

УДК 678.544:532.78

**О ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ КРИВЫХ  
ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ИЗ КРИСТАЛЛИЗУЩИХСЯ  
ПОЛИМЕРОВ \***

***Б. Я. Тейтельбаум, Л. А. Семенова, Н. А. Палихов,  
Э. Ф. Губанов***

Одним из наиболее эффективных методов исследования пластифицирующего действия является регистрация термомеханических кривых (ТМК) полимерного материала [1, 2]. Влияние пластификатора сказывается в двух элементах ТМК: в положении точки размягчения (стеклования), которая смещается в сторону низких температур, и в высоте площадки высокоэластического состояния, которая обычно при этом возрастает.

В отношении пленочных материалов наиболее целесообразна модификация метода, позволяющая исследовать их при одноосном растяжении [3, 4], т. е. в условиях наиболее близких к эксплуатационным. Широко распространенная методика деформации сжатия или пенетрационная методика требует применения достаточно толстых образцов, получение которых из растворов весьма затруднительно. Другие способы приготовления образцов также не приводят к материалам, тождественным по свойствам с пленками.

В качестве объекта этого исследования была использована частично омыленная триацетилцеллюлоза (ТАЦ) гетерогенного производства с содержанием 59,9% связанный уксусной кислоты. Использовали пластификаторы, характеризуемые различной совместимостью с ТАЦ: бутилстеарат, смесь трифенилфосфата с дигидрофталатом, октиловый эфир ацетоуксусной кислоты, 1-нитрометилциклогексанол, 1-нитро-2-метил-2-пропанол и др.

Применяемые в настоящее время в качестве основы кинофотоматериалов пленки ТАЦ, обладая рядом достоинств, характеризуются довольно высокой хрупкостью, что объясняется в основном жесткостью структурных элементов триацетата целлюлозы [5]. Введение пластификатора, благотворно сказывающееся на механических свойствах пленки, может существенно снизить температуру стеклования и тем самым ограничить рабочий интервал, в котором обеспечивается неизменность внутренней структуры, механических свойств и геометрических размеров пленки. Пленки с различным весовым содержанием пластификатора формировали на стекле из раствора ТАЦ и пластификатора в легколетучем растворителе (смесь метиленхлорида — метанол в соотношении 9 : 1). Полученные пленки высушивали при 70° до постоянного веса и хранили в эксикаторе над хлористым кальцием. Для испытаний вырезали образцы размером 4 × 30 мм; толщина пленок сохранялась в пределах 0,12—0,15 мм.

ТМК записывали при растяжении в режиме действия постоянной на-

\* 5-е сообщение из серии «К методике термомеханических кривых полимеров».

грузки  $45 \text{ Г/мм}^2$  и нагревания со скоростью  $2 \text{ град/мин}$ . Использовали автоматическую регистрирующую установку [6], специально приспособленную для работы на растяжение, а также установку, разработанную на кафедре физики полимеров Казанского университета. В обоих случаях запись велась на электронном потенциометре ЭПП-09. По одной из координат, задаваемой положением шара самописца, регистрируется электродвижущая сила термопары, измеряющей температуру образца. Вторая координата задается передвижением диаграммной ленты, которое осуществляется по мере деформации образца. Специальное устройство обеспечивает линейный подъем температуры.

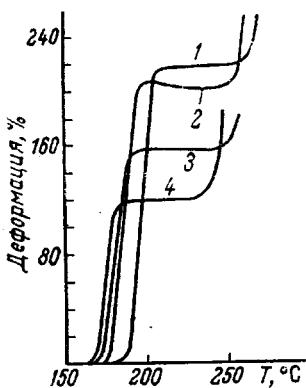
В результате проведенных испытаний было получено несколько серий ТМК пленок ТАЦ с различными пластификаторами (рис. 1—3). Как и следовало ожидать, последовательное увеличение содержания пластификатора ведет в каждой из серий к понижению температуры стеклования (размягчения)  $T_c$ . Это смещение зависит от природы пластификатора в соответствии с имеющимися представлениями о механизме пластифицирующего действия [2, 7, 8]. Однако в случае межструктурного пластификатора — бутилстеарата — наблюдаемое понижение  $T_c$  значительно меньше, чем полученное в работе [9]. Это может быть отнесено на счет различий в методиках приготовления образцов

Рис. 1. ТМК триацетатных пленок, пластифицированных бутилстеаратом, вес. %:

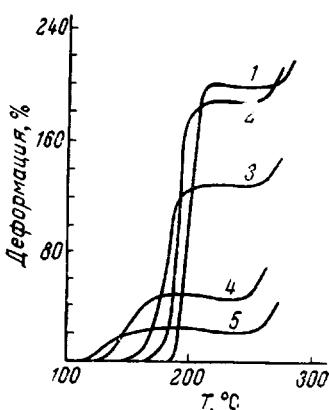
1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 1,0; 4 — 5,0

и показывает, что для характеристики пленочных материалов желательно исследовать образцы непосредственно в том виде, в каком они вырабатываются и используются.

Следует обратить внимание на существенную особенность приводимых результатов. Каждая из кривых имеет горизонтальную площадку, которую



a



b

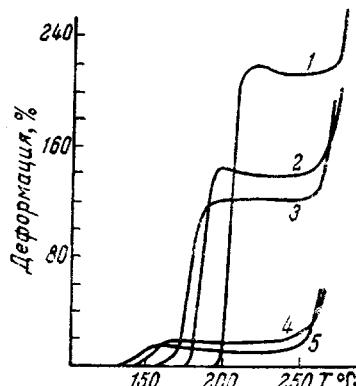


Рис. 2. ТМК триацетатных пленок, пластифицированных смесью (2 : 1) трифенилфосфата и дубутилфталата (а) и октиловым эфиром ацетоуксусной кислоты (б) (вес. %):  
1 — 0; 2 — 1,0; 3 — 5,0; 4 — 15; 5 — 30

естественно приписать высокоэластичному состоянию пленки. Однако в этом состоянии возрастающему содержанию пластификатора должно соответствовать повышение эластичности (увеличение высоты площадки). Наблюдается обратное явление: чем больше концентрация и значительнее действие пластификатора (о чем можно судить по понижению  $T_c$ ), тем ниже располагается площадка.

Эта аномалия свидетельствует о том, что пленка после размягчения и развития вязко-упругих деформаций вновь становится жесткой, чему и соответствует появление площадки на ТМК, снятой при постоянном нагружении [10]. Этот процесс происходит тем интенсивнее, чем выше концентрация пластификатора, независимо от того, к какому типу (внутриструктурному или межструктурному) он относится.

Изменения, происходящие в пленках, необратимы. Об этом свидетельствуют данные, приводимые на рис. 4. Образцы пленок 1—3 в ходе реги-

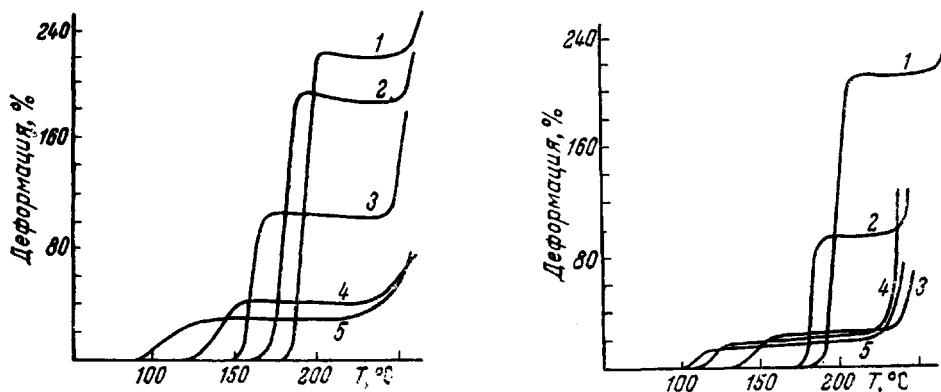


Рис. 3. ТМК триацетатных пленок, пластифицированных:  
а — 1-нитрометилциклогексанолом (вес. %): 1 — 0; 2 — 1,0; 3 — 5,0; 4 — 20; 5 — 30; б — 1-нитро-  
метил-2-пропанолом (вес. %): 1 — 0; 2 — 1,0; 3 — 15; 4 — 30; 5 — 40

стриации ТМК нагревали до температур, на которых кривые прерываются. После этого груз снимали и пленку медленно охлаждали (в термическом блоке) до комнатной температуры, вслед за тем повторно снимали ТМК под действием первоначального груза. Полученные кривые 1, а — 3, а показывают температуру размягчения на несколько десятков градусов выше, чем начальные.

Ожестчение полимера может быть связано с такими различными причинами, как химические реакции (и, в частности, взаимодействие с пластификатором), изменяющие жесткость цепи или приводящие к спшиванию, или кристаллизация, а при растяжении — ориентационное упрочнение.

В рассматриваемом случае последний фактор вряд ли имеет место, поскольку ожестчение происходит легче для образцов, обнаруживающих наименьшие степени растяжения (всего 15—20%). Возможность реакций или спшивания в результате взаимодействия с пластификатором представляется маловероятной, поскольку пластификаторы, различные по химической природе, производят в общем одинаковый эффект. К тому же пленки, прогретые до температур, при которых наблюдается ожестчение, сохраняют растворимость в растворителях ТАЦ.

Следовательно, ожестчение пленок остается приписать только кристаллизации. Это предположение было проверено методом рентгеноструктурного анализа \* (рис. 5, см. вклейку к стр. 37). Исходные пленки, а также пленки, прогретые при действии растягивающего усилия до температур,

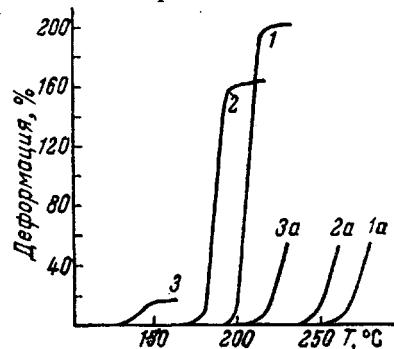


Рис. 4. ТМК триацетатных пленок:

1 — без пластификатора; 2 — а 1 вес. % и 3 — 30 вес. % (3) октилового эфира ацетоуксусной кислоты; 1а, 2а, и 3а — то же при повторном растяжении

\* При участии И. О. Муртазиной.

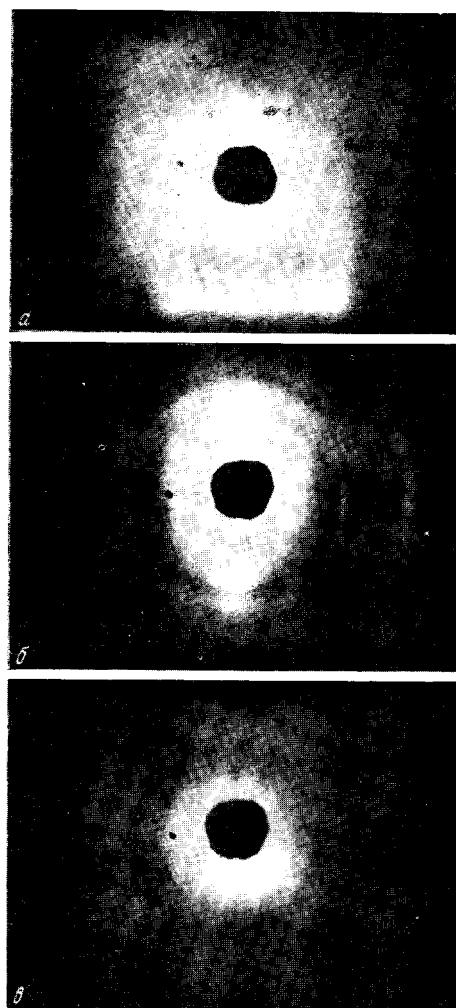


Рис. 5. Рентгенограммы триацетатных пленок, прогретых при действии растягивающего усилия в режиме регистрации ТМК:  
а — пленка, прогретая до 100°; б — пленка без пластификатора, прогретая до 230°; в — пленка, пластифицированная 30% октилового эфира ацетоуксусной кислоты, прогретая до 200°

ниже точки размягчения (до 100°), независимо от наличия или отсутствия пластификатора дали рентгенограмму без каких-либо признаков кристаллической структуры (рис. 5, а). Нагревание пленки без пластификатора в режиме опыта записи ТМК до 230°, сопровождающееся значительным растяжением под действием приложенного усилия, приводит к появлению на рентгенограммах кристаллических дифракционных колец с признаками ориентационной текстуры (рис. 5, б). Нагревание пластифицированной пленки до более низкой температуры (200°) также дает кристаллические кольца, причем образцы, находящиеся под нагрузкой, обнаруживают такую же картину, как и ненагруженные (рис. 5, в), поскольку в присутствии пластификатора величина растяжения невелика и ориентационная текстура не возникает.

Прогретые пленки сохраняют прозрачность. Исследования при помощи микроскопа МБИ-6 не выявили сферолитных или иных структур, и можно предполагать, что кристаллические образования имеют очень малые размеры. Наблюдение пленок при помощи соответствующих приспособлений осуществляли непосредственно в процессе нагревания под нагрузкой. Помимо визуальных наблюдений, проводили регистрацию тока чувствительного фотоэлемента, измеряющего суммарную освещенность поля зрения. Пленку растягивали под углом, составляющим 45° с плоскостями поляризации скрещенных поляроидов, и до достижения точки размягчения освещенность практически равнялась нулю. Для пленки, не содержащей пластификатора, интенсивность света начинает возрастать вслед за началом удлинения и быстро достигает значительных величин, что является следствием ориентации в растягиваемом вязко-упругом материале. Введение пластификатора приводит к появлению двулучепреломления при более низкой температуре. Однако величина его уменьшается, что соответствует понижению деформируемости образца, фиксируемой термомеханическим методом. Для пленок с различными пластификаторами получены в общем аналогичные результаты. Таким образом, оптические исследования подтверждают факт уменьшения деформируемости образцов выше температуры размягчения с увеличением содержания пластификатора. Следовательно, введение пластификатора, способствуя понижению температуры размягчения, способствует вместе с тем кристаллизации ТАЦ.

Авторы выражают благодарность Т. И. Мошкиной и Г. П. Крупнову за предоставление синтезированного ими октилового эфира ацетоуксусной кислоты, Л. М. Козлову и М. В. Антасевич — за образцы нитроспиртов.

### Выводы

1. Исследованы термомеханические свойства ацетилцеллюлозных пленок путем автоматической регистрации кривых растяжение — температура.
2. Введение пластификаторов в возрастающем количестве снижает температуру размягчения, однако не повышает, а напротив, снижает деформируемость пленок выше этой температуры, поскольку способствует их кристаллизации. Этот факт наблюдается независимо от типа пластификатора.
3. Исследование двулучепреломления при нагревании растягиваемой пленки, а также рентгеновской дифракции подтверждает заключения, сделанные на основе анализа термомеханических кривых.

Институт органической и физической химии  
им. А. Е. Арбузова АН ССР  
Казанский филиал  
научно-исследовательского института  
химико-фотографической промышленности

Поступила в редакцию  
18 II 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 389, 1961.
2. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН ССР, 73, 967, 1950.

3. А. В. Сидорович, В. С. Ващенко, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физики, 29, 514, 1959.
  4. Л. В. Розенталь, С. А. Миняйло, О. М. Сучкова, Пласт. массы, 1966, № 6, 53.
  5. П. В. Козлов, Г. И. Брагинский, Химия и технология полимерных пленок, изд-во «Искусство», 1965.
  6. Е. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
  7. С. Н. Журков, Р. И. Лерман, Докл. АН СССР, 47, 109, 1945.
  8. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 148, 886, 1963.
  9. В. Г. Тимофеева, П. В. Козлов. Сб. Целлюлоза и ее производные, изд-во «Наука», 1963, стр. 167.
  10. Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., 4, 655, 1962.
- 

## ABOUT THERMOMECHANICAL CURVES OF PLASTIFIED FILMS OF CRYSTALLINE POLYMERS

*B. Ya. Teitel'baum, L. A. Semenova, N. A. Palikhov,  
E. F. Gubanov*

### S u m m a r y

On thermomechanical curves of elongation at constant strength of triacetylcellulose films the height of horizontal region is not increased as it is observed for high elastic state but successively decreased with higher plastifier content and decrease of glass temperature. The effect does not depend on the nature of plastifier and is resulted from development of crystallization that is confirmed by x-ray study.

---