

7. Н. С. Бондарева, Диссертация, 1971.
8. Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Реакции и методы исследования органических соединений, книга 19, «Химия», 1964, стр. 307.
9. А. Е. Арбузов, Ф. Г. Валикова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 804.
10. Препаративная органическая химия, под ред. В. В. Шпанова и В. С. Володиной, Госхимиздат, 1959, стр. 429.
11. M. Tsuda, пат. США 3329664, 1971.
12. А. А. Бучаченко, Е. И. Сдобнов, С. Р. Рафиков, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1118.

УДК 541.64 : 547.458.81 : 536.6 : 539.3

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРИАЦЕТАЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК В КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ОБЛАСТИ НЕСОВМЕСТИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ

В. Г. Тимофеева, Л. М. Марченко, П. В. Козлов

Известно [1, 2], что пластификация полимеров приводит обычно к уменьшению модуля упругости и прочностных характеристик полимерного материала и увеличению его эластичности. Одновременно с этим пластификация смещает температуры переходов полимера из одного физического состояния в другое в сторону более низких температур.

Открытие структурной (межпачечной) пластификации [3] определило необходимость изучения физико-механических свойств полимеров, пластифицированных по этому типу пластификации, т. е. при введении в полимер ограниченно совмещающихся или вовсе не совмещающихся с ним пластификаторов.

Однако таким исследованиям уделено недостаточно внимания для всех трех физических состояний полимера. Наиболее изучено влияние структурной пластификации на изменение температур переходов жесткоцепных полимеров [4]. Исследовано влияние структурной пластификации на реологические свойства расплавов полимеров [5, 6] и на повышение износостойчивости резин [7]. Обзор работ в области структурной пластификации с некоторыми выводами по этому типу модификации свойств полимеров приведен в работе [8].

Цель данного исследования — сравнительное изучение механических свойств пластифицированных с помощью молекулярной и структурной пластификации [9] триацетатцеллюлозных (ТАЦ) пленок для выявления особенностей их механических свойств в концентрационных областях несовместимости компонентов системы.

ТАЦ-пленки формировали из раствора ТАЦ в смеси метиленхлорида и метанола (9 : 1 по объему) с добавками пластификаторов 0,05—40% от веса ТАЦ. В качестве пластификаторов были использованы: 1-нитро-2-метил-2-пропанол-(НМП), трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), трифенилфосфат (ТФФ) и бутилстеарат (БС). ТАЦ содержал 60,5% связанный уксусной кислоты.

Механические свойства пленок определяли на динамометре типа Шоппер, на фальцере и маятниковом копре. Термомеханические характеристики получали с помощью весов Каргина при нагрузке 160 г/мм² в широком интервале температур. Для этого прессовали таблетки диаметром 10 мм и высотой 3 мм под давлением 50 кГ/см² и при температуре, близкой к температуре стеклования T_c образца.

На рис. 1 представлена зависимость T_c триацетата целлюлозы от концентрации пластификатора. Если принять, как это было показано одним из нас [10], что нарушение прямолинейности в зависимости T_c от

концентрации пластификатора определяет начало несовместимости компонентов, то использованные нами пластификаторы можно классифицировать так, как это изложено в таблице.

Из рис. 1 и таблицы следует, что во всех исследованных концентрациях НМП совмещается с ТАЦ, ТХЭФ и ТФФ совмещаются с ТАЦ лишь до 10 и 12% от веса ТАЦ соответственно, после чего совместимость теряется и, наконец, БС совмещается с ТАЦ лишь в концентрации до 0,05% от веса полимера, т. е. практически не совмещается.

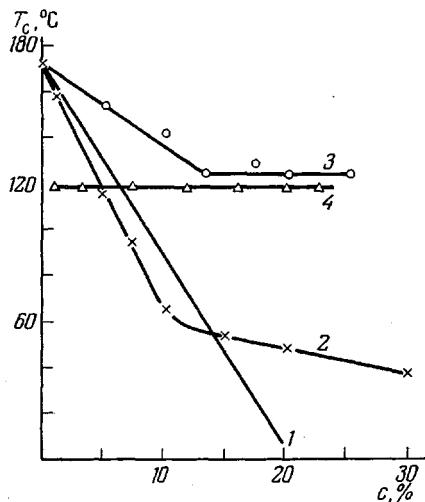


Рис. 1. Зависимость T_c триацетатцеллюлозы от концентрации пластификатора (% от веса ТАЦ): кривые 1, 2 и 4 взяты из работы [11]. Здесь и на рис. 2, 3: 1 — НМП; 2 — ТХЭФ, 3 — ТФФ, 4 — БС

Рис. 2. Зависимость изменения прочности $\Delta\sigma$ (а) и разрывного удлинения Δl (б) ТАЦ-пленок при разрыве от концентрации пластификаторов (% от веса ТАЦ)

Рис. 1

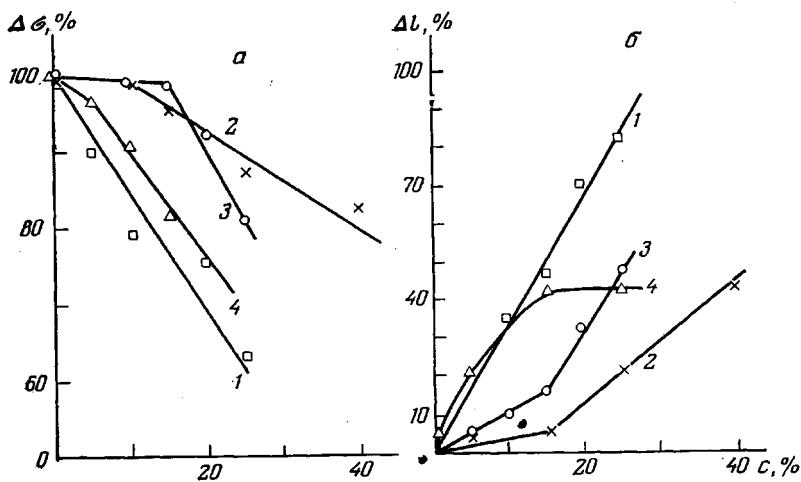


Рис. 2

На рис. 2 приведены экспериментальные данные о зависимости прочности ТАЦ-пленок при разрыве и разрывного удлинения от содержания пластификаторов. Достаточно резкий излом кривых $\Delta\sigma$ (c) и Δl (c) соответствует переходу от совместимости к несовместимости компонентов пленок.

Наиболее резко изменяются механические свойства ТАЦ-пленок при пластификации ограниченно совмещающимися с ТАЦ-пластификаторами. Такими механическими свойствами являются число двойных изгибов и ударная прочность. Как видно из рис. 3, обе указанные характеристики претерпевают существенное изменение при переходе от гомогенных систем (ТАЦ-пластификатор) к гетерогенным. Кривая концентрационной за-

Характеристика пластификаторов по их совместимости с ТАЦ

Наименование пластификатора	Предел совместимости, % к ТАЦ	Тип пластификатора по его совместимости с ТАЦ
1-Нитро-2-метил-2-пропанол	∞	Совмещающийся
Трихлорэтилфосфат	10	Ограниченно совмещающийся
Трифенилфосфат	12	То же
Бутилстеарат	0,05	Несовмещающийся

вности числа двойных изгибов и ударной прочности после перехода предела совместимости для ограниченно совмещающихся пластификаторов (ТХЭФ и ТФФ) приближается к наклону кривой концентрационной зависимости указанных механических характеристик ТАЦ-пленок, пластифицированных несовмещающимися с ТАЦ пластификатором — БС.

В свое время Розенталь показал [12], что ТАЦ-пленки, пластифицированные ограниченно совмещающимися с ТАЦ пластификаторами (сложные эфиры одноатомных спиртов с алифатическими кислотами), существенно увеличивают число двойных изгибов и ударную прочность по сравнению с таковыми, содержащими хорошо совместимые с ТАЦ пластификаторы. Розенталь объяснял этот эффект пластификации тем, что ТАЦ-пленки с ограниченно совмещающимися пластификаторами обладают меньшей плотностью упаковки вторичных структурных образо-

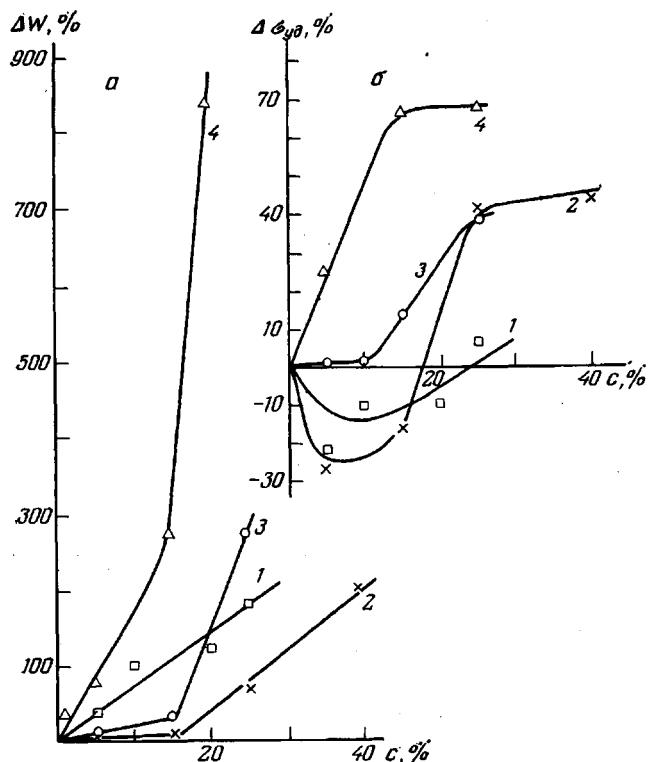


Рис. 3. Зависимость изменения числа двойных изгибов ΔW (а) и ударной прочности $\Delta\sigma_{уд}$ (б) ТАЦ-пленок от концентрации пластификаторов (% от веса ТАЦ)

ваний, которые проявляют при ударных механических воздействиях гуковскую упругость пачек, расположенных в более рыхлой системе.

Нам представляется, что обнаруженный Розенталем и нами своеобразный эффект пластификации ТАЦ-пленок ограниченно совместимыми и несовместимыми с полимером пластификаторами обязан возникновению в пленке отдельной фазы из пластификатора, т. е. переходом однофазной пленки в гетерофазную систему, обладающую, как это хорошо известно [13] для изделий из других полимеров, высоким сопротивлением ударным воздействиям и повышенной устойчивостью к многократным двойным изгибам. Подтверждение этому мы видим в работе [14], в которой даны электронно-микроскопические фотографии гетерофазных систем из ТАЦ — БС.

ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ

Поступила в редакцию
30 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Тиниус, Пластификаторы, «Химия», 1964.
2. П. В. Козлов, А. В. Ефимов, Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 627.
3. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьев, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
4. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 148, 886, 1963.
5. М. А. Натов, Е. Джагарова, Высокомолек. соед., 8, 1846, 1966.
6. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 183, 587, 1968.
7. Е. В. Резцова, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, П. Ф. Баденков, Докл. АН СССР, 187, 1343, 1969.
8. Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., A13, 266, 1971.
9. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
10. П. В. Козлов, Программа 16-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Рига, 1966, стр. 64.
11. В. Г. Тимофеева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 167.
12. Л. В. Розенталь, Высокомолек. соед., 3, 1406, 1961.
13. Многокомпонентные полимерные системы, пер. с англ. под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974.
14. А. Г. Зацепин, Н. И. Наимарк, А. И. Демина, Высокомолек. соед., A18, 561, 1976.