

УДК 661.728.82:678.01:54

ХИМИЧЕСКАЯ ПЛАСТИФИКАЦИЯ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Б. И. Айходжаев, Г. Ш. Талипов, Е. И. Береништейн

Понижения хрупкости триацетата целлюлозы обычно достигают смешением его с низкомолекулярными веществами. Для такого типа пластификации существуют два подхода. Один из них связан с подбором пластификаторов, неограниченно смешивающихся с триацетатом, другой, детально описанный в работах [1, 2], основан на введении ограниченно смешивающихся или совсем не смешивающихся низкомолекулярных веществ. Несмотря на определенные успехи, достигнутые в этом направлении, ряд требований не удается удовлетворить. Поэтому при изыскании способов модификации триацетата целлюлозы значительный интерес представляет получение смешанных эфиров целлюлозы с уксусной и другими жирными кислотами.

Введение в молекулу ацетилцеллюлозы небольшого числа остатков других кислот с большими радикалами, чем у уксусной кислоты, приводит к внутренней пластификации самих молекул, преимуществом которой состоит в том, что если обычные пластификаторы в процессе эксплуатации могут выделяться на поверхность изделий, тем самым ухудшая их свойства, то химически связанный пластификатор не улетучивается, и свойства модифицированного полимера не изменяются в процессе эксплуатации. Среди эфиров целлюлозы определенный интерес представляют смешанные эфиры целлюлозы с уксусной и непредельными кислотами: ацетосорбаты, ацетоолеаты и др.

В этой работе на примере ацетосорбата целлюлозы (АСЦ) рассмотрен эффект пластификации триацетата целлюлозы указанным методом.

Методика исследований

Для исследования механических и термомеханических свойств АСЦ в различных средах (уксусная кислота, метиленхлорид, диоксан) были получены образцы эфиров с характеристическими вязкостями $[\eta]$: 0,8; 1,4; 1,7 и 1,9. Условия синтеза этих эфиров описаны в работах [3, 4]. В каждом образце степень замещения (γ) по сорбиновой кислоте изменялась от 1 до 18, а молекулярный вес, оцениваемый по характеристической вязкости, оставался постоянным.

Для растворения АСЦ применяли предварительно перегнанный метиленхлорид и метиловый спирт в соотношении 9 : 1 (по объему). Характеристическую вязкость определяли при 25°. Пленки из АСЦ готовили из 5%-ных растворов на стеклянной поверхности медленным испарением растворителя. Остатки растворителя и внутренние напряжения, возникающие в пленках в процессе их формования на жесткой подложке, удаляли нагреванием образцов в вакууме при 120° в течение 2 час.

Термомеханические свойства определяли при помощи динамометрических весов, работающих на растяжение при нагрузках 0,1 и 1,4 кГ/см². Скорость повышения температуры составляла 2° в минуту.

Динамометрические испытания проводили на приборе Поляны при 25° со скоростью деформации образцов 0,6 мм/мин. Хрупкость АСЦ оценивали по числу двойных изгибов, выдерживаемых образцами пленки до разрушения и определенных на приборе ДПБ/3 при 25° и нагрузке 0,5 кГ/см². Плотность образцов определяли методом градиентных труб при 25° в смеси четыреххлористый углерод — ксиол.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Для определения температурных областей переходов АСЦ из одного физического состояния в другое применяли термомеханический метод исследования. На рис. 1 представлены термомеханические кривые некоторых образцов АСЦ различной степени замещения по сорбиновой кислоте с $[\eta] = 1,4$, полученных в уксуснокислой среде. Как видно из рис. 1, с увеличением степени замещения (γ_c) температура стеклования (T_c) АСЦ понижается. Форма кривой с характерным максимумом деформации сохраняется, но несколько смещается к более низким температурам. Как было

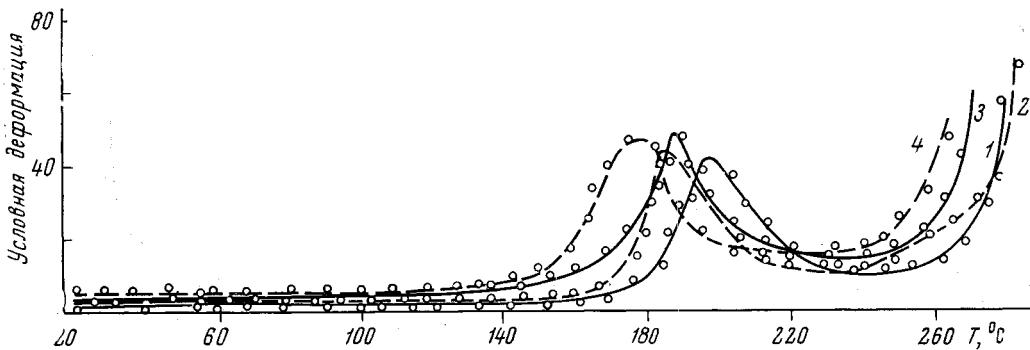


Рис. 1. Термомеханические кривые АСЦ:

1 — триацетат целлюлозы; 2 — АСЦ, $\gamma_c = 2,6$, $\gamma_{УК} = 295$; 3 — АСЦ, $\gamma_c = 6,0$, $\gamma_{УК} = 291$; 4 — АСЦ, $\gamma_c = 10,5$, $\gamma_{УК} = 285$

показано в работе [5], наличие максимума на термомеханической кривой триацетата целлюлозы связано с его кристаллизацией выше T_c . Можно полагать, что и в случае АСЦ имеет место кристаллизация, но при более низких температурах.

Одновременно с понижением T_c по мере увеличения степени замещения растет и деформируемость в высокоэластическом состоянии, что особенно заметно на высокозамещенных образцах: однако на всех рассматриваемых примерах процесс течения не реализуется, так как все образцы начинают разлагаться при температуре ниже температуры их течения. Аналогичные данные были получены для АСЦ, синтезированных в среде метиленхлорида и диоксана.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Замена ацетильных групп в триацетате целлюлозы на сорбиновые, обладающие большими размерами, приводит к эффекту пластификации аналогично тому, который достигается введением в полимер низкомолекулярных пластификаторов в случае их равномерного распределения среди молекул полимера. Однако метод химической пластификации имеет существенное преимущество в отношении большой стабильности системы.

Поскольку для эфиров целлюлозы наиболее желаемым эффектом пластификации является не понижение T_c , а уменьшение хрупкости в стеклообразном состоянии, необходимо было изучить механические свойства АСЦ при 25°, т. е. в области их стеклообразного состояния. Было исследовано влияние степени замещения по сорбиновой кислоте, среды, в которой они получались, и молекулярного веса на механические свойства АСЦ. В таблице представлены некоторые результаты измерения механических свойств АСЦ с различным количеством связанной сорбиновой кислоты.

Как видно из таблицы, у образцов АСЦ одного и того же молекулярного веса прочность практически не изменяется, а удлинение образцов значительно увеличивается по мере возрастания степени замещения по сорбиновой кислоте. Так, для образцов АСЦ с характеристической вязкостью 1,4,

полученных в уксусно-кислой среде, при увеличении степени замещения с 2,6 до 15,6 удлинение возрастет с 9,1 до 17%.

При сопоставлении данных таблицы можно заметить, что при увеличении молекулярного веса прочность и удлинение несколько возрастают, однако закономерности в изменении этих величин остаются одними и теми же.

Несколько сложнее происходит изменение эластичности образцов. Замена ацетильных групп в триацетате целлюлозы на сорбильные приводит первоначально к заметному понижению хрупкости; при дальнейшем же увеличении степени замещения хрупкость снова возрастает. Легко заме-

Механические свойства образцов АСЦ

Степень замещения		[η]	Прочность при растяжении, кГ/мм ²	разрывное удлинение, %	Число двойных изгибов	Степень замещения		[η]	Прочность при растяжении, кГ/мм ²	разрывное удлинение, %	Число двойных изгибов						
γ _C	γ _{УК}					γ _C	γ _{УК}										
Образцы получены в уксусно-кислой среде*																	
0	298	0,8	6,4	6,7	36	5	294	1,7	9,5	14,1	134						
5	294	0,8	6,1	7,0	48	6	293	1,7	9,5	14,9	141						
7	291	0,8	6,4	8,7	52	11	288	1,7	9,5	17,0	64						
10	287	0,8	6,0	11,4	80	14	283	1,7	9,5	19,0	55						
17,5	281	0,8	6,3	16,0	102	Образцы получены в среде диоксана***											
0,0	300	1,4	8,2	7,5	56	0	299	1,4	8,2	8,0	55						
2,6	295	1,4	8,5	9,1	65	6	291	1,4	8,2	13,4	100						
5,6	291	1,4	8,4	12,2	91	10	288	1,4	8,3	15,1	118						
9,0	288	1,4	8,5	14,8	100	13	285	1,4	7,8	16,2	80						
10,5	285	1,4	8,5	15,5	127	0	299	1,7	8,3	9,8	110						
13,2	283	1,4	8,6	16,1	78	2	296	1,7	8,2	11,0	125						
15,6	281	1,4	8,4	17,0	70	5	291	1,7	8,9	12,0	136						
Образцы получены в среде метиленхлорида**																	
0	298	1,4	8,2	7,5	57	6	292	1,7	8,3	14,5	139						
6	293	1,4	8,2	19,7	76	10	288	1,7	8,7	15,4	120						
8	291	1,4	8,3	14,3	85	12	283	1,7	7,7	17,0	107						
11	287	1,7	7,9	16,1	101	15	283	1,7	7,5	18,0	92						
16	283	1,7	7,5	19,4	87	16	282	1,7	7,4	19,5	78						
0	300	1,7	9,5	9,1	109	0	299	1,9	8,3	12,6	128						
2	297	1,7	9,8	11,3	123	3	294	1,9	8,7	14,2	135						
						5	294	1,9	8,7	14,5	148						
						8	290	1,9	8,1	15,2	136						
						11	288	1,9	8,7	17,4	98						
						15	282	1,9	7,8	20,5	84						

* Пленки отливали из растворов эфиров в хлороформе.

** Пленки с $[\eta] = 1,4$ отливали из раствора эфира в хлороформе, а с $[\eta] = 1,7$ — из раствора эфира в смеси метиленхлорида — метанол (9 : 1).

*** Пленки отливали из раствора эфира в хлороформе.

тить, однако, что для АСЦ различного молекулярного веса наибольшая эластичность, характеризуемая нами числом двойных изгибов, наблюдается у эфиров с большим молекулярным весом при меньших значениях степени замещения по сорбиновой кислоте, т. е. чем выше молекулярный вес образцов, тем при более низких степенях замещения образцы АСЦ обладают максимальной эластичностью. Так, максимум для смешанных эфиров целлюлозы, полученных в уксусно-кислой среде, метиленхлориде и диоксане, с $[\eta] = 0,8$ наступает при степени замещения по сорбиновой кислоте 15; с $[\eta] = 1,4$ — при степени замещения 10—11; с $[\eta] = 1,7$ — при степени замещения 6; с $[\eta] = 1,9$ — при степени замещения, равной 5 (см. рис. 2).

Для выяснения причин, обусловливающих увеличение хрупкости АСЦ при высоких степенях замещения, была изучена плотность образцов, результаты которой представлены на рис. 3. Оказалось, что плотность образ-

цов АСЦ проходит через минимум, причем минимальное значение плотности соответствует максимальному значению двойных изгибов.

Рассматривая получение смешанных эфиров как процесс химической пластификации триацетата целлюлозы, можно показать, что изменение свойств последнего связано с изменением гибкости макромолекул и структуры полимера. Введение в триацетат целлюлозы остатков сорбиновой кислоты, обладающих большими размерами и подвижностью по сравнению с ацетильными группами, приводит к нарушению регулярности и уменьшению межмолекулярного взаимодействия. Вследствие этого при небольших степенях замещения происходит уменьшение плотности и возрастание гибкости цепей полимера, что и приводит к понижению хрупкости АСЦ. Однако при более высоких степенях замещения возросшая гибкость способствует более плотной упаковке молекул полимера в стеклообразном состоянии, что и приводит к некоторому возрастанию хрупкости полимера. На аналогичное увеличение хрупкости

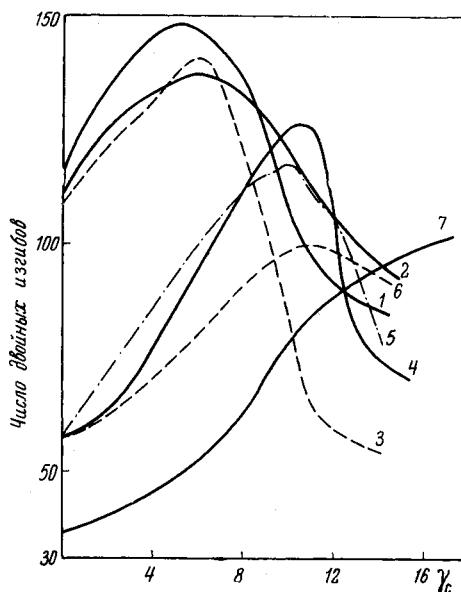


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость количества двойных изгибов от степени замещения эфира по сорбиновой кислоте $[\gamma_c]$:
1, 2, 5 — для эфиров с $[\eta]$, равной соответственно 1,9; 1,7 и 1,4 (полученных в диоксане);
3, 6 — для эфиров с $[\eta]$, равной соответственно 1,7 и 1,4 (полученных в метиленхлориде);
4, 7 — для эфиров с $[\eta]$, равной 1,4 и 0,8 (полученных в уксусной кислоте)

Рис. 3. Зависимость плотности АСЦ от степени замещения (γ_c) по сорбиновой кислоте

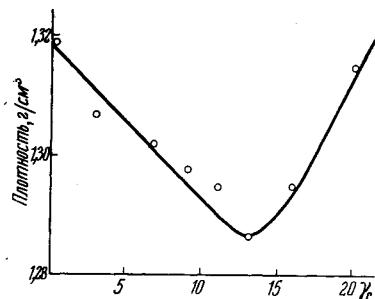


Рис. 3

нитроцеллюлозных пленок указали Козлов и Рускова [6]. Другой пример ожесточения полимера от введения небольших количеств пластификатора был обнаружен в системах полиметилметакрилат — дигидрофталат и поливинилхлорид — трикрезилfosфат [7, 8].

На основании сказанного выше становится понятным характер смещения максимума двойных изгибов при изменении молекулярного веса. Чем меньше молекулярный вес, тем большая степень замещения требуется для достижения одной и той же гибкости макромолекул. Поэтому с увеличением молекулярного веса максимум эластичности смещается к более высоким степеням замещения.

Таким образом, изучение термомеханических и механических свойств смешанных эфиров целлюлозы показало, что введение в молекулу триацетата целлюлозы остатков химически связанный сорбиновой кислоты приводит к улучшению его свойств. При сохранении прочности исходного триацетата образцы АСЦ обладают значительно большими удлинениями и эластичностью, причем степень замещения, при которой достигается максимальное значение эластичности, существенно зависит от молекулярного веса полимера.

Выводы

1. Получение ацетосорбатов целлюлозы можно рассматривать как химическую пластификацию триацетата целлюлозы, приводящую к понижению его температуры стеклования и некоторому возрастанию гибкости его цепей.

2. Изучение механических свойств показало, что при сохранении прочности триацетата ацетосорбаты целлюлозы обладают повышенным удлинением и эластичностью, причем степень замещения, при которой достигается максимальное значение эластичности, существенно зависит от молекулярного веса полимера.

Институт химии и технологии
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
9 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьев, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
2. Л. В. Розенталь, Высокомолек. соед., 3, 1406, 1961.
3. Е. И. Беренштейн, Б. И. Айходжаев, Ю. Л. Погосов, Г. Ш. Талипов, В. Н. Кряжев, Л. В. Гурковская, Авт. свид. № 188 949; Бюлл. изобретений, 1966, № 23, 14.
4. Е. И. Беренштейн, Б. И. Айходжаев, Ю. Л. Погосов, В. Н. Кряжев, Л. В. Гурковская, Авт. свид. № 187 757; Бюлл. изобретений, 1966, № 21, 35.
5. В. Б. Рыжов, И. Ф. Бакеев, Т. Б. Коротаева, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 5, 39, 1963.
6. П. В. Козлов, Е. Ф. Рускова, сб. Высокомолекулярные соединения, вып. 12, 1952, стр. 44.
7. K. Leilich, Kolloid-Z., 99, 107, 1942.
8. A. Ferro, Atti del V congresso Internationale delle Materie Plastiche, Torino, 1953.

CHEMICAL PLASTIFICATION OF CELLULOSE TRIACETATE

B. I. Aikhodzhaev, G. Sh. Talipov, E. I. Berenstein

Summary

Thermomechanical and mechanical behaviour of acetosorbates of cellulose of different substitution degree with sorbic acid and molecular weight have been studied. The introduction of sorbic acid residues brings considerable increase of cellulose triacetate behaviour namely high strength with enhanced elasticity the effect being higher the higher is the polymer molecular weight. Acetosorbates of cellulose have been considered as chemical plasticized cellulose triacetate resulted in regularity decrease and in certain rise of chains flexibility.