

УДК 541. 64:539.3:547.458.81

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ
РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ
И АЦЕТАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. Г. Зацепин, Н. И. Наймарк, А. И. Демина

Изучено влияние различных пластификаторов на механические релаксационные процессы в целлюлозе и ацетатах. Установлена различная природа воздействия пластификатора на релаксационные процессы от содержания последнего. Образование отдельной фазы характеризуется возникновением нового максимума угла механических потерь.

Влияние пластификации на сегментальную подвижность макромолекул в области α -релаксации сводится, как правило, к смещению области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое в сторону более низких температур и снижению значения динамического модуля в этой температурной области. Характер влияния пластификации на процессы β -релаксации бывает весьма разнообразным: наблюдается смещение областей β -релаксации как в сторону более низких [1—3], так и в сторону более высоких температур [4, 5], возрастание [6—13] и снижение [1, 3] динамического модуля, возрастание [1, 3, 14] и снижение [1, 3] максимума механических потерь. Особенно мала информация о влиянии пластификации на механические релаксационные явления в целлюлозе и эфироцеллюлозных материалах [1, 5, 15—17]. Практически вся информация получена путем изучения релаксационных процессов в этих материалах электрическими методами [18—28]. Однако не очевидно, что информация, полученная при изучении механическими и электрическими методами, должна быть идентичной [29, 30].

В данной работе делается попытка систематического исследования влияния пластификации на процессы механической α - и β -релаксации в целлюлозе и ее эфирах.

Исследовали целлюлозу, ацетат целлюлозы (АЦ) с содержанием связанный уксусной кислоты 53,9% и триацетат целлюлозы (ТАЦ). Пластификаторами служили диметилфталат, диэтилфталат, бутилстеарат.

Образцы для испытания готовили в виде пленок на стеклянной подложке из 10%-ных растворов при 25°. В качестве растворителя, общего для всех полимеров и пластификаторов, использовали смесь метиленхлорид:этанол=9:1. Перед испытаниями образцы сушили, после чего определяли концентрацию пластификатора и контролировали отсутствие растворителя. Вязкоупругие характеристики полимеров — действительную часть динамического модуля G' и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ — определяли на обратном крутильном маятнике в режиме свободных затухающих колебаний на частоте $\sim 1 \text{ гц}$ в диапазоне температур — 120—230°. Образцы ацетатов целлюлозы имели размеры $45 \times 5 \times 0,5 \text{ мм}$, целлюлозы — $45 \times 5 \times 0,08 \text{ мм}$. Ошибка в определении G' не превышала $\pm 10\%$, а $\tan \delta$ — $\pm 5\%$. Полученные результаты представляют собой среднее значение измерений, проделанных не менее чем на 5 образцах. Расчеты проводили в соответствии с теорией, изложенной в работе [3]. Температуру стеклования T_g определяли из термомеханических кривых (ТМК) полимера, спятых на автоматической установке при постоянном растягивающем напряжении $\sigma = 0,04 \text{ кГ/мм}^2$ и скорости нагревания 2 град/мин.

На рис. 1 представлены вязкоупругие характеристики ацетата целлюлозы, пластифицированного «молекулярным» пластификатором для АЦ — диметилфталатом [31] в области температур 60° — -100° . Как динамический модуль, так и величина, и температура максимума $\text{tg } \delta$ в области β -релаксации связаны с содержанием пластификатора немонотонно (рис. 2). При введении до 10 вес. ч. диметилфталата динамический модуль возрастает, максимум $\text{tg } \delta$ смещается в сторону более низких температур, а механические потери в максимуме уменьшаются. При дальнейшем увеличении

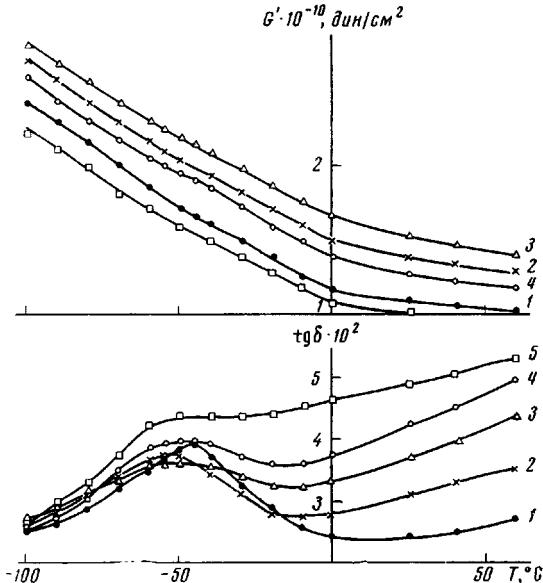


Рис. 1

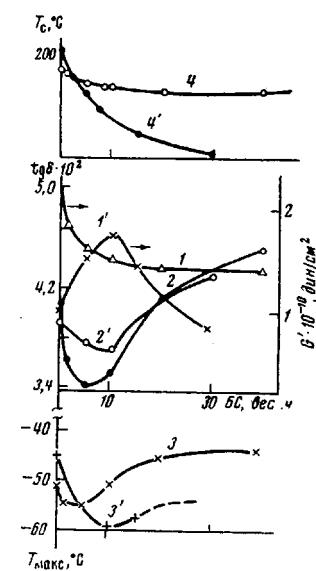


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость G' и $\text{tg } \delta$ в системе АЦ–диметилфталат. Содержание диметилфталата на 100 вес. ч. АЦ: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 30 вес. ч.

Рис. 2. Зависимость вязкоупругих характеристик, измеренных при максимуме потерь, и T_c от содержания пластификатора в системе АЦ – диметилфталат ($I'–4'$) и ТАЦ – БС ($I–4$)

Здесь и на рис. 5: 1–1' – G' , 2–2' – $\text{tg } \delta$, 3–3' – температура максимума $\text{tg } \delta$, 4–4' – T_c

содержания пластификатора динамический модуль G' начинает уменьшаться, $\text{tg } \delta$ — возрастать, а максимум потерь — смещаться в сторону более высоких температур. Немонотонный характер зависимости G' , величины и температуры максимума $\text{tg } \delta$ от содержания пластификатора указывает на изменение механизма взаимодействия полимера с пластификатором в рассмотренном диапазоне его концентраций. При содержании пластификатора до 10 вес.ч. температура стеклования полимера понижается наиболее интенсивно (рис. 2). На основании этого можно полагать, что основная масса пластификатора в этом диапазоне концентраций распределяется на молекулярном уровне в соответствии с представлениями Журкова [32] или Каргина и Малинского [33].

В области концентраций пластификатора 10–40 вес.ч., где имеет место инверсия вязкоупругих свойств полимера, T_c продолжает понижаться, но значительно менее интенсивно. Методами электронной микроскопии в образцах с содержанием пластификатора от 10 до 40 вес.ч. признаков второй фазы не было обнаружено. В связи с этим, инверсию вязкоупругих свойств полимера с содержанием пластификатора ~10 вес.ч. можно объяснить тем, что механизм молекулярной пластификации постепенно сменяется образованием мультислоев пластификатора, однако еще без образования новой

фазы. Результаты, полученные для системы АЦ — диэтилфталат, совершенно аналогичны результатам, полученным для системы АЦ — диметилфталат.

Для изучения влияния новой фазы на релаксационные характеристики АЦ была использована система АЦ — бутилстеарат (рис. 3). Электронные микрофотографии (рис. 4) четко показывают наличие в этой системе второй фазы, да и сами пленки оказываются мутными. Если рассмотреть зависимость G' , температуры и величины максимума $\text{tg } \delta$ в области β -ре-

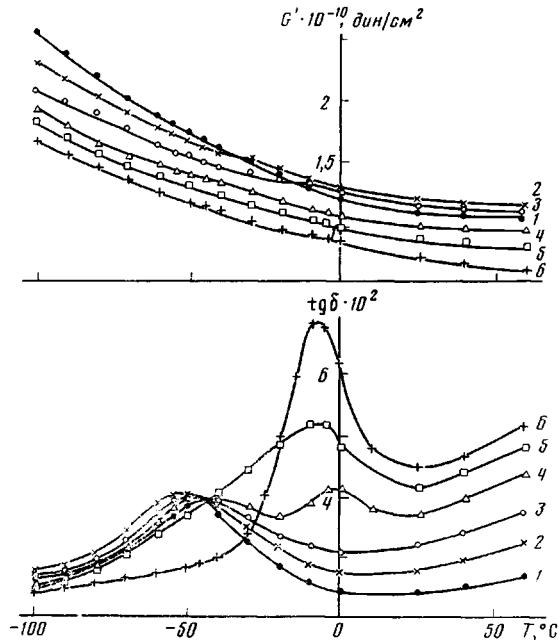


Рис. 3. Температурная зависимость G' и $\text{tg } \delta$ в системе АЦ — БС. Содержание БС на 100 вес. ч. АЦ: 1 — 0, 2 — 1,5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20, 6 — 40 вес. ч.

лаксации от содержания бутилстеарата в АЦ (рис. 5), то при малых количествах пластификатора (до 1,5 вес.ч.) обнаруживается сдвиг максимума $\text{tg } \delta$ в сторону более низких температур; при концентрации $>1,5$ вес.ч.— в сторону более высоких. Максимум $\text{tg } \delta$ остается при этом практически постоянным по величине и исчезает при содержании бутилстеарата более 15 вес.ч. Однако, начиная с 15 вес.ч. бутилстеарата, становится заметным другой максимум в интервале температур $0—-10^\circ$ и значение его растет с увеличением содержания бутилстеарата. Динамический модуль системы, измеренный при максимуме $\text{tg } \delta$, с ростом содержания пластификатора уменьшается. Температура стеклования системы при малых количествах бутилстеарата несколько понижается, а в дальнейшем остается практически неизменной (рис. 5). Все эти данные свидетельствуют о том, что бутилстеарат при концентрациях $<1,5$ вес.ч по отношению к АЦ ведет себя как «истинный» молекулярный пластификатор. Большие количества пластификатора уже не совмещаются с полимером на молекулярном уровне и при содержании 15 вес.ч бутилстеарата становится заметным наличие новой фазы (новый максимум $\text{tg } \delta$ при $0—-10^\circ$).

Наблюдаемые на электронных микрофотографиях (рис. 4, a) глобулы второй фазы содержат далеко не чистый бутилстеарат, а раствор полимера в бутилстеарате (возможно в основном низкомолекулярных или наибо-

лее высокозамещенных фракций). В системе АЦ — бутилстеарат (рис. 3) релаксационные характеристики бутилстеарата существенно модифицированы: максимум $\text{tg } \delta$ наблюдается при $0 - -10^\circ$ и ни по значению, ни по температуре не совпадает с максимумом для чистого бутилстеарата.

Если с АЦ бутилстеарат практически несовместим, то по отношению к ТАЦ он является «структурным» пластификатором [34]. Рассмотрим систему ТАЦ — бутилстеарат. Прежде всего отметим, что введение бутилстеарата в ТАЦ понижает T_c крайне слабо (рис. 2), что практически исключает возможность молекулярной пластификации ТАЦ бутилстеаратом. При введении бутилстеарата до 5 вес.ч. наблюдается небольшое сме-

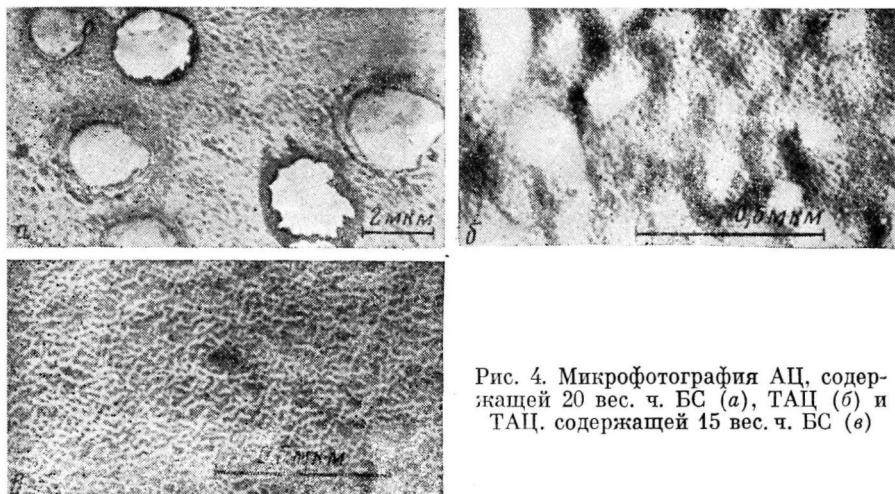


Рис. 4. Микрофотография АЦ, содержащей 20 вес. ч. БС (а), ТАЦ (б) и ТАЦ, содержащей 15 вес. ч. БС (в)

щение максимума $\text{tg } \delta$ в сторону более низких температур и уменьшение его значения. Дальнейшее увеличение концентрации бутилстеарата от 5 до 40 вес.ч. приводит к слабому возрастанию значения $\text{tg } \delta$ и небольшому смещению его максимума в сторону более высоких температур. Динамический модуль системы в области максимума G' при введении бутилстеарата до 40 вес.ч. монотонно снижается. Введение бутилстеарата в количестве 60 вес.ч. вызывает расслоение системы. Это доказывается помутнением пленки, возникновением нового максимума $\text{tg } \delta$ при -10° , а также резким уменьшением G' аналогично тому, как это имеет место при введении бутилстеарата в АЦ в количествах 15—20 вес.ч. (рис. 3). Интересно, что при введении бутилстеарата в ТАЦ в количестве 60 вес.ч. T_c несколько возрастает. По-видимому, при расслоении системы количество бутилстеарата, распределенного по границам структурных элементов, становится меньше.

Образцы триацетата целлюлозы с бутилстеаратом были исследованы методом электронной микроскопии (рис. 4, б). Пленки ТАЦ без пластификатора имеют зернистую структуру с размером зерен от 100 до 300 Å. Введение бутилстеарата вызывает заметное возрастание микрогетерогенности, вследствие чего очертания границ зерен становятся более резкими (рис. 4, в) и, кроме того, для образцов, содержащих бутилстеарат, характерно не просто увеличение резкости границ зерен, но и увеличение межзеренных прослоек (зерна как бы раздвинуты на расстояния порядка величины самих зерен ~ 100 Å). Исходя из этого, можно предположить, что именно в этих участках между зернами локализованы молекулы бутилстеарата.

Попытаемся сконструировать модель структуры системы ТАЦ — бутилстеарат, отвечающую описанным экспериментальным данным. Будем

считать зерна состоящими из непластифицированного ТАЦ, а прослойки между зернами — из смеси проходных (между зернами) цепей триацетата целлюлозы и бутилстеарата, причем молекулы бутилстеарата ассоциированы с боковыми группами триацетата целлюлозы за счет диполь-дипольного взаимодействия. Таким образом, существуют две «фазы»: зерна ТАЦ и поверхность, тонко диспергированный слой «смеси» молекул бутилстеарата и проходных цепей ТАЦ. Концентрация бутилстеарата в межзеренных прослойках постоянна, а с увеличением содержания последнего возрастает только количество этого модифицированного слоя. Такая модель системы ТАЦ — бутилстеарат, во-первых, соответствует структуре, на-

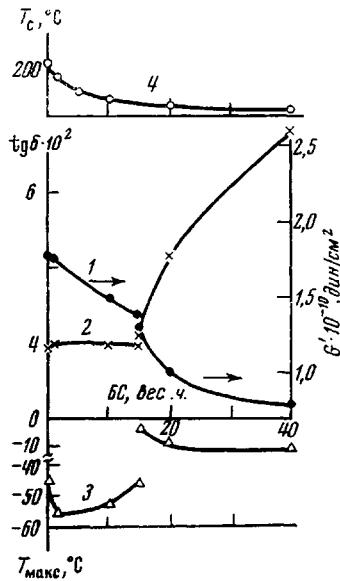


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость вязкоупругих характеристик, измеренных при максимуме потерь, и T_c от содержания пластификатора в системе АЦ — БС

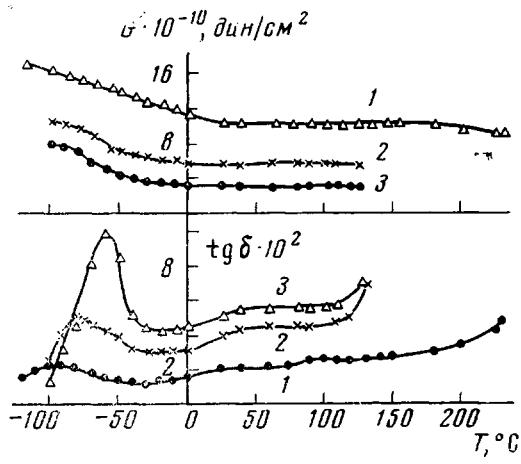


Рис. 6

Рис. 6. Температурная зависимость G' и $\text{tg } \delta$ в системе целлюлоза — глицерин при содержании 0(1), 7(2) и 16% глицерина (3)

блюдаемой на электронных микрофотографиях, во-вторых, находит свое объяснение слабое снижение T_c , поскольку зерна слагаются в основном из чистого ТАЦ, а понижение температуры стеклования обусловлено действием бутилстеарата лишь на поверхность зерен. При изучении системы ТАЦ — бутилстеарат наиболее интересным является тот факт, что введение в полимер больших количеств (до 40 вес.ч.) бутилстеарата очень слабо отражается на характеристиках потерь β -релаксации. При дальнейшем увеличении содержания последнего происходит расслоение системы.

Итак, представляется несомненным, что бутилстеарат локализуется по границам «зерен», поскольку T_c системы понижается незначительно, а на электронных микрофотографиях наблюдаются развитые граничные области. В то же время динамические механические измерения при содержании бутилстеарата до 40 вес.ч. не обнаруживают характерных признаков второй фазы — наличия специфических областей абсорбции.

Суммируя полученные результаты, можно утверждать, что взаимодействие пластификатора с полимером на молекулярном уровне приводит к интенсивному понижению T_c , уменьшению величины и смещению максимума $\text{tg } \delta$ в область более низких температур и возрастанию в этой области динамического модуля. Если при дальнейшем увеличении содержания пластификатора характер зависимости этих величин изменяется,

то можно утверждать, что меняется характер локализации пластификатора, а именно, мономолекулярное его распределение сменяется образованием мультислоев. Признаком образования отдельной фазы служит практически постоянная T_c при увеличении содержания пластификатора и возникновение нового пика β -релаксации.

Межструктурная пластификация (система ТАЦ – бутилстеарат) представляет собой своеобразный случай, при котором введение пластификатора до 5 вес.ч. вызывает уменьшение значения $\tan \delta$ и слабое смещение его максимума в сторону более низких температур. Дальнейшее увеличение концентрации бутилстеарата действует на $\tan \delta$ обратным образом, однако динамический модуль при введении пластификатора до 40 вес.ч. монотонно уменьшается. Полученные нами на пластифицированной АЦ результаты подтверждают выводы Перепечко [3], сделанные им из анализа свойств системы поливинилхлорид – диоктилфталат, о том, что в диапазоне совместимости пластификатор оказывает на полимер различное действие, вблизи T_c снижает динамический модуль, а в области β -релаксации действует как «антипластификатор», т. е. повышает динамический модуль системы.

Рассмотрим влияние пластификации на вязкоупругие характеристики в целлюлозе. В качестве пластификатора был использован глицерин. На рис. 6 приведены температурные зависимости G' и $\tan \delta$ для непластифицированной и пластифицированной целлюлозы. С увеличением содержания пластификатора G' уменьшается, а $\tan \delta$ – возрастает. У непластифицированной целлюлозы максимум потерь β -релаксации расположен при -95 – -100° ; у образца, содержащего 16% глицерина, наблюдается острый максимум при -60° , у образца с 7% глицерина максимум расположен при -80° и имеется «плечо» со стороны более высоких температур. T_c образцов, содержащих 7 и 16% глицерина, одинакова и равна примерно 130° (рис. 6). Эти данные позволяют утверждать, что при содержании 7% глицерина уже имеет место образование мультислоев пластификатора (смещение β -максимума в сторону более высоких температур) и образование новой фазы – новый максимум при -60° . Из 16% глицерина большая часть образует самостоятельную фазу (сохранение той же T_c , что и при 7% глицерина, интенсивное увеличение максимума при -60°). Из полученных результатов следует, что на молекулярном уровне с целлюлозой совмещается значительно меньше 7% глицерина.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
4 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Schmider, K. Wolf, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 127, 533, 1952.
2. K. H. Illers, E. Jenckel, Rheol. Acta, 1, 322, 1958.
3. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
4. K. Yamamoto, Y. Woda, J. Phys. Soc. Japan, 12, 374, 1957.
5. J. Russell, R. G. Van Kerkel, J. Polymer Sci., 25, 77, 1957.
6. W. J. Jackson, J. R. Coldwell, Advances Chem., 48, 185, 1965.
7. W. J. Jackson, J. R. Coldwell, J. Appl. Polymer Sci., 11, 211, 1967.
8. W. J. Jackson, J. R. Coldwell, J. Appl. Polymer Sci., 11, 227, 1967.
9. И. И. Перепечко, А. А. Бодрова, Высокомолек. соед., Б10, 149, 1968.
10. И. И. Перепечко, Л. А. Теплякова, Л. А. Бодрова, Л. О. Бунина, Высокомолек. соед., Б10, 507, 1968.
11. L. Bohn, Kunststoffe, 53, 826, 1963.
12. E. Linhardt, Kunststoffe, 53, 18, 1963.
13. K. Posselt, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 223, 1041, 1968.
14. J. Heyboer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 148, 36, 1956.
15. Meredith, Bay-Sung Heu, J. Polymer Sci., 61, 271, 1962.
16. J. Kubat, C. Pattyranie, Nature, 215, 390, 1967.
17. Ю. В. Зеленев, В. И. Глазков, Высокомолек. соед., А14, 16, 1972.
18. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., А11, 553, 1969.
19. M. A. De Luca, W. B. Campbell, O. Maass, Canad. J. Res., 16, 273, 1938.
20. R. Seidman, S. G. Mason, Canad. J. Chem., 32, 744, 1954.

21. *П. Ф. Веселовский*, Высокомолек. соед., 4, 1617, 1962.
 22. *Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова*, Высокомолек. соед., Б9, 138, 1967.
 23. *Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова*, Высокомолек. соед., А9, 2401, 1967.
 24. *П. Ф. Веселовский*, Изв. Томск. политехн. ин-та им. Кирова, 91, 399, 1956.
 25. *E. Fukada, M. Date, T. Emura*, Rept. Progr. Polymer. Phys. Japan, 10, 407, 1967.
 26. *B. A. Dunell, S. J. Price*, J. Polymer Sci., 18, 305, 1955.
 27. *Ch. W. Lewis, E. N. Hogle*, J. Polymer Sci., 21, 411, 1956.
 28. *Y. Ishida, M. Yoshino, M. Tokayanagi*, J. Appl. Polymer Sci., 1, 227, 1959.
 29. *E. Catsiff, J. Offenbach, A. V. Tobolsky*, J. Colloid. Sci., 11, 48, 1956.
 30. *J. A. Faucher*, Trans. Soc. Rheol., 3, 81, 1959.
 31. *К. Тиниус*, Пластификаторы, «Химия», 1964.
 32. *С. Н. Журков*, Тр. I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 66; Докл. АН СССР, 47, 493, 1945.
 33. *В. А. Каргин, Ю. М. Малинский*, Докл. АН СССР, 73, 967, 1950; Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 255.
 34. *В. Г. Тимофеева, П. В. Козлов*, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 168.
-