

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1974

УДК 541.64:547.458.82:539.3

### ВЛИЯНИЕ ТИПА ПЛАСТИФИКАЦИИ НА ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРИАЦЕТАЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОК

*В. Г. Тимофеева, Л. М. Марченко*

В работе показаны особенности физико-механических свойств триацетатцеллюлозных пленок, содержащих молекулярный и структурный пластификаторы, формирование которых осуществляли на твердой поверхности.

За последнее десятилетие, с появлением новых представлений о структуре линейных полимеров [1], опубликовано значительное количество работ по исследованию механизма их пластификации низкомолекулярными веществами, отличающимися характером взаимодействия с полимером. Однако вопросы структуры и физико-механических свойств полимерных изделий, изготовленных с пластификаторами, обладающими различным механизмом действия, изучены мало. Данная статья посвящена исследованию влияния типа пластификации (молекулярной и структурной [2]) на свойства пленок, сформованных из растворов триацетата целлюлозы (ТАЦ) на твердой подложке.

#### Объекты и методы исследования

Для исследования в качестве пластификаторов были выбраны низкомолекулярные вещества, различающиеся механизмом действия по отношению к ТАЦ, 1-нитро-2-метил-2-пропанол (НМП), растворяющий полимер и являющийся типичным молекулярным пластификатором, и бутилстеарат (БС), практически не совмещающийся с полимером и являющийся характерным представителем структурных пластификаторов [3]. Триацетатные пленки с выбранными пластификаторами формировали на ленте отливочной машины из растворов промышленного ТАЦ, содержащего 62,4% связанной уксусной кислоты. В качестве растворителя использовали смесь метиленхлорида с метиловым спиртом в соотношении 9:1 по объему. Высушенные образцы пленок, содержащих различные концентрации пластификаторов (в пределах 0,5–25% от веса ТАЦ), снимали с подложки и подвергали испытаниям.

Были определены следующие характеристики пленок: разрывные прочность и удлинение, число двойных изгибов, ударная прочность, усадка пленок после водной обработки, методика измерения которой заключается в определении изменения линейных геометрических размеров образца (на компараторе ИЗА-2) после выдерживания в воде с температурой 20° в течение 40 мин. и высыпывания при 70° в течение 1 часа, плотность пленок [4], термомеханические характеристики [5] и изменение линейных размеров в широком интервале температур без наложения механического поля (дилатометрия) [6]. Перед всеми испытаниями образцы кондиционировали в течение суток при 65% относительной влажности.

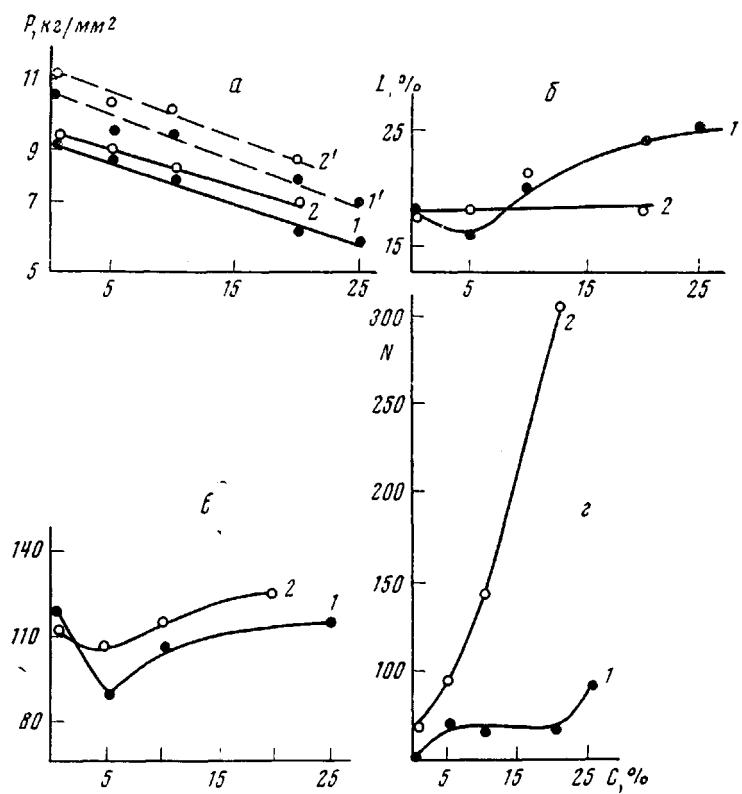


Рис. 1. Зависимость физико-механических свойств пленок от концентрации пластификатора НМП (1) и БС (2):

а: предел пропорциональности (1, 2), разрывная прочность (1', 2'); б: удлинение в момент разрыва; в: ударная прочность; г: число двойных изгибов ( $N$ )

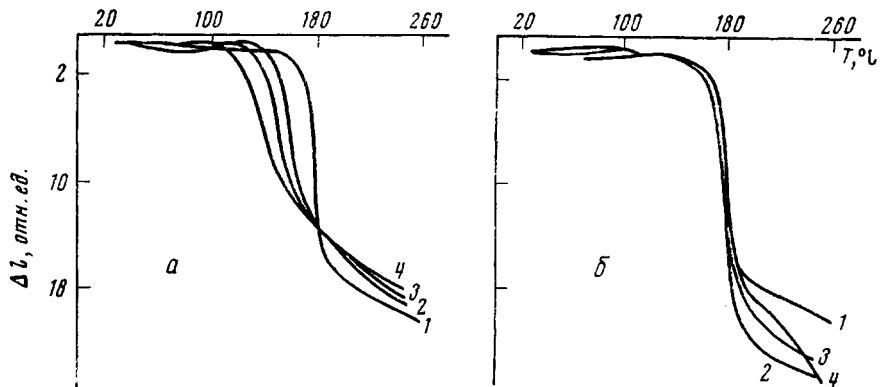


Рис. 2. Изменение линейных размеров пленок, изготовленных из ТАЦ с различным количеством НМП (а) и БС (б), в широком интервале температур:

а: 1 — без пластификатора, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20% НМП; б: 1 — без пластификатора, 2 — 0,5, 3 — 5, 4 — 10% БС

## Экспериментальные данные и их обсуждение

Из сравнения влияния двух различных по механизму действия пластификаторов на свойства пленок следует, что пластификатор, не совмещающийся с полимером, имеет отличительные особенности при модификации свойств последнего по сравнению с пластификатором, растворяющим полимер (рис. 1, 2, 3). Добавленный в пленку до 5%, он приводит к увеличению предела пропорциональности и разрывной прочности (рис. 1, а), и только при последующем увеличении его концентрации наблюдается понижение значений указанных показателей. Величина удлинения при разрыве с прибавлением БС в пленку до 25% остается неизменной, в то время как совмещающиеся с полимером пластификаторы, в частности и НМП, приводят к ее увеличению (рис. 1, б).

Наиболее существенное отличие сообщает БС пленкам при испытании на двойной изгиб (рис. 1, г). Число изгибов до разрушения, незначительно увеличившись от введения в систему 5% НМП по сравнению с пленкой без пластификатора, остается практически постоянным при дальнейшем увеличении концентрации добавки. У пленок с БС число изгибов резко возрастает. Уже 0,5% БС приводит к увеличению числа изгибов пленки, сравнимому с действием 20% НМП. Введение в пленку 20% БС приводит к увеличению

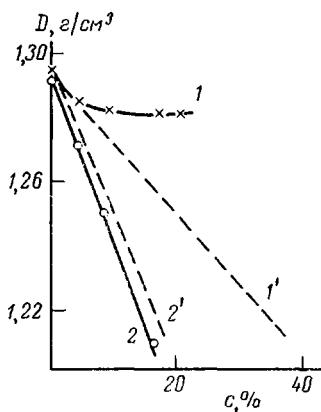


Рис. 3. Зависимость плотности от концентрации пластификатора в пленке:

1 — экспериментальная, 1' — расчетная пленка с НМП; 2 — экспериментальная, 2' — расчетная пленка с БС

числа изгибов в 7 раз по сравнению с пленкой без пластификатора.

Для выявления причин различного действия пластификаторов были сняты термомеханические кривые пленок в широком интервале температур. Так же, как и на таблетках [3], по мере увеличения концентрации НМП  $T_c$  системы снижается (рис. 4, а). Обращает на себя внимание тот факт, что деформация пластифицированной пленки в высокоэластическом состоянии меньше, чем пленки без пластификатора. Это свидетельствует о том, что пластификатор, растворяющий ТАЦ, способствовал формированию пленок с пониженной эластичностью либо вследствие уплотнения системы, либо из-за ориентации структурных элементов в процессе формирования пленки.

Как следует из дилатометрических кривых этих пленок (рис. 2), величина усадки их в высокоэластическом состоянии меньше, чем у пленок без пластификатора, причем с увеличением концентрации НМП в образцах намечается тенденция к понижению усадки. Такое поведение системы полимер — низкомолекулярный пластификатор в процессе свободного изменения размеров в высокоэластическом состоянии исключает предположение о достаточно большой ориентации структуры пленок по сравнению со структурой пленок без пластификатора.

Интересны данные об изменении плотности триацетатцеллюзовых пленок с различной концентрацией НМП (рис. 3). При введении НМП до 20% плотность пленок после небольшого уменьшения, от добавления 5% НМП, остается постоянной. Экспериментально определенные плотности пленок с НМП показывают значительное уплотнение в сравнении с рассчитанными по аддитивности, что, по-видимому, и обусловливает меньшую деформацию пленок с НМП в высокоэластическом состоянии как в случае применения постоянной нагрузки, так и при свободном изменении размеров по сравнению с пленкой без пластификатора.

Из физико-механических испытаний пленок следует, что молекулярный

пластификатор НМП не способствует значительному улучшению их эластических свойств. Число двойных изгибов образцов (рис. 1, г) с увеличением количества пластификатора до 25% практически остается постоянным и малым, т. е. пленки с НМП имеют невысокое сопротивление

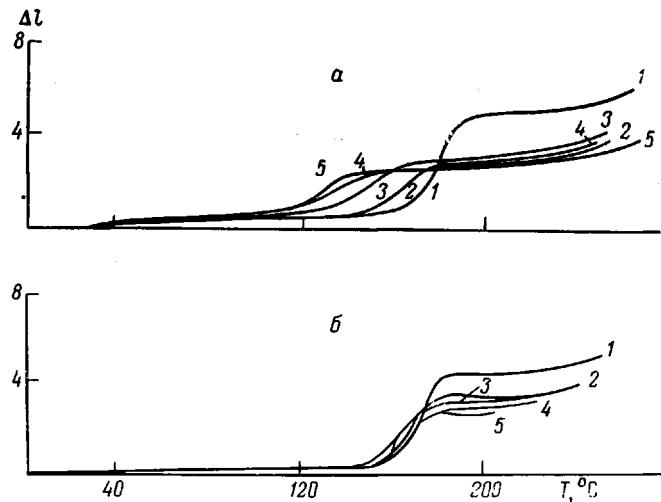


Рис. 4. Зависимость деформации от температуры для пленок, изготовленных из ТАЦ с различным количеством НМП  
(a) и БС (б)

а: 1 — без пластификатора, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 25% НМП; б:  
1 — без пластификатора, 2 — 0,5, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 20% БС

многократному изгибу. В плотно упакованной системе при изгиба затрудняется изменение конформаций структурных элементов, не может проявляться их эластичность формы [7].

При изучении термомеханических кривых пленок (ТАЦ) со структурным пластификатором БС обращает на себя внимание то, что величина деформации в высокоэластическом состоянии, так же как в случае с НМП у всех образцов меньше, чем у пленок без пластификатора. Кроме того, она имеет тенденцию к уменьшению с увеличением концентрации БС в пленках.

Если руководствоваться только термомеханическими кривыми, то можно было бы сказать, что структура пленок с БС аналогична структуре пленок с НМП. Однако это не так. Из дилатометрических кривых (рис. 2, б) следует, что у пленок с БС по достижении  $T_c$  наблюдается усадка, превосходящая усадку пленок без пластификатора. Это свидетельствует о том, что в процессе пленкообразования они получили большую ориентацию, чем пленки без пластификатора. Этим и объясняется меньшая величина деформации пленок в высокоэластическом состоянии, находящихся под нагрузкой, по сравнению с пленками без пластификатора.

Плотность пленок, пластифицированных БС, с увеличением количества пластификатора до 20% (рис. 3, кривые 2 и 2') падает больше, чем рассчитанная по аддитивной схеме, что свидетельствует об увеличении рыхлости упаковки структуры с возрастанием содержания БС.

Усадка пленок после водной обработки (таблица) с увеличением добавки БС возрастает. Характер изменения плотности и усадки пленок с ука-

#### Усадка пленок ТАЦ, пластифицированных БС

Содержание БС, %	Усадка после водной обработки, %	
	продольное направление	поперечное направление
0	0,18	0,09
0,5	0,29	0,22
15	0,35	0,30
25	0,78	0,60

занным пластификатором свидетельствует о высокой ориентации структурных элементов пленок, возрастающих с увеличением содержания пластификатора в системе. Исходя из физико-механических свойств пленок с БС, находящихся в стеклообразном состоянии, следует, что отсутствие роста деформации при разрыве с увеличением содержания БС связано с прошедшей в процессе пленкообразования ориентацией структурных элементов пленок, увеличивающейся с возрастанием количества пластификатора. Резкое увеличение числа изгибов пленок с увеличением содержания БС до 20%, надо полагать, связано с уменьшением плотности упаковки структурных элементов системы, при этом уменьшается взаимодействие между структурными элементами. Такая структура при изгибах облегчает проявление эластичности формы структурных элементов, в результате чего пленка выдерживает до разрушения большее число двойных изгибов.

Научно-исследовательский институт  
химико-фотографической промышленности

Поступила в редакцию  
6 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ка́ргин, А. И. Кита́йгородский, Г. А. Слони́мский, Коллоидн. ж., 19, 132, 1957.
2. П. В. Ко́злов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
3. В. Г. Тимофе́ева, П. В. Ко́злов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 167.
4. Е. С. Хороша́я, Г. И. Ко́вригина, В. И. Алексе́енко, Пласт. массы, 1961, № 10, 60.
5. М. Н. Штедлинг, В. А. Ка́ргин, Химич. пром-сть, 1955, № 2, 74.
6. М. Ф. Ка́ймин, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
7. А. А. Та́гер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.