

кислорода стабилизация полииминовых циклов происходит путем образования сопряжения по цепи $-C=C-$, о чем свидетельствует появление узкой компоненты (7 Гц) в спектре.

В заключение следует подчеркнуть, что в воздушной атмосфере образование полиенов и полииминов идет параллельно, в среде азота образование сопряженных структур $-C=N-$ опережает образование полиенов в первые часы прогревания, в вакууме же полиеновые структуры не образуются вообще. Таким образом, изменяя содержание кислорода в среде обработки и время воздействия температуры, можно разделять и изучать процессы, протекающие в воздушной атмосфере параллельно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Huron J. L., Meybeck J.* Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 6, p. 523.
2. *Бендерский В. А., Коган Б. Я., Гачковский В. Ф., Шляпников И. А.* Карбоцепные полимеры. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 253 с.
3. *Miyamichi K., Okamoto M., Ishizuka O., Katayama M.* Sen-I Gakkaishi, 1966, v. 22, № 12, p. 538.

Институт текстильной и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
11.III.1985

УДК 541.64:547.458.82

КИНЕТИЧЕСКИ СОВМЕСТИМЫЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

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

Технический прогресс в области получения пластифицированных полимеров в последние годы связан, в частности, с заменой традиционных низкомолекулярных пластификаторов менее летучими олигоэфирными соединениями [1, 2]. Для целенаправленного использования этого класса пластификаторов необходима информация о степени совместимости компонентов системы полимер – пластификатор в диапазоне температур эксплуатации и переработки. С этой точки зрения нами были изучены системы ацетат целлюлозы – олигоэфир и ацетат целлюлозы – триэтиленгликольдипропионат (ТЭГДП).

Объектами исследования служили вторичные ацетаты целлюлозы со степенью полимеризации ~300 и содержанием связанный уксусной кислоты 52–55%. В качестве пластификаторов использовали ТЭГДП и гидроксилсодержащий олигоэфир на основе этиленгликоля, адипиновой кислоты и 1,4-бутандиола (содержание OH-групп 6,8%, кислотное число 0,8 мг КОН/г, $M \sim 500$). Пленочные образцы готовили через общий для полимера и пластификатора растворитель – ацетон, блочные – методом литья под давлением композиции, состоящей из полимера, пластификатора и стабилизатора (эпоксидной смолы ЭД-20, вводимой в количестве 1%). Методики получения образцов и исследования их свойств описаны в работах [3, 4].

На рис. 1, а приведены термомеханические кривые пленок ацетата целлюлозы, пластифицированного ТЭГДП. По ним можно определить температуру стеклования T_g систем, величина которой зависит от содержания пластификатора (рис. 1, б, кривая 1). До содержания ТЭГДП $\varphi=60$ вес.% не наблюдается вырождения этой зависимости в прямую, параллельную оси абсцисс, что свидетельствует о совместимости компо-

нентов на молекулярном уровне. Однако термомеханические кривые композиций со значительным содержанием пластификатора имеют особенность — перегиб и второй подъем, отражающий наличие дополнительного перехода при $\sim 180^\circ$ (рис. 1, а, кривые 1, 2). Температура этого перехода, если он наблюдается, от содержания ТЭГДП в системе практически не зависит. Поскольку исследуемый ацетат целлюлозы не кристаллизуется [4], можно полагать, что перегиб обусловлен расслоением системы в процессе снятия термомеханической кривой при нагревании образца выше T_c композиции и застеклованием полимерной фазы, из которой выделилась часть пластификатора (напомним, что T_c чистого ацетата целлю-

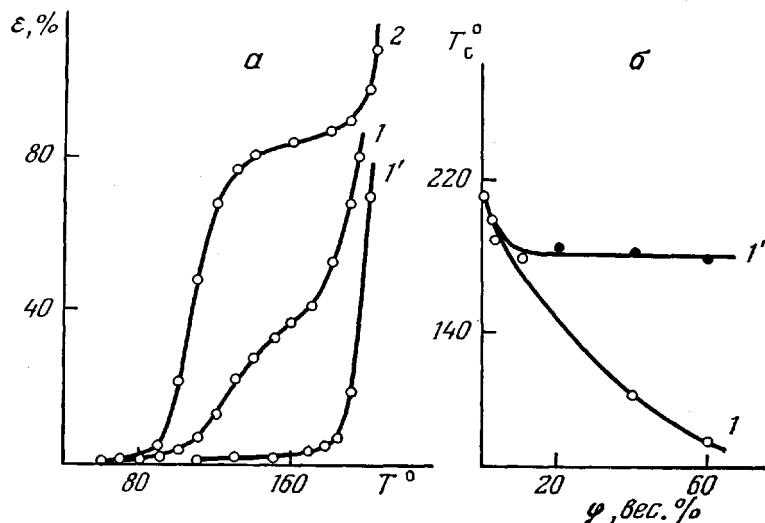


Рис. 1. Термомеханические кривые неотожженных (1, 2) и отожженных образцов (1') композиций ацетат целлюлозы — ТЭГДП с 40 (1, 1') и 60 вес.% (2) пластификатора (а) и зависимость T_c этих образцов от содержания пластификатора (б)

лозы данной степени замещения $\sim 200^\circ$). Для проверки этого предположения изучавшиеся образцы были подвергнуты отжигу при 200° в течение 1 ч. Термомеханические кривые отожженных образцов приведены на рис. 1, а. Действительно, в результате отжига T_c всех образцов повышается до 180° (рис. 1, б, кривая 1'). Качественно аналогичные результаты были получены на пленке из ацетата целлюлозы, пластифицированного олигоэфиром.

Изложенные результаты свидетельствуют о том, что системы ацетат целлюлозы — олигоэфир и ацетат целлюлозы — ТЭГДП относятся к классу систем с НКТС. Формованием через раствор при комнатной температуре получаются пленки, в которых в одной фазе с полимером содержится до 60 вес.% пластификатора, а нагревание пленок приводит к частичному расслоению системы полимер — пластификатор.

Образцы ацетатов целлюлозы с высоким содержанием пластификатора в одной фазе с полимером можно получить не только через раствор, но и через расплав. Действительно, термомеханические кривые полученных методом литья под давлением образцов ацетатцеллюлозных пластиков с олигоэфиром или ТЭГДП аналогичны кривым неотожженных пленок того же состава: как и для пленок, в результате отжига литьевых образцов их T_c смешается в сторону более высоких температур.

Таким образом, с ацетатом целлюлозы в диапазоне температур до 80° (рис. 1, б, кривая 1) совмещается не менее 60 вес.% олигоэфирного пластификатора. В то же время после отжига T_c фазы пластифицирован-

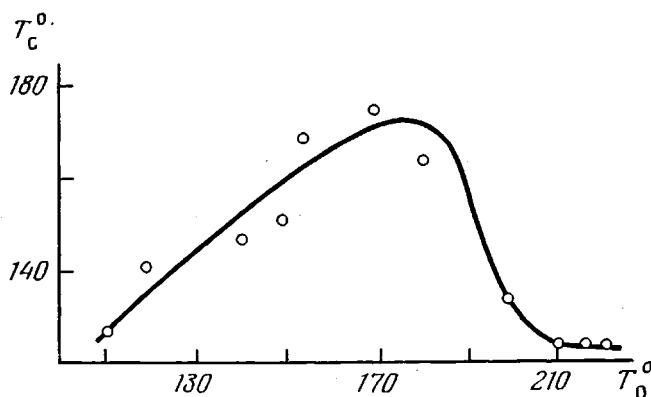


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования композиции ацетат целлюлозы — олигоэфир от температуры отжига при содержании олигоэфира 40% от веса полимера

ного олигоэфиром полимера возрастает до 170° , что соответствует 15 вес.% олигоэфира. После отжига образцов ацетата целлюлозы с ТЭГДП T_c повышается до 180° , что соответствует 10 вес.% ТЭГДП.

В условиях длительной эксплуатации пластмассы при малых механических нагрузках и при $T < T_c$ олигоэфир и ТЭГДП в качестве пластификаторов имеют преимущество перед классическими фталатными пластификаторами, низкомолекулярные гомологи которых обладают существенной летучестью. Другим преимуществом этих систем является возможность получения на их основе пластмасс с повышенной теплостойкостью. Ацетаты целлюлозы без пластификатора не могут быть переработаны методом литья или прессования, поскольку в области температур переработки они химически неустойчивы [5]. Введение совместимого пластификатора позволяет снизить температуру переработки полимера, однако остающийся в изделиях пластификатор существенно снижает их теплостойкость. Пластификатор, хорошо совместимый с полимером в расплаве, но выделяющийся в отдельную фазу после переработки композиции в материал или изделие, при условии его слабой летучести может обеспечить свойства, более близкие к свойствам непластифицированного полимера. В этой связи были изучены возможности получения изделий на основе композиций ацетат целлюлозы — олигоэфир путем переработки через расплав и последующего отжига при различных температурах T_0 . Отжиг проводили в области температур выше T_c композиции, но ниже T_c самого полимера, поскольку выше этой температуры совместимость олигоэфира с полимером высока, и фазовое разделение не происходит (рис. 2). Результаты изучения свойств неотожженных и отожженных образцов приведены в таблице.

Как видно, предел прочности σ , относительное удлинение при разрыве ε мало изменяются при отжиге и фазовом разделении системы, а ударная вязкость A сильно пластифицированных композиций снижается, в то время как у сравнительно слабо пластифицированных возрастает. Термостойкость при отжиге во всех случаях заметно возрастает, тогда как температура хрупкости T_{xp} практически не изменяется. Композиция, содержащая 30 вес.% олигоэфира, после отжига характеризуется значением σ , заметно превышающим σ традиционных ацетатцеллюлозных пластмасс с фталатным пластификатором; ε — в обоих случаях остается на том же уровне, A несколько снижается, температурный диапазон эксплуатации (между температурой, характеризующей термостойкость, и T_{xp}) существенно возрастает вследствие повышения термостойкости [6].

Влияние отжига при 140° в течение 1 ч на свойства пластмасс на основе ацетата целлюлозы

Пластификатор	φ , %	σ , МПа	ε , %	A , кДж/м ²	Теплостойкость, °C	T_x°
Олигоэфир	20	75±1/80±2	10±1/10±1	25/48	110/120	+15/+20
	30	51±1/53±3	12±2/14±3	23/56	91/103	+5/-5
	40	38±4/40±1	16±4/14±2	82/58	78/93	-5/-5
	50	34±1/36±2	25±2/16±1	82/35	64/80	-5/-5
ДМФА	40	45±2/32±3	13±1/18±4	90/100	66/70	-10/-10

Примечание. Величины в числителе получены до, а в знаменателе после отжига образцов.

Следует подчеркнуть, что система после отжига при температурах, близких к комнатной, оказывается термодинамически неравновесной. Поэтому с течением времени возможно возрастание содержания пластификатора, находящегося в одной фазе с полимером, и соответствующее изменение свойств композиции.

Таким образом, использование изученных пластификаторов позволяет получать пластмассы на основе ацетата целлюлозы с повышенными значениями прочности, теплостойкости и температурного диапазона эксплуатации материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барштейн Р. С. Пласт. массы, 1971, № 8, с. 19.
2. Szczepanek A. Kunststoffe, 1979, B. 69, № 12, S. 921.
3. Владимиров Ю. И., Малинин Л. Н., Акугин М. С. Пласт. массы, 1973, № 1, с. 24.
4. Фоменко Б. А., Васильев Б. В., Наймарк Н. И. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 3, с. 189.
5. Аким Э. Л., Перепечкин Л. П. Целлюлоза для ацетилирования и ацетаты целлюлозы. М.: Лесная пром-сть, 1971, с. 190.
6. Фридман О. А., Наймарк Н. И., Кособуцкая А. А., Малинин Л. Н., Владимиров Ю. И., Засецин А. Г. А. с. 1054374 (СССР).—Опубл. в Б. И. 1983, № 42, с. 113.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
11.III.1985

УДК 541(64+14):547(416+551)

О МЕХАНИЗМЕ СИНЕРГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ АМИНОВ В РАДИКАЛЬНОЙ ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Климов Е. С., Ким Ф., Труфанова К. А.,
Филоненко В. И., Охлобыстин О. Ю.

В качестве эффективных инициаторов фотополимеризации большое распространение получили бинарные смеси ароматических акцепторов с аминами [1, 2]. В роли акцепторов выступают тиоксантон и его производные [3, 4], бензофенон [5], конденсированные ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен) [6]. Ряд аминов широко