

УДК 541.64:547.458.82:539.3

**О САМОПРОИЗВОЛЬНОМ УДЛИНЕНИИ  
АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛАСТМАСС**

**Фридман О. А., Наймарк Н. И., Малинин Л. Н.,  
Владимиров Ю. Н.**

Обнаружено явление самопроизвольного удлинения перерабатываемых через расплав пластифицированных ацетатов целлюлозы. Увеличение длины образцов при прогревании выше температуры стеклования наблюдалось только для аморфных как некристаллизующихся, так и кристаллизующихся систем. В последнем случае в зависимости от режима термообработки образец может быть закристаллизован двумя способами: с уменьшением или с увеличением длины образца в направлении оси ориентации макромолекул. Влияние степени замещения ацетата целлюлозы, типа пластификатора, режимов переработки и термообработки рассмотрено с позиций наложения и конкуренции процессов самоупорядочения и усадки.

На молекулярном уровне необратимое изменение размеров полимерного тела проявляется как изменение конформационного набора макромолекул и их относительного расположения, т. е. изменение степени ориентации и степени кристалличности. Макроскопически в зависимости от температуры испытания и предыстории образца можно наблюдать разнообразные изменения формы, связанные как с уменьшением, так и увеличением линейных размеров. Хорошо известны процессы усадки, т. е. уменьшения линейных размеров образца материалов, происходящие вследствие уменьшения степени ориентации и (или) степени кристалличности. В ряде работ показано, что слабоориентированные волокна и пленки из ацетатов целлюлозы и некоторых других полимеров с ограниченной гибкостью цепей самопроизвольно удлиняются при набухании [1–3] или прогревании выше температуры стеклования [4–6]. Считают, что процессами, вызывающими удлинение волокон и пленок, являются процессы самоупорядочения полимера, сопровождающиеся увеличением степени ориентации макромолекул [6].

Нами обнаружено, что не только сформованные через раствор непластифицированные материалы, но и полученные через расплав образцы пластифицированных ацетатов целлюлозы могут самопроизвольно удлиняться при прогревании. В настоящей работе рассмотрено влияние степени замещения ацетата целлюлозы (АЦ), типа пластификатора и режима переработки на характер изменения размеров образцов при прогревании.

Объектами исследования служили вторичные АЦ со степенью замещения ~300. В качестве пластификаторов использовали диметилфталат и гидроксилсодержащий олигоэфир на основе адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола (содержание OH-групп 6,8%, кислотное число 0,8 мг КОН/г, М=500). Пластификатор вводили в количестве 40% от веса АЦ. Кроме того, композиции содержали в качестве стабилизатора 1% эпоксидной смолы марки ЭД-20. Методики получения пластмасс, реологических, термомеханических и рентгенографических исследований описаны в работах [4, 7]. Степени ориентации оценивали методом двойного лучепреломления с помощью поляризационного микроскопа МИН-8. Зависимости относительного изменения длины образцов от температуры прогревания снимали на образцах в виде брусков 8,0×1,0×0,4 см, изготовленных на шнековой литьевой машине с подачей потока расплава вдоль оси бруска. Бруски выдерживали в термошкафе при фиксированной с точностью  $\pm 1^\circ$  температуре в течение 60 мин, а затем не менее 4 ч при комнатной температуре. Длину брусков измеряли с точностью  $\pm 0,01$  см. Максимальную величину самопроизвольного удлинения реализовывали через 3–5 мин после помещения образца в термошкаф. Продолжительность прогревания (60 мин) была выбрана с учетом того, что усадка развивается в течение более длительного времени.

Для каждой рецептуры температуру литья варьировали в максимально возмож-

ном интервале, ограничиваемом снизу температурой текучести, а сверху – температурой интенсивной деструкции полимера. При этом следует отметить, что по мере повышения степени замещения АЦ температурный диапазон переработки сужается и сдвигается в область более высоких температур. Это обусловлено тем, что у сравнительно низкозамещенного некристаллизующегося АЦ температуры стеклования и текучести близки между собой. Из-за высокой жесткости цепи АЦ область высокоэластического состояния мала. С повышением степени замещения  $T_c$  полимера понижается, но выше ее возникает область кристаллизации полимера [8–10]. Поэтому повышение степени замещения АЦ вызывает необходимость подъема температуры переработки с целью обеспечения плавления кристаллической фазы. В таблице приведены данные по температурам стеклования использованных в работе пластифицированных систем.

Температуры стеклования пластифицированных ацетатов целлюлозы

Степень замещения АЦ	$T_c$ для систем, пластифицированных	
	диметилфталатом	олигоэфиром
2,33	98	100
2,50	89	96
2,67	87	91
2,74	85	—
2,97	80	—

*Примечание.* Смеси на основе АЦ со степенью замещения 2,74 и 2,97 и олигоэфира технологически несовместимы.

В то же время повышение степени замещения АЦ приводит к росту энергии активации вязкого течения: 125 кДж/моль для степени замещения 2,33 и 240 кДж/моль для степени замещения 2,67 (данные приведены для систем АЦ–диметилфталат). Поэтому вязкость расплавов высокозамещенных АЦ при повышенных температурах ниже, чем для аналогичных композиций на основе низкозамещенного эфира. Это в свою очередь приводит к уменьшению интенсивности механодеструкции и возрастанию эффективности стабилизации [11]. Однако повышение температуры начала интенсивной деструкции полимера не компенсирует более значительное повышение нижней температурной границы переработки. В связи с этим температурный диапазон переработки пластмасс на основе триацетата целлюлозы (степень замещения 2,97) не превышает 10°.

Характер изменения длины литьевых образцов при прогревании для систем АЦ–диметилфталат зависит от степени замещения полимера. Если при степени замещения 2,33 (рис. 1, а) вне зависимости от температуры переработки наблюдается уменьшение длины прогреваемых образцов, то при степени замещения 2,50 (рис. 1, б) изменения размеров незначительны, а при степени замещения 2,67 (рис. 1, в) образцы самопроизвольно удлиняются при температурах, на 10–60° превышающих  $T_c$ . При степени замещения близкой к предельной (2,97) вновь наблюдается незначительная усадка. Таким образом, сравнительно небольшие изменения химического строения полимера вызывают существенные изменения характера поведения образцов при прогревании.

Как и появление максимума на кривых температурной зависимости деформации высокозамещенных образцов, влияние степени замещения АЦ следует рассматривать с позиций наложения двух конкурирующих процессов – самоупорядочения и усадки [6]. Наблюдения в поляризованном свете показывают, что повышение степени замещения в общем случае вызывает соответствующее уменьшение степени ориентации макромолекул. Уменьшение степени ориентации в свою очередь обусловлено тем, что, как уже отмечалось, с ростом степени замещения увеличивается температура текучести и одновременно понижается температура стеклования полимера. Вследствие этого увеличивается температурный интервал, в котором идут релаксационные процессы при охлаждении образца. Кроме того, с ростом степени замещения при одинаковой степени полимеризации понижается вязкость расплавов АЦ-пластмасс, что вместе с увеличением интервала  $T_g-T_c$  приводит к понижению степени ориентации макромолекул. Поэтому при низких степенях замещения вклад усадки определяет суммарную де-

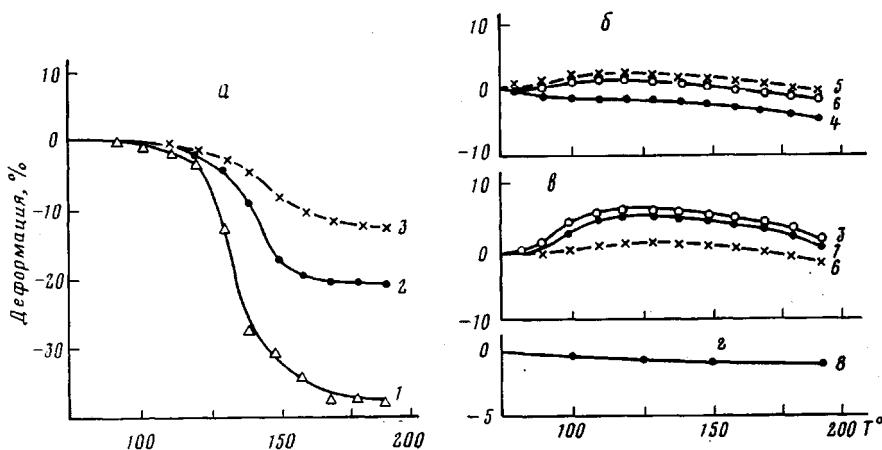


Рис. 1. Температурная зависимость деформации для систем АЦ – диметилфталат. Степень замещения 2,33 (а); 2,50 (б); 2,67 (с) и 2,97 (д). Температура литья, °С: 1 – 180, 2 – 200, 3 – 230, 4 – 210, 5 – 240, 6 – 250, 7 – 220, 8 – 275

формацию образца. При повышении степени замещения процессы самоупорядочения и усадки становятся сравнимыми между собой, что обеспечивает высокую размерную стабильность изделий. Наконец, при степени замещения 2,67 деформация в процессе прогревания становится положительной, а степень ориентации увеличивается.

Самопроизвольное удлинение реализуется только для аморфных образцов. Если же образец способен кристаллизоваться, то удлинение предшествует кристаллизации. Это подтверждается, в частности, рентгенографическими данными (рис. 2). Исходный образец на основе АЦ со степенью замещения 2,74, пластифицированный диметилфталатом (кривая 1), а также образцы, прогретые при 110° (кривая 2) или 140° (кривая 3), являются аморфными. И лишь прогревание при 190° приводит к кристаллизации. Однако эти образцы в процессе прогревания при 110° или 140° удлиняются, тогда как при 190°, напротив, уменьшают свои размеры (рис. 3, кривая 2'). Интересно, что в зависимости от последовательности прогревания можно получить образцы, которые закристаллизовались предварительно удлинившись или без удлинения. В первом случае образцы прогревали сначала при 140°, а затем при 190°, во втором – сразу при 190°. Образцы пластмасс на основе триацетата целлюлозы (степень замещения 2,97) частично кристаллизуются уже в процессе литья под давлением (рис. 2, дифрактограмма 5) и поэтому при последующем прогревании незначительно усаживаются, очевидно, в связи с дополнительной кристаллизацией (рис. 1, г).

При использовании низкомолекулярных пластификаторов изменение температуры литья больше сказывается на деформируемости низкозамещенных образцов АЦ, для которых величина усадки уменьшается с повышением температуры литья (рис. 1, а). Влияние температуры литья на деформируемость высокозамещенных образцов носит более сложный характер (рис. 1, б). При повышении температуры величина удлинения растет, так как процессы самоупорядочения в меньшей степени компенсируются усадкой. Однако при очень высокой температуре литья (250°), когда ориентация макромолекул минимальна, длина образцов из-за размытости направления предпочтительной ориентации мало изменяется в процессе последующего прогревания. В конечном счете именно величиной предварительной ориентации, а не различиями в степени замещения определяется поведение АЦ-пластмасс при прогревании. Это подтверждается, в частности, тем, что величина максимальной деформации удлиняющихся образцов (в отличие от усаживающихся) зависит от их предыстории. Кривые 1' и 2' на рис. 3, снятые по данным прогревания при каждой температуре вновь взятых образцов, лежат значительно выше, чем соответствующие им кривые 1 и 2, но полученные путем последовательного прогрева-

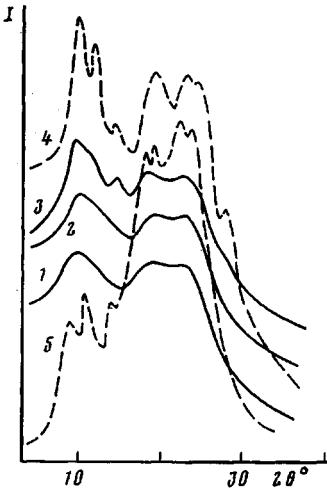


Рис. 2

Рис. 2. Дифрактограммы пластмасс на основе АЦ, пластифицированных диметилфталатом. Степень замещения АЦ 2,74 (1-4) и 2,97 (5); непрогретые образцы (1, 5), прогретый при 110° (2), 140° (3) и 190° (4)

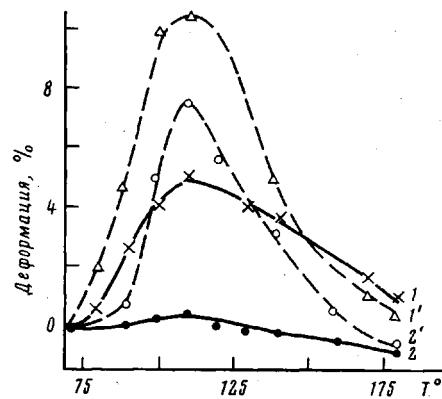
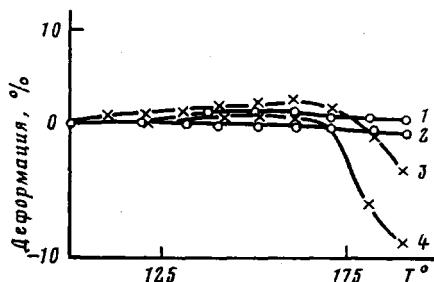


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость деформации систем АЦ – диметилфталат при различных режимах прогревания. Степень замещения АЦ 2,67 (1, 1') и 2,74 (2, 2'): 1, 2 – последовательное прогревание одних и тех же образцов; 1', 2' – прогревание при каждой температуре вновь взятых образцов

Рис. 4. Температурная зависимость деформации систем АЦ – олигоэфир. Степень замещения АЦ 2,67 (1, 2) и 2,33 (3, 4). Температура литья, °С: 1 – 250, 2 – 230, 3 – 240, 4 – 210



ния одних и тех же образцов. Это связано с тем, что в процессе последовательного прогрева выше  $T_c$  уменьшается степень ориентации. Следовательно, при подходе к области температур, оптимальных для перехода в упорядоченное состояние, направление предпочтительной ориентации становится менее четко выраженным или даже вовсе исчезает (рис. 3, кри-  
вая 2).

Замена хорошо совместимого пластификатора (диметилфталата) плохо совместимым (олигоэфирным) [12] сопровождается повышением размерной стабильности образцов (рис. 4). Следует отметить, что некристаллизующиеся образцы на основе АЦ со степенью замещения 2,33 и олигоэфира увеличивают свои размеры при прогревании.

Причины самопроизвольного удлинения слабоориентированных волокон и пленок из жесткоцепных непластифицированных полимеров подробно проанализированы в работах [3, 4, 6, 13]. Обнаруженное нами явление самопроизвольного удлинения полученных через расплав пластифицированных АЦ, по нашему мнению, имеет аналогичный механизм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Majury T. G., Wellard H. J. In: Simposia Internationale di Chimica Macromolecolare. Supplemento a La Ricerca Scientifica, Roma: 1955, 354.
2. Jeffries R., Wellard H. J. J. Text. Inst., 1956, v. 47, N 11, p. 549.
3. Бельникович Н. Г., Болотникова П. С., Крамаренко Л. Н., Наимарк Н. И., Хрипунов А. К., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 37.

4. Фоменко Б. А., Перепечкин Л. П., Васильев Б. В., Наймарк Н. И. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 9, с. 1971.
5. Калашник А. Т., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 455.
6. Папков С. П. Химич. волокна, 1977, № 3, с. 7.
7. Владимиров Ю. И., Малинин Л. Н., Акутин М. С. Пласт. массы, 1973, № 1, с. 24.
8. Далеева В. Н., Козлов П. В., Димов К. Д. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 8, с. 568.
9. Фоменко Б. А., Васильев Б. В., Наймарк Н. И. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 3, с. 189.
10. Панина Н. И., Панейкина Т. Л., Аверьянова В. М., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 14.
11. Виноградов С. В., Беляков В. К., Малинин Л. Н. Пласт. массы, 1977, № 9, с. 26.
12. Рабинович И. Б., Мочалов А. Н., Зарудаева С. С., Хлюстова Т. Б., Кузнецов Г. А., Малинин Л. Н., Фридман О. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 12, с. 888.
13. Френкель С. Я. Химич. волокна, 1977, № 3, с. 11.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
28.X.1980

### ON SPONTANEOUS ELONGATION OF CELLULOSE ACETATE PLASTICS

*Fridman O. A., Naimark N. I., Malinin L. N.,  
Vladimirov Yu. I.*

#### Summary

The phenomenon of spontaneous elongation of plasticized cellulose acetates in the course of their processing through the melt has been found. An increase of the length of samples under heating above the glass transition temperature was observed only for amorphous both crystallizable and non-crystallizable systems. For crystallizable systems the crystallization can proceed with decreasing or increasing of the length of the sample in the direction of the axis of macromolecules orientation depending on regime of thermal treatment. The effects of degree of substitution of cellulose acetate, of plasticizer type, of processing and thermal treatment regimes are discussed from the viewpoint of the superposition and competition of selfordering and shrinkage processes.