

причем значения U достаточно велики. Если значение U в данном случае характеризует элементарный акт процесса релаксации критических напряжений, то следует признать, что вследствие больших значений U размер кинетических единиц релаксации гораздо больше молекулярных размеров. Однако утверждать это окончательно на основании полученных данных пока нельзя.

Таким образом, полученные нами результаты свидетельствуют о том, что слабокристаллический полимер с очень малой степенью кристалличности обладает структурой, в которой кристаллические участки активно влияют на механические свойства полимерного тела, а не являются просто наполнителем, распределенным в матрице аморфного тела.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
26 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Альфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд-во иностр. лит., 1952.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 27, 785, 1955; W. M. Bryant, J. Polymer Sci., 2, 547, 1947.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соловова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1208, 1213, 1325, 1953.
4. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Высокомолек. соед., A12, 1161, 1970; А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.

УДК 541.64 : 547(458.82 + 26)

ВЛИЯНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТРИАЦЕТАЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОК

С. А. Миняйло, Н. П. Закурдаева

Ранее нами было показано, что высшие алифатические спирты способны разрушать водородные связи в ацетатах целлюлозы и оказывать влияние на свойства и структуру его растворов [1]. Вероятно, структура пленок, получаемых из этих растворов, и, следовательно, их свойства определяются структурой раствора. Для проверки этого предположения было проведено данное исследование.

Объектом исследования был выбран использованный в [1] частично омыленный триацетат целлюлозы (ТАЦ) со степенью замещения $\gamma = 280$ и $M = 330\,000$, растворителями служили метиленхлорид и его смеси со спиртами алифатического ряда. Содержание спирта в растворяющей смеси соответствовало количеству, обеспечивающему наименьшую структурную вязкость растворов [1] (таблица).

Характеристика спиртов

Спирт	M	Содержание спирта в растворяющей смеси, об. %	Спирт	M	Содержание спирта в растворяющей смеси, об. %
Метиловый	32	12	Дециловый	158	6
Бутиловый	74	12	Ундекиловый	172	6
Октиловый	130	6	Гексадециловый	242	4

Пленки получали на лабораторной машине при одинаковом режиме пленкообразования и сушки. Термомеханические испытания проводили на термическом динамометре ДТ-1М для пленочных систем при скорости повышения температуры 2 град/мин и постоянной нагрузке 150 Г/мм², дилатометрические кривые получены на приборе, описанном в [2], при той же скорости повышения температуры. Плотность пленок

определяли известным экспресс-методом [3]. Перед определением плотности из пленок удаляли остаточные растворители вакуумированием при давлении 10^{-3} тор в течение 24 дней. Полноту удаления контролировали достижением постоянства веса образцов, ошибка определения которого не превышала $\pm 0,1\%$.

Для характеристики физико-механических свойств пленок определяли на динамометре марки ZT-40 предел прочности при растяжении P и относительное удлинение при разрыве L при скорости растяжения 100 мм/мин, на маятниковом копре — удельную ударную вязкость A/V при весе маятника 60 кг, на фальцере марки WRM — число двойных изгибов N . Изменение геометрических размеров (усадка Δl) пленки после термообработки определяли в соответствии с работой [4].

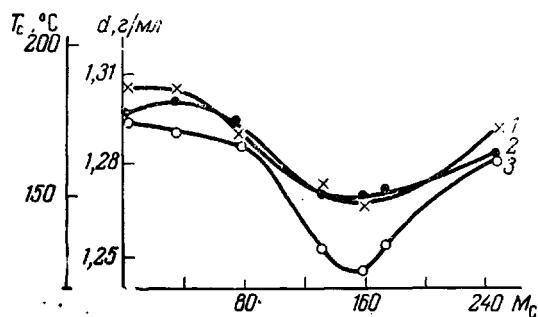


Рис. 1. Зависимость температуры механического (1), структурного стеклования (2) и плотности (3) пленки ТАЦ от молекулярной массы спирта, вводимого в раствор

Результаты дилатометрических и термомеханических измерений, представленные на рис. 1, показывают, что зависимость температуры структурного стеклования $T_c^{\text{стру}}$ [5] и температуры механического стеклования $T_c^{\text{мех}}$ от молекулярной массы спирта M_c , вводимого в пленкообразующий раствор, не монотонна. Для первых членов гомологичного ряда спиртов увеличение их молекулярной массы снижает T_c . Наименьшей T_c обладают пленки, полученные из раствора, содержащего дециловый спирт. При дальнейшем увеличении молекулярной массы спирта T_c возрастает. Изменение плотности пленок (рис. 1) происходит аналогично изменениям $T_c^{\text{стру}}$ и $T_c^{\text{мех}}$.

Описанные закономерности изменения температуры стеклования и плотности пленок в сопоставлении с результатами исследования [1] позволяют предположить следующий механизм действия спиртов. В растворах ТАЦ в метиленхлориде, который не способен разрушать водородные связи, сохраняются крупные надмолекулярные образования ТАЦ, что обусловливает высокую T_c и большую плотность пленок, полученных из этих растворов. При введении в раствор спиртов, способных разрушать водородные связи, крупные надмолекулярные образования распадаются на более мелкие структурные элементы, плотность и размер которых зависят от молекулярной массы спирта. Проникая внутрь надмолекулярных образований, молекулы спирта сольватируют OH-группы ТАЦ и вызывают тем большее объемное набухание структурных элементов в растворе, чем больше углеводородный радикал спирта. Это приводит к более рыхлой упаковке макромолекул в пленке и обуславливает уменьшение плотности и T_c пленок при увеличении молекулярной массы спирта. Описанные закономерности сохраняются до молекулярной массы спирта ~ 160 . Спирты с большей молекулярной массой менее полно разрушают водородные связи в ТАЦ, что служит причиной сохранения устойчивых структурных элементов в растворах и увеличения плотности и температуры стеклования пленок.

Рассмотренные изменения структуры пленок, получаемых из растворов, содержащих исследованные спирты, хорошо согласуются с общепринятым мнением о влиянии ее на изменение физико-механических свойств, а именно: закономерный рост относительного удлинения при разрыве, уменьшение предела прочности, увеличение удельной ударной вязкости и усадки (рис. 2) при снижении T_c и плотности пленок. Спирты с молекулярной массой > 160 , менее изменяющие плотность структурных элементов, уменьшают усадку пленки. Уменьшение прочности при этом

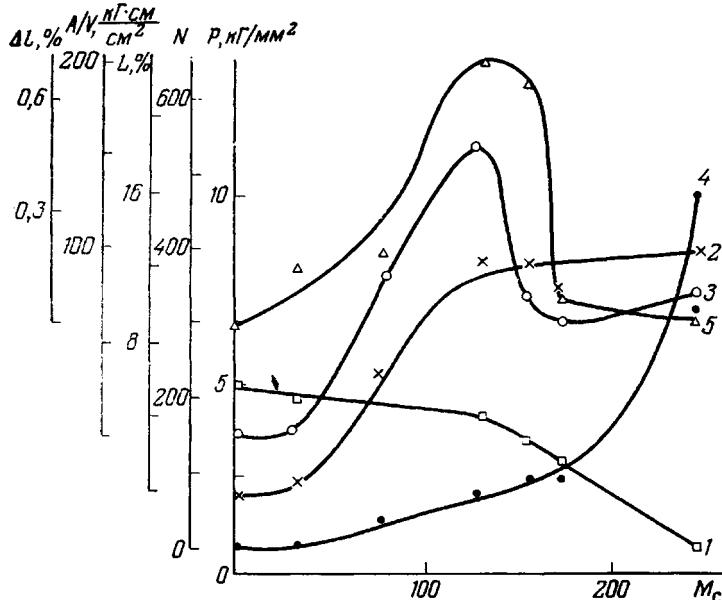


Рис. 2. Зависимость предела прочности при растяжении (1), относительного удлинения при разрыве (2), удельной ударной вязкости (3), числа двойных изгибов (4) и усадки пленок (5) от молекулярной массы спирта, вводимого в раствор

связано, возможно, с увеличением рыхлости упаковки этих элементов друг относительно друга за счет увеличения длины углеводородного радикала спирта или с гетерофазностью системы, возникающей при испарении метиленхлорида в процессе пленкообразования. Непрерывный рост числа двойных изгибов с увеличением M_c , характеризующих сопротивление материала утомлению, вероятно, обусловлен ослаблением межмолекулярного взаимодействия, снижающим внутреннее трение в пленке, благодаря чему повышается ее усталостная прочность.

ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ

Поступила в редакцию
27 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

- Н. П. Закурдаева, С. А. Миняйло, Высокомолекл. соед., A17, 1574, 1975.
- И. Ф. Каймин, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
- Е. С. Хорошая, Г. И. Коврига, В. И. Алексеенко, Пласт. массы, 1961, № 10, 60.
- ГОСТ 11477-65, Кинопленка, Метод определения термостатной усадки.
- Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 110, 805, 1956.