

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ХРУПКОСТИ ЭФИРОЦЕЛЛЮЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*А. Г. Зацепин, Н. Н. Жегалова, Б. В. Васильев,
Н. И. Наймарк*

Связь температуры хрупкости T_{xp} с химическим строением полимера, надмолекулярной организацией и plasticификацией полимерных материалов изучена далеко не достаточно [1—4]. В частности, имеется мало сведений по этому вопросу для эфироцеллюзных материалов, хотя теоретическая и практическая значимость проблемы не вызывает сомнений.

Ниже излагаются результаты систематического изучения влияния plasticификации на T_{xp} пленок из эфироцеллюзных материалов.

Объектами исследования служили пленки из ацетатов целлюлозы (АЦ) с содержанием связанный уксусной кислоты 54% и степенью полимеризации (СП), равной 380, триацетата (ТАЦ) и ацетобутират целлюлозы (АБЦ) с содержанием связанный масляной кислоты 41% и OH-групп ~1%. СП у двух последних полимеров составляла 300. Пленки получали из смеси метиленхлорид — этанол (9 : 1) при 25°.

В качестве plasticifikatorov использовали диметил- и диэтилфталат (ДМФ и ДЭФ), бутилстеарат (БС) и дигидролесбацинат (ДБС).

Механические характеристики определяли на разрывной машине типа ZM-20, снабженной термокамерой, при скорости растяжения 24 мм/мин. За T_{xp} принимали температуру, при которой на диаграмме нагрузка — удлинение исчезал низкомодуль-

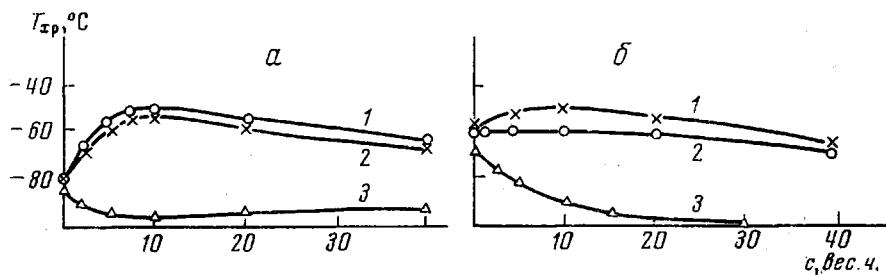


Рис. 1. Зависимость T_{xp} от содержания plasticifikatora для систем:
а — АЦ — ДЭФ (1), АЦ — ДМФ (2), АЦ — БС (3); б — ТАЦ — ДЭФ (1), ТАЦ — БС (2), АБЦ — ДБС (3)

ный участок [1]. При исследовании использовали образцы размером 0,07×2×30 мм. Рентгеноструктурный анализ пленок проводили по методике, описанной в [5].

Ранее нами было показано [6], что T_{xp} эфироцеллюзных пленок зависит от СП полимера, природы растворителя и условий формования и что при оптимальных для данного полимера условиях может быть достигнуто некоторое минимальное значение T_{xp} . Для достаточно высокомолекулярных ацетатов (СП-500) и ацетобутиратов целлюлозы (СП-350) минимальное значение T_{xp} достигает -100° . Пленки, исследованные в данной работе, формировали в условиях, которые обеспечивали достижение минимально возможных значений T_{xp} .

Зависимость T_{xp} пленок из АЦ от содержания хорошо совмещающихся с ним plasticifikatorов ДМФ и ДЭФ, а также плохо совмещающегося с АЦ бутилстеарата представлена на рис. 1, а. При небольших количествах (до 10 вес. ч.) ДМФ или ДЭФ наблюдается резкое возрастание T_{xp} . При дальнейшем увеличении содержания plasticifikatorов T_{xp} понижается. При введении в АЦ бутилстеарата T_{xp} сначала несколько снижается, а при дальнейшем увеличении содержание plasticifikatorа остается практически неизменной. В работе [7] нами было показано, что при введении в АЦ ма-

лых (до 10 вес. ч) количеств ДМФ и ДЭФ имеет место возрастание динамического модуля в области стеклообразного состояния полимера и уменьшение механических потерь в области β -релаксации (температурной области, где наблюдается интенсивное поглощение энергии, связанное с колебаниями боковых групп полимерной цепи).

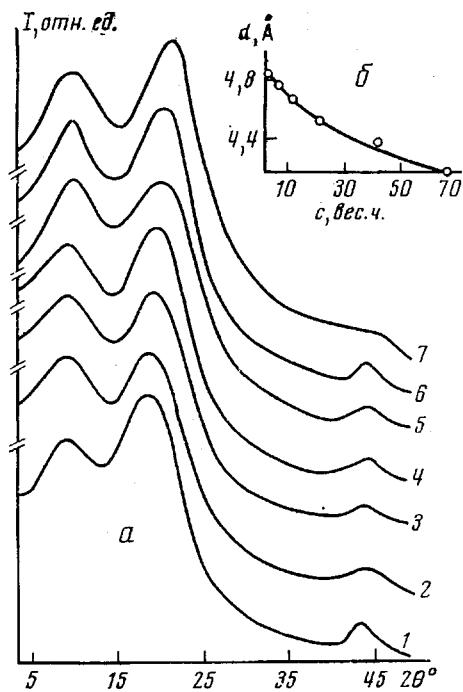


Рис. 2. Дирактограммы АЦ: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 20, 6 — 40, 7 — 65 вес. ч. (а) и изменение среднего «межплоскостного» расстояния (б) от содержания ДЭФ

Такое «антипластифицирующее» воздействие ДМФ и ДЭФ на АЦ было объяснено тем, что этот полимер в присутствии небольших количеств пластификатора при переходе в твердую фазу упаковывается более плотно по сравнению с непластифицированным. Прямое доказательство этого предположения дает рентгеноструктурный анализ. Как видно из рис. 2, а, максимум интенсивности рефлекса, характеризующего среднее межмолекулярное расстояние в боковом направлении, у исходного АЦ расположен при угле дифракции $2\theta = 18^{\circ}$. Введение пластификатора приводит к сдвигу максимума интенсивности в сторону больших углов, что соответствует уменьшению межмолекулярного расстояния. На рис. 2, б показана зависимость изменения среднего «межплоскостного» расстояния d , рассчитанного по положению максимума, от содержания пластификатора. Видно, что «межплоскостное» расстояние уменьшается при увеличении содержания пластификатора. Однако увеличение плотности упаковки макромолекул происходит более интенсивно при малом содержании пластификатора. В области содержаний пластификатора ДМФ или ДЭФ выше 10 вес. ч. динамический модуль уменьшается, а механические потери растут. Здесь преобладает эффект разбавления полимера низкомолекулярным веществом. Таким образом, изменение комплекса вязкоупругих характеристик АЦ, пластифицированного различным количеством ДМФ и ДЭФ, является результатом противоположного воздействия двух факторов: при введении малых количеств пластификатора преобладает эффект уплотнения упаковки макромолекул, при введении больших количеств — эффект разбавления полимера низкомолекулярным веществом.

Представляется естественным, что аналогичным образом с содержанием пластификатора должна быть связана и T_{xp} . Поскольку T_{xp} по определению есть температура, при которой пересекаются температурные зависимости разрушающего напряжения и предела вынужденной высокоэластичности [1], были проанализированы эти характеристики пленок (рис. 3). В области отрицательных температур при содержании ДЭФ в пленке из АЦ до 10 вес. ч. разрушающее напряжение слабо возрастает, а при больших содержаниях пластификатора — существенно уменьшается. Величина же предела вынужденной высокоэластичности при содержании ДЭФ в пленке 5—10 вес. ч. проходит через довольно значительный максимум. Таким образом, повышение T_{xp} пленки из АЦ при введении небольших количеств (до 10 вес. ч.) ДЭФ (рис. 1, а) обусловлено тем, что вследствие уплотнения полимера предел вынужденной высокоэластичности возрастает более интенсивно, чем разрушающее напряжение.

Представляется естественным, что аналогичным образом с содержанием пластификатора должна быть связана и T_{xp} . Поскольку T_{xp} по определению есть температура, при которой пересекаются температурные зависимости разрушающего напряжения и предела вынужденной высокоэластичности [1], были проанализированы эти характеристики пленок (рис. 3). В области отрицательных температур при содержании ДЭФ в пленке из АЦ до 10 вес. ч. разрушающее напряжение слабо возрастает, а при больших содержаниях пластификатора — существенно уменьшается. Величина же предела вынужденной высокоэластичности при содержании ДЭФ в пленке 5—10 вес. ч. проходит через довольно значительный максимум. Таким образом, повышение T_{xp} пленки из АЦ при введении небольших количеств (до 10 вес. ч.) ДЭФ (рис. 1, а) обусловлено тем, что вследствие уплотнения полимера предел вынужденной высокоэластичности возрастает более интенсивно, чем разрушающее напряжение.

Экстремальный характер зависимости T_{xp} от содержания пластификатора наблюдается также в системе ТАЦ — ДЭФ (рис. 1, б). В этом случае при малых содержаниях пластификатора также обнаруживается уплотнение структуры по эффекту «антипластификации».

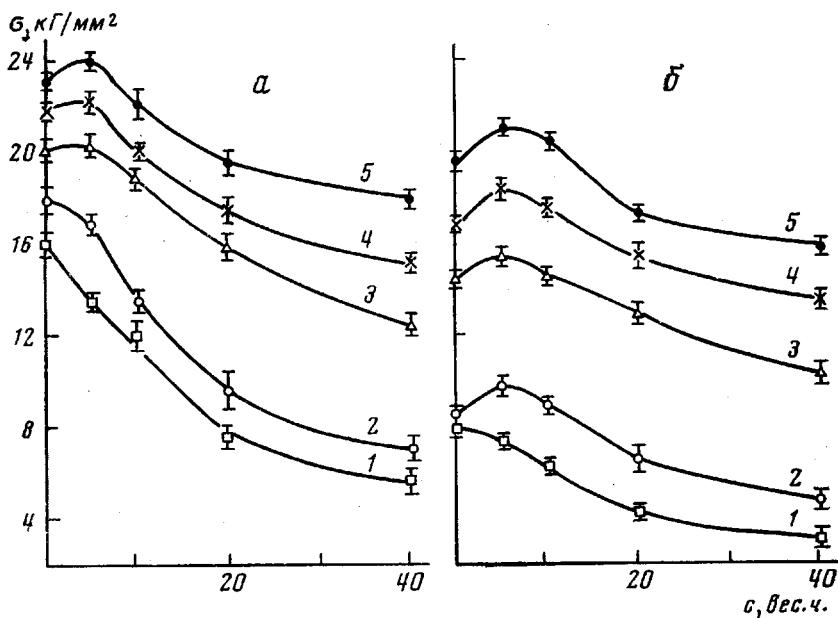


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения (а) и предела вынужденной высокоэластичности (б) от содержания ДЭФ при -40 (1), -20 (2), 0 (3), 50 (4), 100° (5)

Обратимся к системе ТАЦ — БС, в которой БС является «структурным» пластификатором. Ранее [7] было показано, что для этой системы вязкоупругие характеристики связаны с содержанием пластификатора монотонной зависимостью, т. е. уплотнение структуры и эффекта «антипластификации» в этом случае не наблюдается. Поэтому и T_{xp} , как следует из рис. 1, б, с увеличением содержания БС сначала сохраняет неизменное значение, а затем несколько снижается.

Рассмотрим систему АБЦ — ДБС, где ДБС является «молекулярным» пластификатором. Для этой системы T_{xp} с введением пластификатора монотонно понижается (рис. 1, б). Ни рентгенографические исследования, ни измерения вязкоупругих характеристик не обнаруживают эффекта уплотнения структуры при введении малых количеств ДБС.

Таким образом, если введение пластификатора, не влечет за собой уплотнения структуры, которое может быть установлено по наличию эффекта «антипластификации» или рентгенографически, температура хрупкости остается постоянной или понижается вследствие «разбавления» полимера низкомолекулярным веществом. Если же введение небольших количеств пластификатора приводит к уплотнению структуры, значение температуры хрупкости как функции содержания пластификатора проходит через максимум, что является следствием действия двух факторов: при небольших содержаниях пластификатора преобладает эффект уплотнения упаковки макромолекул, а при больших — эффект разбавления полимера низкомолекулярным веществом.

В заключение заметим, что наблюдаемое для упругих полимеров со-
впадение $T_{\alpha p}$ и температуры максимума β -релаксации [8] для исследо-
ванных нами систем не имеет места.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
1 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
2. R. F. Boyer, R. S. Spenger, J. Appl. Phys., 46, 594, 1945.
3. I. I. Russell, Industr. and Engng Chem., 32, 509, 1940.
4. M. Matsuo, A. Ueda, J. Kondo, Polymer Engng Sci., 10, 253, 1970.
5. Ю. И. Юркин, Р. А. Гоммен, Б. В. Васильев, М. В. Шоштаева, Высокомолек. соед., A17, 901, 1975.
6. А. Г. Зацепин, Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Сб. Химия и технология эфиров целлюлозы, Владимир, 1974, стр. 41.
7. А. Г. Зацепин, Н. И. Наймарк, А. И. Демина, Высокомолек. соед., A18, 561, 1976.
8. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Механика полимеров, 1971, 24.

УДК 541(64+14)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТОПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИФЕНИЛЕНА

А. В. Олейник, Л. Н. Каракина, В. А. Сергеев,
Ю. А. Черномордик

Обладая высокой термической и химической стойкостью, полифенилены способны терять растворимость под действием УФ-облучения и поэтому являются удобным объектом для выяснения физико-химических особенностей процесса спшивания, что важно для понимания вопросов старения и стабилизации полимеров.

В настоящей работе исследовали растворимые в органических растворителях полифенилены, полученные сополициклотримеризацией *n*-диэтинилбензола с фенилацетиленом [1] в присутствии катализатора Циглера при комнатной температуре в смеси гептан — толуол. Молекулярный вес полифениленов 1500. Соотношения *n*-диэтинилбензола к фенилацетилену 1 : 1,5 (ПФ-1); 1 : 1,75 (ПФ-2); 1 : 4 (ПФ-3) и 1 : 6 (ПФ-4).

Методика исследования состояла в следующем. На оптический кварц наносили из толуольного раствора пленку полифенилена методом центрифугирования. После сушики при 80° в течение 30 мин. ее толщина d равнялась 0,3 мкм. Облучение пленки проводили полным спектром ртутной лампы СВД-120А со стороны кварца. Изменение интенсивности I осуществляли изменением расстояния от источника до пленки. Интенсивность света от 1400 до 50 000 люкс определяли с помощью люксметра Ю-16. После облучения не структурированный полифенилен вымывали толуолом. Толщину оставшейся пленки характеризовала величину спшивки полифенилена. Толщину пленки определяли на микроинтерферометре МИИ-11. ИК-спектры пленок полифенилена снимали на спектрофотометре ИКС-14А, УФ-спектры — на спектрофотометре СФ-16.

Полифенилен теряет свою растворимость при облучении его УФ-светом с длинами волн 220—360 нм (область поглощения полифенилена и пропускания оптического кварца). Величина поглощения УФ-света определяется толщиной пленки полифенилена и не зависит от содержания в ней этинильных групп. Пленка толщиной 0,3 мкм поглощает 97—99% падающего света в указанной области спектра.

Значительный фон поглощения в ИК-области спектра пленки полифенилена, появляющийся при облучении ее УФ-светом, свидетельствует о