

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

кривых сорбции АЦ-пленок получали путем контроля веса образца при выдерживании его в пластификаторе. Диапазон температур эксперимента — от 60 до 130°. Коэффициенты диффузии фталатных пластификаторов в АЦ рассчитывали по формуле, приведенной в работе [3].

Исследовали кинетику сорбции диметилфталата и диэтилфталата аморфными ацетатами целлюлозы в диапазоне значений $\varphi=53,4-62,2\%$. Из полученных данных видно, что в исследованном диапазоне значений φ диэтилфталат сорбируется ограниченно, а количество равновесно сорбированного диэтилфталата N практически не зависит от температуры, но сильно зависит от степени замещения АЦ (рис. 1).

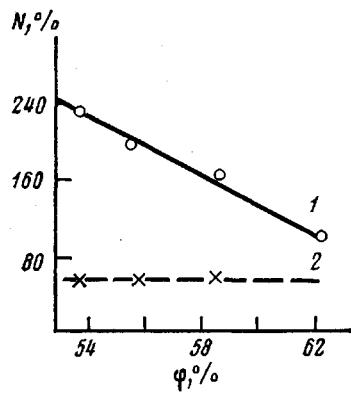


Рис. 1

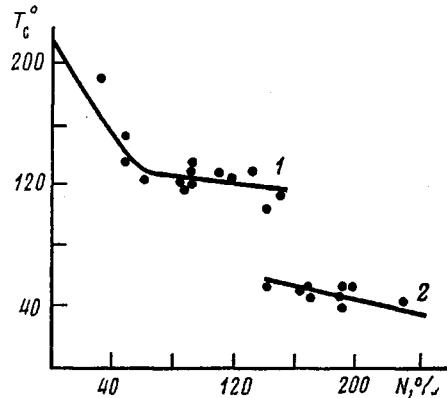


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины равновесной сорбции (1) и количества диэтилфталата, распределенного в полимере на молекулярном уровне (2), от содержания в нем связанный уксусной кислоты

Рис. 2. Зависимость температуры стеклования АЦ с $\varphi=53,4\%$ от количества сорбированного диэтилфталата для пластифицированного полимера (1) и фазы разбавленного раствора полимера (2)

Что касается системы АЦ — диметилфталат, то наряду с сорбцией пластификатора уже при комнатной температуре идет частичное растворение полимера в пластификаторе. Поэтому для названных АЦ построить кинетические кривые сорбции диметилфталата во всем диапазоне степеней замещения не представилось возможным. Такие данные были получены только для АЦ с $\varphi=62,2\%$. Как и в системе АЦ — диэтилфталат, сорбция диметилфталата в этом случае ограничена и не зависит от температуры.

Известно, что на различных стадиях поглощения полимером низкомолекулярного вещества механизм сорбции разный. При ограниченной совместности на начальной стадии имеет место совмещение полимера и низкомолекулярного вещества на молекулярном уровне, что, в частности, проявляется в снижении T_c пластифицированного полимера. Последующие стадии сорбции приводят к образованию двухфазной системы (пластифицированный полимер — разбавленный раствор полимера). Выделить эти две стадии сорбции можно по выражению зависимости T_c пластифицированного полимера от содержания сорбированной жидкости. Нами был получен ряд пленок АЦ с разным содержанием диэтилфталата, введенного путем сорбции из жидкой фазы. По термомеханическим кривым была получена зависимость T_c АЦ с $\varphi=53,4\%$ от содержания пластификатора (рис. 2). Видно, что из общего количества сорбированного диэтилфталата только $\sim 60\%$ по отношению к весу полимера сорбируется на молекулярном уровне с образованием фазы пластифицированного полимера. Избыточное количество пластификатора сорбируется в виде отдельной дисперсной фазы.

На рис. 1 штриховой линией показана зависимость количества диэтил-

фталата, сорбируемого ацетатами целлюлозы на молекулярном уровне, от степени замещения АЦ. В отличие от равновесной сорбции эта величина в исследованном диапазоне степеней замещения практически от ϕ не зависит. Количество избыточного пластификатора, сорбируемого полимером в виде отдельной фазы, очень сильно зависит от ϕ и с возрастанием степени замещения интенсивно снижается. Последний факт обусловлен, по-видимому, тем, что повышение степени регулярности полимера приводит к увеличению жесткости полимерной матрицы. Это препятствует ее объемному растяжению при набухании. Дополнительным фактором, увеличивающим жесткость полимерной матрицы высокозамещенных АЦ при набухании, может служить кристаллизация полимера. Так, если образец триацетата целлюлозы (АЦ с $\phi=62,2\%$) предварительно закристаллизовать, то

Коэффициенты диффузии диэтилфталата в АЦ

T°	D · 10⁹ (см²/с) при ϕ , %				T°	D · 10⁹ (см²/с) при ϕ , %			
	53,4	55,5	58,5	62,2		53,4	55,5	58,5	62,2
60	—	—	0,02	—	100	0,03	0,97	2,40	20,20
70	—	—	0,09	0,32	110	0,63	3,00	—	—
80	—	0,04	0,36	1,10	120	1,60	73,00	—	—
90	0,02	—	1,50	—	130	7,80	—	—	—

величина равновесной сорбции снижается. Действительно, кристаллический триацетат целлюлозы сорбирует диметилфталата примерно в 2 раза меньше, чем аморфный (величины равновесной сорбции соответственно равны 80 и 140%).

Характеристиками процесса сорбции являются, с одной стороны, величина равновесной сорбции, а с другой — коэффициент диффузии, характеризующий скорость сорбции пластификатора полимером. Коэффициенты диффузии диэтилфталата в аморфные АЦ при постоянной температуре с увеличением ϕ возрастают (таблица). Однако коэффициенты диффузии пластификатора в аморфную фазу закристаллизованного триацетата целлюлозы на два порядка ниже, чем в полностью аморфный полимер.

Из изложенного выше, в частности, следует, что совместимость фталатных пластификаторов с аморфными АЦ на молекулярном уровне с повышением степени замещения не уменьшается, а наблюдаемые на практике трудности с введением пластификаторов в АЦ высоких степеней замещения целиком объясняются кристаллизацией полимера.

Обратимся к данным по снижению T_c АЦ в зависимости от концентрации введенного пластификатора. Как и следовало ожидать, низший в гомологическом ряду фталатов диэтилфталат совмещается с АЦ наиболее эффективно: концентрация пластификатора, совмещающегося с полимером на молекулярном уровне, существенно превосходит 60% от веса полимера (рис. 3). Это следует из того, что снижение T_c полимера продолжается, когда концентрация диметилфталата в полимере превышает 60%. Дибутилфталат и диоктилфталат совмещаются с полимером на молекулярном уровне весьма ограниченно: количество пластификатора не превышает 20 и 5% от веса полимера соответственно. Эта величина, как и в случае диэтилфталата (рис. 1), не зависит от степени замещения АЦ.

Снижение T_c АЦ при использовании этих пластификаторов в области совместимости приблизительно пропорционально объемной доле пластификатора, т. е. подчиняется правилу Каргина — Малинского. Таким образом, в области совместимости все исследованные пластификаторы одинаково интенсивно снижают T_c полимера; различие между ними заключается в том, что степень их совместимости с полимером на молекулярном уровне очень сильно зависит от ММ пластификатора.

Эти закономерности справедливы для АЦ в области значений $\phi=53,4-62,2\%$ (степень замещения 2,3-2,9). Как известно, в этой области степеней замещения роль водородных связей в межмолекулярном взаимодействии АЦ еще невелика [4]. Доминирующая роль ван-дер-ваальсовых взаимодействий обуславливает удовлетворительное и примерно одинаковое взаимодействие фталатов с АЦ в этом диапазоне степеней замещения. В области более низких степеней замещения гидрофильность АЦ резко возрастает, увеличивается концентрация сильных водородных связей и их вклад в физические межмолекулярные взаимодействия в полимере.

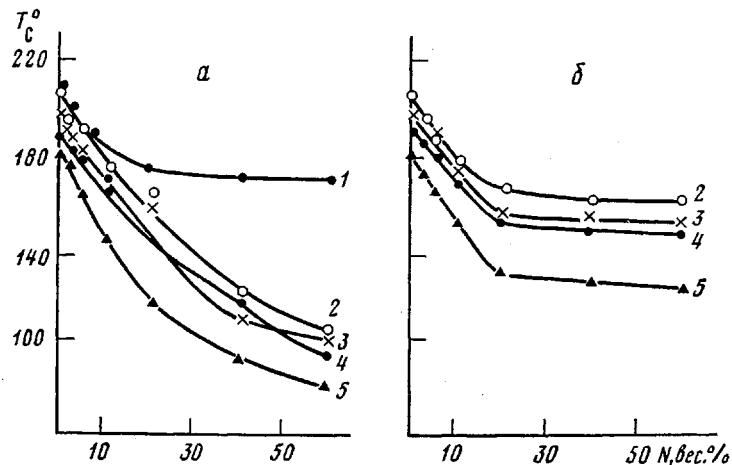


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования АЦ от концентрации диметилфталата (а) и дибутилфталата (б) при $\phi=42,0$ (1); 50,8 (2); 55,5 (3); 58,5 (4); 62,2% (5)

Следует ожидать, что совместимость низкозамещенных АЦ с фталатными пластификаторами окажется слабой. Действительно, всего 20% диметилфталата совмещается на молекулярном уровне с АЦ при $\phi=42\%$ (степень замещения 1,6), чему соответствует предельное снижение T_c на 20°. Образец с $\phi=24,5\%$ (степень замещения 0,8) сорбирует при 100° всего 10% диметилфталата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридман О. А., Владимиров Ю. И., Наймарк Н. И., Малинин Л. Н., В кн.: Пластмассы со специальными свойствами. Их применение. Л., 1979, с. 80.
2. Малинин Л. Н. Эфироцеллюзовые пластмассы. М.: Химия, 1980, с. 17.
3. Васенин Р. М. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 624.
4. Наймарк Н. И., Кособуцкая А. А., Ландышева В. А., Миронов Д. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 139.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
19.VII.1981

УДК 541.64:547(1'128+241)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Астрина В. И., Еиреев В. Е., Савченко Л. А.

Ранее поликонденсацией линейных и циклических органоксифосфазенов и полиорганоксифосфазенов с хлорметилсиланами и олигомерными хлорметилсилоxанами были получены полисилоxанфосфазеновые полимеры, сочетающие в себе ценные свойства полисилоxанов и полифосфазенов [1-4].