

УДК 541.64:66.063.72

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ  
ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ НА ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ  
ДВУХСЛОЙНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ В ШИРОКОМ  
ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов

Желатиновые и ацетатцеллюзные (АЦ) пленки в условиях термического воздействия обнаруживают резкие различия в изменении своих линейных размеров, выражаяющиеся как в величине, так и в знаке деформации этих пленок [1]. Если АЦ-пленки в температурной области 20—120° проявляют небольшое расширение ( $\sim 0,2\%$ ), то желатиновые пленки в этой же области значительно сокращаются (до 4%). При нагревании выше 120° сокращаются обе пленки, однако величины сокращения их резко различны. При этом поведение двухслойной пленочной системы, составленной из указанных выше слоев, независимо от толщины желатинового слоя (от 4 до 30 мк) обусловлено поведением того слоя, жесткость которого при повышении температуры увеличивается, и температурные переходы в системе определяются переходами более тонкого желатинового слоя.

Следовательно, в условиях термических воздействий, вследствие различий в изменении линейных размеров каждого из составляющих слоев в свободном состоянии, в двухслойной пленочной системе неизбежно должны возникать внутренние напряжения [2]. Естественно, что эти напряжения будут тем значительнее, чем больше каждый из слоев будет ограничивать изменение линейных размеров соседнего слоя. При сохранении монолитности пленочной системы в процессе нагревания эти напряжения могут достигать значений, превышающих когезионную прочность материала, и являться одной из причин хрупкого разрушения всей системы. Однако повышение гибкости структурных элементов полимеров, например путем их пластификации, приводит в процессе формирования слоев к релаксации внутренних напряжений в системе. Поэтому задачей данной работы и явилось изучение влияния низкомолекулярных (пластифицирующих) веществ, вводимых в каждый из составляющих слоев, на изменение линейных размеров пленочной системы в целом в условиях термических воздействий.

Объекты исследования

Исследовали две серии двухслойных пленочных систем.

Система I, состояла из АЦ-подложки ( $\sim 135$  мк) с различным количеством трифенилfosфата (ТФФ) в качестве пластификатора и желатинового слоя ( $\sim 30$  мк) без добавок. Для этой серии образцы АЦ-пленок были получены в полупроизводственных условиях из частично омыленного триацетата целлюлозы с содержанием связанный уксусной кислоты 60,5% \*. Нанесение желатинового слоя осуществляли на поливочной машине с застуднением слоя при пониженной и сушкой при комнатной температурах.

\* Авторы выражают благодарность В. Г. Тимофеевой за предоставление указанных образцов.

Система II, состояла из АЦ-подложки ( $\sim 140 \text{ мк}$ ), изготовленной на Казанском химическом заводе, и желатинового слоя ( $12\text{--}15 \text{ мк}$ ), в состав которого вводили глицерин и мочевину. Количество указанных добавок варьировали от 5 до 50% от веса воздушно-сухой желатины.

Удовлетворительная прочность скрепления желатинового и АЦ-слоя в указанных системах была обеспечена с помощью тонкого желатинового подслоя, используемого в кинофотоизменности.

### Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Поведение модельных пленочных систем в сравнении с поведением отдельных слоев изучали термомеханическим методом и методом линейной дилатометрии [1]. Как видно из термомеханических (рис. 1) и терморелак-

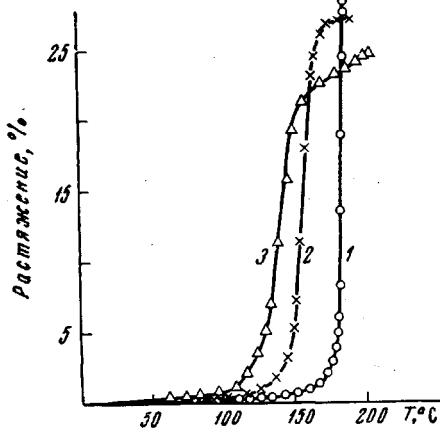


Рис. 1

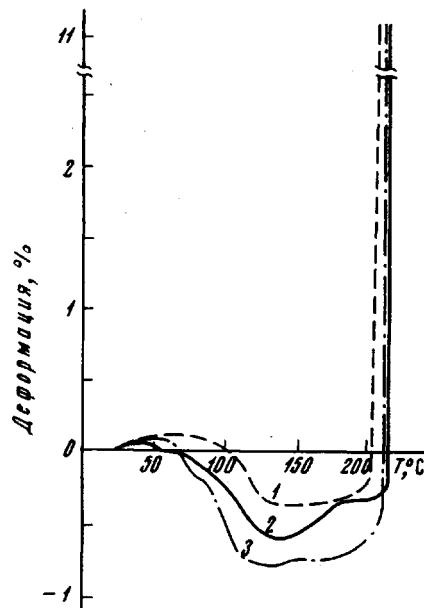


Рис. 3

Рис. 1. Термомеханические кривые АЦ-пленки в зависимости от количества пластификатора: 1, 2, 3 — 0, 15, 25% ТФФ соответственно. Напряжение — 100 Г/мм<sup>2</sup>

Рис. 2. Температурная зависимость изменения линейных размеров (A) АЦ-пленки с 0 (1), 10 (2) и 15% (3) ТФФ

Рис. 3. Термомеханические кривые двухслойных пленочных систем в зависимости от содержания пластификатора в АЦ-слое (напряжение 180 Г/мм<sup>2</sup>): 1, 2, 3 — 0, 15, 25% ТФФ соответственно

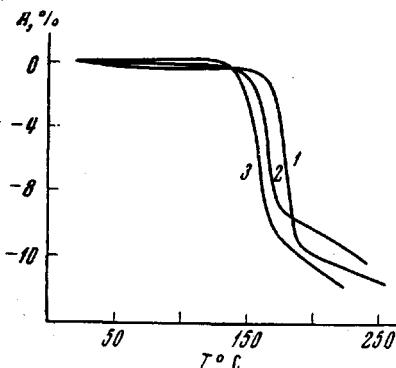


Рис. 2

сационных кривых (рис. 2) АЦ-пленок с различным содержанием ТФФ, с увеличением количества пластификатора, как и следовало ожидать, снижается температура стеклования  $T_c$  полимера. Однако эти же пленки с желатиновым слоем (система I) проявляют температурный переход на термомеханических кривых в одной и той же области  $200\text{--}215^\circ$  независимо от количества ТФФ в АЦ-подложке (рис. 3). Наименьшая температура наблюдаемого перехода ( $200^\circ$ ) соответствует системе, содержащей слой из непластифицированной АЦ. Между тем, известно, что в указанной температурной области находится температура сверхсокращения  $T_{csc}$  желати-

Рис. 4. Температурная зависимость изменения линейных размеров ( $A$ ) двухслойных пленочных систем в зависимости от содержания пластификатора в АЦ-слое: 3, 4, 5 — 0, 10, 25% ТФФ соответственно. Кривые 1 и 2 относятся к индивидуальным пленкам из АЦ и желатины (то же на рис. 5)

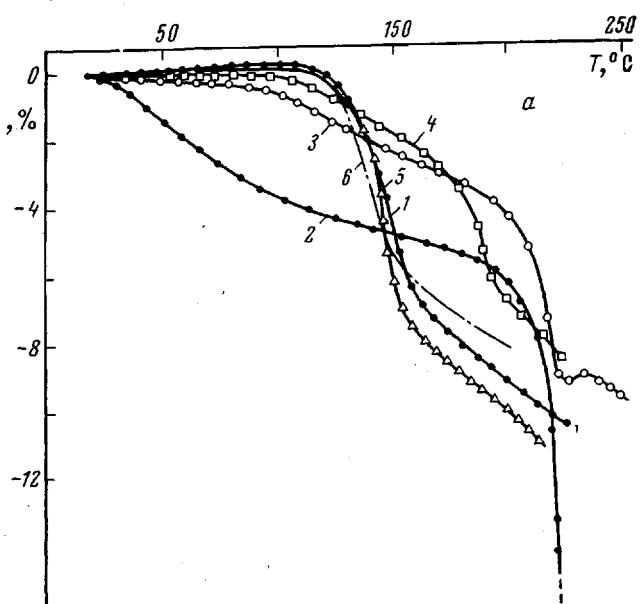
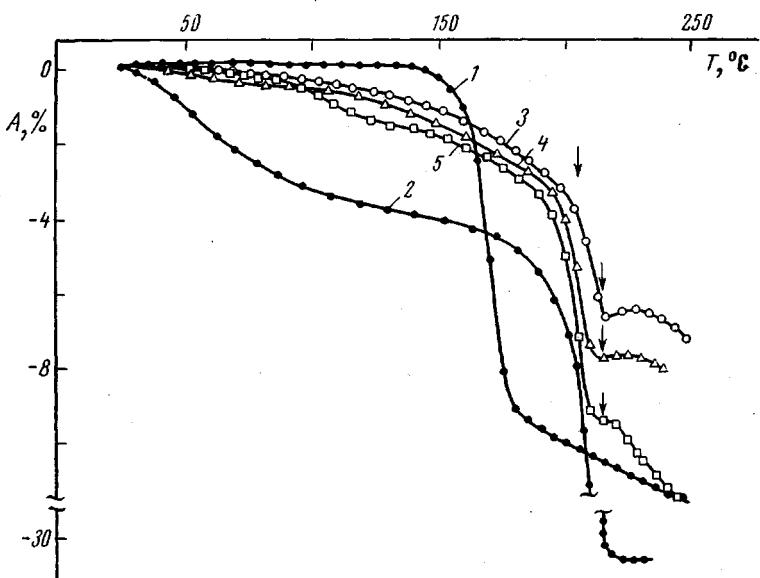
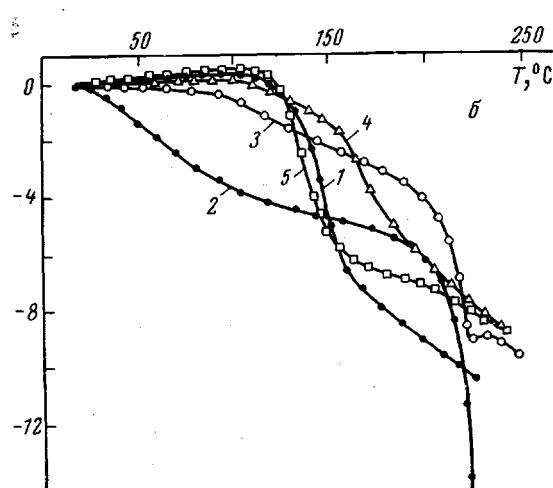


Рис. 5. Температурная зависимость изменения линейных размеров ( $A$ ) двухслойных пленочных систем в зависимости от содержания глицерина (а) и мочевины (б) в желатиновом слое:

— 0 (3); 5 (4); 10 (5) и 20% глицерина (6);  
— 0 (3); 10 (4) и 50% мочевины (5)



ны [3], следовательно, поведение всей системы подчиняется поведению желатинового слоя. Кроме того, если для пленок из АЦ под действием растягивающего усилия в стеклообразном состоянии характерна вытяжка пленок, то при наложении на них желатинового слоя система обнаруживает на этом температурном участке сокращение, несколько увеличивающееся с повышением в АЦ концентрации пластификатора (рис. 3). Аналогичные результаты, причем более ярко выраженные, были получены при использовании другого метода — линейной дилатометрии (рис. 4), при котором изменение линейных размеров пленок происходит только в результате теплового воздействия на них без участия растягивающего усилия, частично компенсирующего сокращение желатинового слоя. Использование, помимо температурного, механического воздействия для объектов, проявляющих обычно тепловое сокращение вследствие десорбции растворителей, не позволяет определить истинную величину изменения их линейных размеров, поскольку действие механического усилия будет либо частично компенсировано сокращение пленки, либо его увеличивать.

Именно поэтому, кривые, приведенные на рис. 4, наиболее характерно отражают действительное поведение пленочных систем в сравнении с поведением отдельных слоев в условиях термического воздействия. Таким образом, понижение модуля упругости подложки (в данном случае АЦ-пленки) путем ее пластификации приводит к более заметному влиянию желатинового слоя на тепловое изменение линейных размеров всей пленочной системы. По мере повышения степени пластификации АЦ-подложки сокращение двухслойной системы увеличивается и приближается к сокращению свободной желатиновой пленки. При этом температурные переходы в системе совпадают также с переходами тонкого желатинового слоя (рис. 4). Полученные данные хорошо согласуются с результатами изучения других механических характеристик подобной двухслойной пленочной системы [4]. Авторами этой работы было показано, что высокая хрупкость такой системы обусловлена свойствами желатинового слоя и не зависит от степени пластификации АЦ-подложки.

С другой стороны, введение в желатиновый слой двухслойной системы активных низкомолекулярных веществ, снижающих межмолекулярное взаимодействие в желатине (система II), приводит к противоположным результатам (рис. 5).

Как было ранее нами показано [5], активные вещества, в частности глицерин и мочевина, вызывают понижение  $T_{\text{свс}}$  желатины и уменьшение усадки пленок на участке, предшествовавшем конформационному переходу макромолекул желатины. Эта тенденция наблюдается и в том случае, когда желатиновый слой находится в составе пленочной системы.

Как видно из рис. 5, а, с увеличением содержания глицерина в желатиновом слое поведение двухслойной системы приближается к поведению АЦ-подложки, т. е. в данном случае «ведущим» слоем в системе является слой из АЦ, а «ведомым» — желатиновый слой. При содержании глицерина в желатиновом слое в количестве 10% от веса желатины кривая изменения линейных размеров этой пленочной системы почти сливаются с таковой для пленки из АЦ. При этом с повышением концентрации глицерина в желатиновом слое наблюдаемые температурные переходы в двухслойной системе приближаются к переходам, соответствующим пленке из АЦ.

Аналогичная картина наблюдается и в случае введения в желатиновый слой мочевины (рис. 5, б).

Таким образом, полученные результаты показывают, что поведение двухслойной пленочной системы в широком интервале температур определяются свойствами наиболее жесткого слоя при данной температуре. В самом деле, при нагревании пленочной системы, состоящей из непластифицированных желатинового и АЦ-слоев, в желатиновом слое возникают напряжения растяжения, а в АЦ-подложке — напряжения сжатия. Сокра-

щение желатины будет ограничиваться подложкой, и в результате желатиновый слой окажется растянутым, а подложка под сжимающим действием желатины становится сжатой. При понижении модуля упругости АЦ-подложки путем пластификации влияние ее на желатиновый слой уменьшается, и тепловое сокращение желатинового слоя в системе приближается к величине сокращения желатиновой пленки в свободном состоянии. Между тем, величина усадки АЦ-подложки в системе с повышением количества пластификатора возрастает из-за увеличивающегося сжимающего действия желатинового слоя. Следовательно, при термических воздействиях на двухслойную пленочную систему АЦ — желатина пластификация подложки должна, очевидно, приводить к уменьшению термических напряжений в желатиновом слое, так как величина его усадки приближается к величине усадки желатиновой пленки в свободном состоянии. В то же время, термическое воздействие на двухслойную систему может привести к росту напряжений в подложке при ее пластификации. В случае же пластификации желатинового слоя термические напряжения, задаваемые изменением линейных размеров слоев, должны будут понижаться в обоих слоях пленочной системы, так как введение в желатину активных низкомолекулярных веществ, как известно, приводит к уменьшению ее тепловой усадки [5], и величина сокращения всей системы приближается к величине сокращения отдельных слоев.

Следует отметить, что эти соображения справедливы до тех пор, пока оба слоя находятся в стеклообразном состоянии. Переход любого слоя в высокоэластическое состояние, безусловно, внесет резкие изменения в эту упрощенную схему [6]. Кроме того, указанные выше представления основаны только на температурной зависимости изменения линейных размеров системы и отдельных составляющих ее слоев. На самом деле, по-видимому, должна быть более сложная температурная зависимость внутренних напряжений в системе, так как специфика изменения всего комплекса физических и механических свойств каждого из слоев в зависимости от одновременного влияния пластификации и термических воздействий, естественно, будет оказывать влияние на возникновение, распределение и скорость релаксации напряжений в системе в целом [7]. Если свойства отдельных пленок при воздействии указанных выше факторов изменяются одинаково, то при образовании из этих пленок двухслойной системы в последней не должны возникать сколько-нибудь значительные внутренние напряжения, и физико-механические свойства такой системы должны быть близки к свойствам составляющих слоев. Однако, как было показано ранее, хрупкость двухслойной системы, составленной из АЦ и желатинового слоев, оцениваемая ударной прочностью, при повышенных температурах резко увеличивается, хотя хрупкость самой АЦ-пленки в этих же температурных условиях значительно понижается [4]. Следовательно, в условиях термических воздействий в такой двухслойной системе, в состав которой входит желатиновый слой, возникают значительные внутренние напряжения, повышающие хрупкость всей системы. Поэтому правильная оценка напряженного состояния пленочной системы при термическом воздействии может быть дана при изучении прямыми способами возникающих в системе внутренних напряжений, которые будут отражать не только различия в изменении линейных размеров отдельных слоев, но и совокупность всех факторов, так или иначе оказывающих влияние на состояние пленочной системы.

## Выводы

1. Изменение линейных размеров двухслойной пленочной системы, состоящей из ацетатцеллюлозного и желатинового слоев, в условиях термических воздействий определяется поведением желатинового слоя.
2. При повышении гибкости ацетатцеллюлозной подложки путем ее пластификации изменение линейных размеров двухслойной системы и

температурные переходы в ней приближаются к таковым свободной желатиновой пленки.

3. Повышение гибкости желатинового слоя путем введения в него активных низкомолекулярных веществ приводит двухслойную систему к тому состоянию, когда ее поведение при термических воздействиях приближается к поведению свободной ацетатцеллюзной пленки.

Всесоюзный научно-исследовательский  
киноПОТОИНСТИТУТ

Поступила в редакцию  
19 III 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, Труды НИКФИ, 1970, вып. 58, 15.
2. Б. Боли, Дж. Уэйнер, Теория температурных напряжений, изд-во «Мир», 1964.
3. Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 118, 1969.
4. И. М. Фридман, Ж. Ф. Мотенева, Г. И. Белорусец, М. Г. Мазырин, Труды НИКФИ, 1968, вып. 55, 5.
5. Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 632, 1969.
6. Е. М. Морозов, Я. Б. Фридман, Сб. Прочность и деформация в неравномерных температурных полях, Госатомиздат, 1962, стр. 30.
7. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд-во иностр. лит., 1952.

---

INFLUENCE OF THE PLASTICIZING COMPONENTS  
OF POLYMERIC LAYERS ON THE PECULIARITIES OF THE  
BEHAVIOR OF TWO-LAYER SYSTEMS IN A WIDE TEMPERATURE  
RANGE

*G. I. Burdygina, I. M. Fridman, P. V. Kozlov*

**S ummary**

The change on heating in linear dimensions of two-layer film systems consisting of the cellulose acetate and gelatin layers has been studied as compared with the individual films of these polymers. The behavior of the two-layer system is determined by that of the layer which is most rigid at given temperature. When the elastic modulus of the cellulose acetate base is decreased by increasing the amount of plasticizer in it, the change in the linear dimensions of the two-layer system and the temperature transitions are determined by the behavior of the gelatin layer. On the contrary, when active low-molecular substances are introduced into the gelatin layer, the behavior of the two-layer system as affected by temperature approaches that of the free cellulose acetate film.

---