

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ СЛОИСТЫХ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

Шалыгин Г.Ф., Грибкова Н.Я., Козлов П.В.

В работе [1] было показано, что степень совместимости между полимерными слоями, составляющими слоистый композит, оказывает существенное влияние на его адгезионную прочность. В цитируемой работе степень совместимости между полимерами оценивали разницей их параметров растворимости. Из литературных данных известно [2], что параметр растворимости можно изменить введением в полимер низкомолекулярного вещества, имеющего отличный от полимера параметр растворимости. При этом параметр растворимости смеси полимера с низкомолекулярным веществом является аддитивной характеристикой состава. Представляло интерес проследить влияние изменения параметра растворимости одного из полимерных компонентов, составляющего слой композита, при введении в него низкомолекулярного вещества на адгезионную прочность слоистого композита.

Зависимость адгезионной прочности слоистых композитов от разницы параметров растворимости между полимерными компонентами

Полимеры и пластификаторы	Параметр растворимости, $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$	Разница параметров растворимости пластифицированных полимеров и ПВС, $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$	Адгезия полимеров к ПВС, МПа	Прочность пластифицированных полимеров, МПа
НЦ	48,2	18,4	10,8	57
НЦ + 10% ДБФ	47,5	19,1	9,1	51
НЦ + 30% ДБФ	46,1	20,5	7,3	41
НЦ + 50% ДБФ	44,8	21,8	5,9	34
ХПВХ	41,2	25,3	7,1	54
ХПВХ + 10% хлорированного дифенила (совола)	41,5	25,1	6,7	49
ХПВХ + 20% совола	41,7	24,9	6,1	37
ХПВХ + 30% совола	41,9	24,7	4,8	27
ПС	35,2	31,4	4,2	21
ПС + 10% совола	36,0	30,6	5,6	19
ПС + 30% совола	37,8	28,8	6,0	16
ПС + 50% совола	39,6	27,0	3,4	10

Исследовали слоистые композиты, полимерные компоненты которых обладают различной степенью совместимости друг с другом: нитрат целлюлозы (НЦ)+ПВС, хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ)+ПВС и ПС+ПВС. Для изменения степени совместимости между полимерными компонентами отдельных слоев композитов в НЦ, ХПВХ и ПС вводили хорошо совмещающиеся с ними пластификаторы. Наличие совместимости пластификаторов с полимерами устанавливали по линейному характеру изменения температуры стеклования от концентрации пластификатора в системе. Приготовление образцов и определение адгезионной прочности проводили в соответствии с работой [1]. Деформационные кривые пленок исходных полимеров определяли на динамометре типа «Инстрон» при относительной скорости деформации 4%/мин при комнатной температуре. Температуру стеклования пленок определяли термомеханическим методом [3] на весах Каргина при напряжении 0,2–1,0 МПа, скорости подъема температуры 3 град/мин, времени нагружения 10 с. Параметры растворимости полимеров, пластификаторов и их смесей заимствовали из лит. дан-

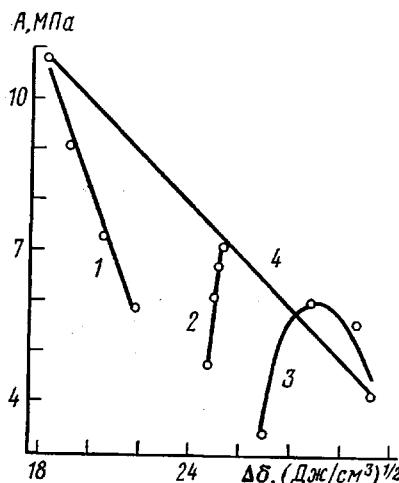


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности слоистых композитов от разницы параметров растворимости между полимерными компонентами для ПВС – НЦ с 0, 10, 30, 50% ДБФ (1), ПВС – ХПВХ с 0, 10, 20, 30% совола (2), ПВС – ПС с 0, 10, 30, 50% совола (3) и для композитов из непластифицированных полимеров из работы [1] (4)

Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности слоистых композитов, отнесенной к единице когезионной прочности пластифицированного полимерного компонента, от разницы параметров растворимости между полимерными компонентами для ПВС – НЦ с 0, 10, 30, 50% ДБФ (а), ПВС – ХПВХ с 0, 10, 20, 30% совола (б), ПВС – ПС с 0, 10, 30, 50% совола (в)

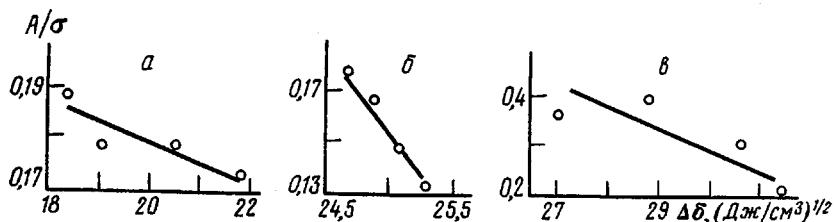


Рис. 2

ных [2, 4], или рассчитывали по групповым вкладам аналогично методу, описанному в работе [1].

В таблице приведены параметры растворимости полимеров, пластификаторов, пластифицированных полимеров, а также адгезионная прочность композитов и когезионная прочность компонентов. На рис. 1 показано изменение адгезионной прочности слоистых композитов при пластификации одного из слоев низкомолекулярными веществами, изменяющими величину разницы параметров растворимости полимеров и ПВС. Видно, что при введении дибутилфталата (ДБФ) в НЦ адгезионная прочность слоистого композита снижается с увеличением количества пластификатора в системе. Это следует из увеличения разницы (таблица) параметров растворимости слоев композита при повышении концентрации ДБФ в НЦ. Аналогичный эффект снижения адгезионной прочности наблюдали также при введении совола в ХПВХ, хотя степень совместимости между полимерными компонентами почти не изменяется, если судить о совместимости по разнице параметров растворимости. При введении совола в ПС адгезионная прочность слоистого композита сначала повышается, а затем при содержании совола выше 30% снижается, хотя монотонно уменьшается разница параметров растворимости во всем исследованном интервале концентраций. Таким образом, при введении в полимерный компонент низкомолекулярного вещества, ухудшающего или не изменяющего степень совместимости между полимерами, адгезионная прочность слоистого композита снижается; при введении в небольших количествах низкомолекулярного вещества, повышающего степень совместимости между полимерами, адгезионная прочность слоистого композита повышается, а при дальнейшем увеличении концентрации низкомолекулярного вещества снижается.

Одной из причин ослабления адгезионной прочности слоистого компози-

та может быть снижение когезионной прочности пластифицированного полимерного компонента при увеличении в нем доли пластификатора, вследствие чего может иметь место смешанный или даже когезионный характер разрушения адгезионного соединения. Для исключения влияния когезионной прочности на адгезионную прочность слоистого композита величину последней приводили к единице величины когезионной прочности свободных пластифицированных пленок. В этом случае, как видно из рис. 2, адгезионная прочность слоистого композита подчиняется закономерности, обнаруженной в работе [1] — наличию корреляции между адгезионной прочностью слоистого композита и разницей параметров растворимости слоев композита, т. е. степенью их совместимости.

Таким образом, для повышения адгезионной прочности слоистых композитов следует вводить в отдельные слои последних низкомолекулярные вещества, улучшающие степень взаимодействия между полимерными компонентами слоев, но количество этого низкомолекулярного вещества не должно вызывать существенное снижение когезионной прочности пластифицируемого полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шалыгин Г. Ф., Грибкова Н. Я., Козлов П. В. Механика композитных материалов, 1981, № 5, с. 771.
2. Van Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 318.
3. Каргин В. А., Соголова Т. И. Ж. физ. химии, 1949, т. 23, вып. 5, с. 530.
4. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 422.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
лакокрасочной промышленности

Поступила в редакцию
17.VII.1981

УДК 541.64:547.458.82

СОВМЕСТИМОСТЬ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ФТАЛАТНЫМИ ПЛАСТИФИКАТОРАМИ

*Наймарк Н. И., Кособуцкая А. А., Зацепин А. Г.,
Фридман О. А.*

В настоящее время установлено, что использование для эфироцеллюлозных пластмасс (этролов) ацетатов целлюлозы с повышенной степенью замещения позволяет существенно улучшить ряд эксплуатационных характеристик материала [1]. Создание новых композиций на основе ацетатов целлюлозы (АЦ) требует глубокого знания свойств системы полимер — пластификатор. Однако несмотря на то, что фталатные пластификаторы используются для создания пластмасс на основе АЦ уже длительное время [2], систематические данные о совместимости их с этими полимерами и о влиянии их на температуру стеклования T_c композиций в широком диапазоне степеней замещения АЦ отсутствуют. Этим и обусловлена постановка настоящей работы.

Исследовали гомогенные вторичные АЦ в диапазоне содержания связанный уксусной кислоты φ от 24,5 до 62,2%. Образцы для испытаний готовили в виде пленок на стеклянной подложке из 10%-ных растворов при комнатной температуре. В качестве растворителя в зависимости от степени замещения использовали воду, ДМФ, ацетон, смесь метиленхлорид — этиanol в объемном соотношении 9 : 1. Дозированные количества пластификатора вводили в пленку через общий растворитель. Перед испытаниями образцы сушили до постоянного веса, контролировали отсутствие растворителя и фазовое состояние полимера в пленках. Во всех пленках, включая пленки из кристаллизующегося полимера ($\varphi \geq 57\%$), полимер был в аморфном состоянии.

Совместимость системы полимер — пластификатор оценивали по снижению T_c , которую определяли из термомеханических кривых полимера, снятых на автоматической установке при постоянном растягивающем напряжении $\sigma = 0,4$ МПа и при скорости подъема температуры 2 град/мин. Данные для построения кинетических