концентраций наблюдается возникновение микрогетерогенных смесей. Однако макрорасслоение в подобной системе невозможно вследствие ее большой вязкости.

Как известно, введение в полимер низкомолекулярного пластификатора, уменьшая межмолекулярное взаимодействие, вызывает в полимере такие же изменения, какие возникают при тепловом воздействии [12, 13]. Поэтому зависимость величины деформации от концентрации пластификатора при постоянной температуре в общем виде должна воспроизводить обычные термомеханические кривые. Оказалось, что и в случае использования высокомолекулярного пластификатора это положение остается в силе, что иллюстрируется кривой с двумя перегибами, соответствующи-

ми двум температурам стеклования, приведенной на рис. 3. Эта зависимость величины деформации от концентрации высокомолекулярного пластификатора хорошо согласуется с изученной зависимостью изменения температуры стеклования от состава системы: полимер—высокомолекулярный пластификатор и характером термомеханических кривых образцов, на которых также наблюдается по две температуры стеклования.

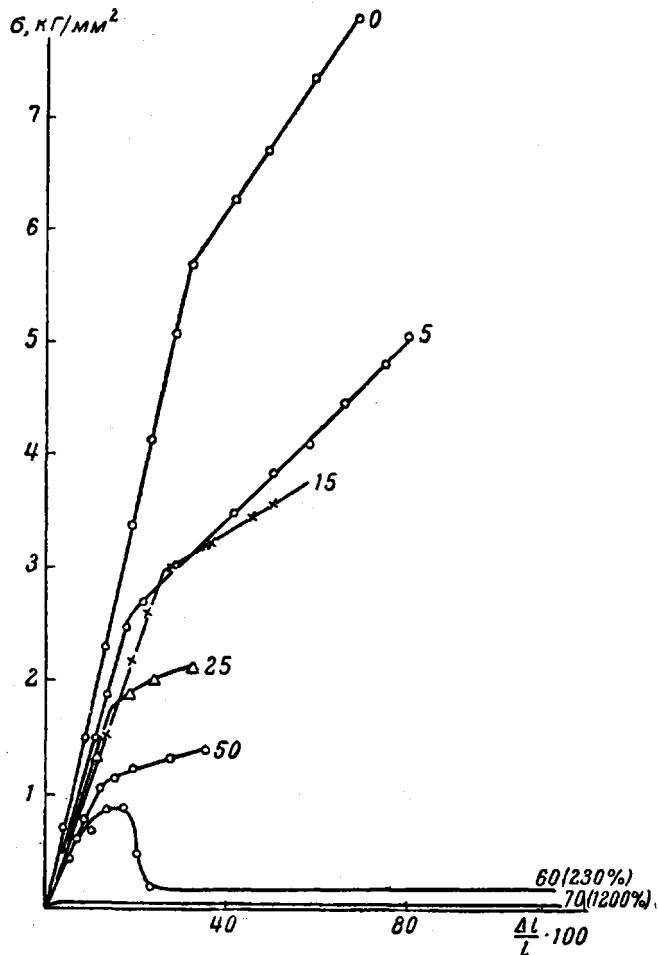


Рис. 4. Динамометрические кривые образцов ацетобутиратца целлюлозы, пластифицированных каучуком
Цифры на кривых соответствуют концентрации пластификатора (вес.%)

Динамометрические испытания. Выше отмечалось, что полимерные пластификаторы обладают рядом преимуществ по сравнению с низкомолекулярными и, в частности, они в меньшей степени снижают физико-механические свойства полимерных материалов. Поэтому представляло интерес определить изменения физико-механических свойств полимера, содержащего высокомолекулярный пластификатор в широком интервале его концентраций. С этой целью были приготовлены пленки, содержащие ацетобутират целлюлозы и каучук в различных соотношениях, путем нанесения их растворов в хлороформе на зеркальную поверхность с последующим испарением растворителя. Испытание полученных пленок проводили на динамометре типа Поляни со скоростью 1 м.м./мин при комнатной температуре. Результаты испытаний, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что увеличение содержания каучука в системе до 50%

не приводит к росту относительных удлинений образцов, однако резко понижает их разрывную прочность. Малая механическая прочность пластифицированных образцов, по-видимому, объясняется микрогетерогенностью системы, которая всегда определяет возникновение хрупких свойств полимерных материалов. Образец ацетобутират целлюлозы, содержащий 40% каучука, был настолько хрупок, что для него оказалось невозможным проведение динамометрических испытаний. При большом содержании каучука (выше 70% по весу) образцы ведут себя подобно каучукам, т. е. для них характерны значительные относительные удлинения при малых нагрузках.

Далее, для прямолинейных участков динамометрических кривых были рассчитаны модули упругости и найдена зависимость их от содержания высокомолекулярного пластификатора в смеси компонентов (рис. 5). Введение малых количеств каучука в ацетобутират целлюлозы вызывает некоторое снижение модуля упругости полимера, который затем остается

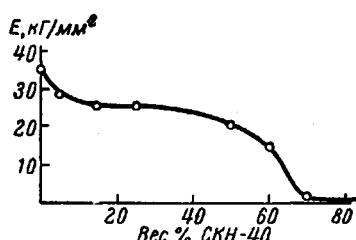


Рис. 5. Зависимость модуля упругости ацетобутиратных пленок от содержания в них бутадиеннитрильного каучука

неизменным и достаточно высоким вплоть до 60% содержания его в системе. Дальнейшее увеличение содержания каучука приводит к резкому падению модуля упругости, который при 70%-ном его содержании становится равным модулю упругости самого высокомолекулярного пластификатора. Следовательно, применяя высокомолекулярные пластификаторы, можно получить полимерные материалы, обладающие достаточно высокими модулями упругости. В то же время сохранение необходимых механических свойств материала может быть достигнуто лишь тогда, когда образуются гомогенные системы из полимера и высокомолекулярного пластификатора. При такой пластификации для достижения положительного эффекта необходима полная совместимость высокомолекулярного пластификатора с полимером, нарушение которой приводит к возникновению гетерогенности системы, а отсюда к появлению хрупкости материала.

Выходы

В работе исследовано явление пластификации полимера высокомолекулярным пластификатором. В качестве полимера был использован смешанный сложный эфир целлюлозы (ацетобутират целлюлозы с 17%-ным содержанием остатков масляной кислоты), а в качестве высокомолекулярного пластификатора — бутадиеннитрильный каучук с 40%-ным содержанием акрилонитрильных групп (СКН-40). Смешение осуществляли через общий растворитель (хлороформ); критериями пластифицирующего эффекта являлись: изменение точки стеклования смеси и динамометрические показатели механических свойств пленок.

Показано, что для указанных компонентов в случаях совместимости полимера с высокомолекулярным пластификатором точка стеклования строго пропорциональна объемной доле пластификатора в системе, т. е. имеет место внутрипачечная пластификация полимера. Это наблюдается при сравнительно малых количествах введенного пластификатора (примерно до 10%-ного весового содержания его в смеси) и при весьма больших количествах (при 90%-ном весовом содержании и выше). Во всех промежуточных случаях наблюдается вначале сохранение постоянного значения точки стеклования системы, что характеризует межпачечный тип пластификации (от 10 до 30%-ного содержания пластификатора в смеси), а затем возникновение гетерогенности в системе и появление

для каждой смеси двух самостоятельных точек стеклования (от 40 до 80%-ного содержания пластификатора в смеси). По-видимому, этим точкам стеклования соответствуют температурные переходы пластифицированного ацетобутират целлюлозы, ожестченного бутадиенитрильного каучука и их смесям.

Из механических характеристик полимера, пластифицированного высокомолекулярным пластификатором, наиболее показательным является изменение модуля упругости в зависимости от содержания пластификатора в смеси. При концентрациях пластификатора, соответствующих внутрипачечной пластификации, величина модуля упругости несколько уменьшается, а затем, когда уже осуществляется межпачечная пластификация, эта величина модуля упругости остается неизменной вплоть до возникновения гетерогенности в системе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Аниньева, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
2. С. Н. Журков, Р. И. Лерман, Докл. АН СССР, 47, 109, 1945.
3. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 73, 967, 1950.
4. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
5. Л. В. Розенталь, Высокомолек. соед., 3, 1406, 1961.
6. Р. А. Резникова, А. Д. Зайончиковский, С. А. Воюцкий, Коллоидн. ж., 15, 108, 1953; 16, 204, 1954.
7. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Воюцкий, Докл. АН СССР, 95, 93, 1954.
8. С. С. Воюцкий, А. Д. Зайончиковский, В. А. Каргин, Р. А. Резникова, Докл. АН СССР, 94, 1093, 1954.
9. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Коллоидн. ж., 18, 257, 1956.
10. Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, Ж. физ. химии, 30, 214, 1956; 30, 1941, 1956.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
12. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Коллоидн. ж., 19, 144, 1957.
13. С. И. Соколов, Р. И. Фельдман, Сб. Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949, стр. 329.

PLASTICIZATION OF POLYMERS BY HIGH MOLECULAR COMPOUNDS

R. M. Asimova, P. V. Kozlov, V. A. Kargin, S. M. Vtorygin

Summary

The plasticization of cellulose acetobutyrate by the high molecular plasticizer, butadiene nitrile rubber, has been investigated. Temperature transitions and the mechanical properties of the mixtures have been determined over a wide range of plasticizer concentrations. Intrapacket plasticization is observed in the region of plasticizer — polymer compatibility; at higher plasticizer concentrations the plasticization assumes an interpacket character. Two glass transition temperatures appear on the thermomechanical curve at the concentration range of plasticizer at which the mixture components are incompatible. Concurrently the system assumes a heterogenic character, leading to brittleness.