

УДК 541.64:547.458.82

КРИТЕРИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЛАСТИФИКАЦИИ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2006 г. О. А. Фридман, А. В. Сорокина

Закрытое акционерное общество "Эклип".

Дочернее предприятие открытого акционерного общества "Полимерсинтез"
600000 Владимир, ул. Б. Нижегородская, 77

Поступила в редакцию 21.12.2005 г.

Принята в печать 12.04.2006 г.

На примере ацетатцеллюлозных пластиков показано, что поиск оптимальных концентраций пластификатора должен проводиться с учетом анализа совместимости компонентов, теплофизических и механических свойств пластифицированного полимера. В качестве критерия эффективности пластифицирующего действия предложено использовать величину температурного интервала работоспособности пластика, т.е. разницу между его температурами стеклования и хрупкости. Пластификаторы, хорошо совместимые с полимером при температурах переработки, но ограниченно при температурах эксплуатации, позволяют получать изделия с расширенным температурным интервалом работоспособности.

В ставших классическими работах В.А. Каргина, Ю.М. Малинского и Н.С. Журкова показано, что температура стеклования зависит от объемной или мольной доли пластификатора в полимерной композиции [1]. Такой вывод впоследствии был многократно подтвержден в большом числе работ [2–5], посвященных исследованию влияния химического строения пластификатора на свойства полимеров. При этом эффективность пластификатора зачастую оценивалась исключительно по величине снижения температуры стеклования полимера. Пластификаторы снижают температуру стеклования, но для полимеров, эксплуатирующихся в стеклообразном состоянии, снижение температуры стеклования приводит к сужению температурного интервала работоспособности материала и, следовательно, этот показатель не может служить критерием эффективности пластифицирующего действия. Тем не менее, введение пластификаторов в полимер зачастую является вынужденным технологическим приемом, обеспечивающим возможность его переработки через вязкотекучее состояние. Как правило, в качестве пластификаторов используются термодинамически совместимые компоненты. Нельзя упускать из виду и то обстоятельство, что в каждом конкретном случае подбора пластификаторов следует учитывать соче-

тание растворимости пластификатора в полимере (правая ветвь бинодали) и изменения температур стеклования и хрупкости [6]. Ниже излагаются результаты применения именно такого подхода при исследовании пластификации ацетатцеллюлозных пластиков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные партии вторичного ацетата целлюлозы. В качестве пластификаторов использовали диметилфталат, диэтилфталат, триацетат глицерина, производные диэтиленгликоля, а также эфиры циклогексенкарбоновой кислоты. Кроме того, композиции содержали в качестве стабилизатора 0.5% эпоксидной смолы марки ЭД-20. Образцы готовили на шnekовой литьевой машине. Их физико-механические свойства определяли по соответствующим ГОСТам. Температуру хрупкости оценивали на основе анализа диаграмм растяжения при разной температуре. Комплексную оценку совместимости компонентов, микроструктуры и свойств пластмасс проводили с использованием эффузионного метода Кнудсена и термомеханического метода. Температуру растворения пластификатора в ацетате целлюлозы измеряли по следующей методике. Композицию, содержащую 70% пластификатора, загружали в стеклянную

E-mail: etiol@mail.ru (Фридман Олег Андреевич).

пробирку и помещали в баню со сплавом Вуда. За температуру растворения принимали ту температуру, при которой композиция после выдержки в течение 20 мин образовывала прозрачный раствор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений давления пара диэтилфталата над пластифицированным ацетатом целлюлозы приведены на рис. 1. В области малых концентраций относительное давление пара диэтилфталата низко и изменяется слабо. Напротив, в области концентраций 25–70% относительное давление пара резко возрастает от значений, меньших 0.05, до единицы. В работе [7] было показано, что характер зависимости давления пара от концентрации жидкого компонента связан с неоднородностью полимера как адсорбента. Сравнительно малое повышение давления пара с увеличением концентрации диэтилфталата от 0 до 25%, очевидно, связано с тем, что в данной области пластификатор сорбируется наиболее активными участками цепи полимера. По мере приближения к бинодали давление пара резко повышается до величины, равной давлению пара чистого пластификатора, т.е. наблюдается переход от области концентраций, где весь пластификатор распределен в полимере на молекулярном уровне, к области, в которой та или иная часть жидкого компонента находится в отдельной фазе – низкоконцентрированный раствор полимера в пластификаторе.

Исследуя обратный процесс – кинетику сорбции диэтилфталата ацетатом целлюлозы, авторы работы [5] пришли к аналогичному выводу. На основе анализа зависимости температуры стеклования ацетата целлюлозы от концентрации фталатных пластификаторов было сделано заключение о том, что снижение температуры стеклования пропорционально объемной доле пластификатора, т.е. подчиняется правилу Каргина–Малинского, а роль водородных связей по сравнению с ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия невелика. По-видимому, отмеченный в работе [8] факт снижения влагопроницаемости ацетатцеллюлозных пленок при увеличении концентрации пластификатора в интервале 0–25%, обусловлен теми же причинами.

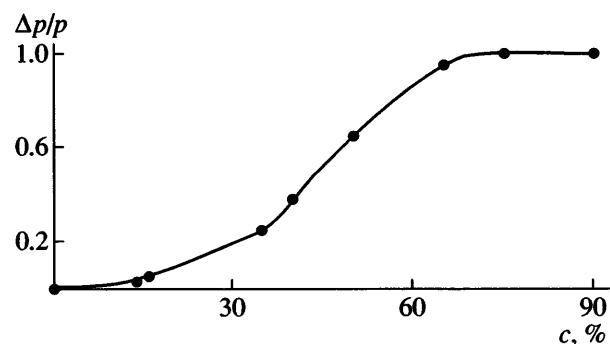


Рис. 1. Зависимость относительного давления пара $\Delta p/p$ диэтилфталата от концентрации c введенного пластификатора.

Таким образом, с точки зрения предупреждения макрорасслоения компонентов, миграции и выпотевания пластификаторов в процессе эксплуатации материала, концентрация диэтилфталата 25% близка к предельно допустимой.

В реальной системе необходимо учитывать технологические возможности переработки, а также требования к теплофизическим и механическим свойствам изделия. Изменение концентрации пластификатора влияет на вязкость расплава. Поскольку при снижении концентрации пластификатора вязкость расплава повышается, в целях обеспечения наименьшей ориентации макромолекул в изделии, необходимо повышать температуру переработки по мере снижения концентрации пластификатора [9].

Увеличение концентрации пластификатора приводит к существенному падению теплостойкости пластика, тогда как температура хрупкости при этом изменяется не столь значительно (табл. 1).

Формование непластифицированного ацетата целлюлозы из расплава невозможно, поскольку температура переработки существенно превышает термостабильность полимера. В доступном для изучения интервале концентраций пластификатора (13–33%) температура хрупкости плавно снижается с повышением концентрации пластификатора, температурный интервал работоспособности материала при этом сужается. Так, например, при увеличении концентрации пластификатора на 30% температурный интервал работоспособности уменьшается на 20–25°C, что составляет до 1/3 температурного интервала работоспособности при средней концентрации пластификатора. Следовательно, уменьшение концентра-

Таблица 1. Влияние концентрации диэтилфталата на физико-механические свойства ацетатцеллюлозных пластиков

Концентрация пластификатора, %	Температура стеклования, К	Температура переработки, К	Физико-механические свойства образцов изделий				
			температурный интервал работоспособности, К	предел текучести при растяжении, МПа	относительное удлинение при разрыве, %	ударная вязкость, кДж/м ²	изгибающее напряжение, МПа
13	408	503	117	78.0	12 ± 5	60 ± 10	88 ± 1
17	398	498	115	66.0	15 ± 5	66 ± 10	81 ± 1
20	388	488	106	58.0	19 ± 3	72 ± 10	69 ± 1
23	385	483	102	53.5	19 ± 5	88 ± 7	62 ± 1
28	380	473	102	42.0	21 ± 3	100	46 ± 1
33	376	463	88	29.0	35 ± 1.5	100	32 ± 0.5

ции пластификатора является важным резервом расширения эксплуатационных возможностей ацетатцеллюлозных пластиков. Однако на этом пути имеется ряд принципиальных трудностей, что, прежде всего, связано с необходимостью придания изделиям требуемого комплекса механических свойств. Снижение концентрации пластификатора сопровождается падением ударной прочности изделий и уменьшением разрывного удлинения. Тем не менее, в области концентраций диэтилфталата 20–28% удается получать материалы, удовлетворяющие тем или иным конструк-

ционным требованиям при сохранении свойств изделий в процессе длительной эксплуатации.

Представляет интерес сопоставление полученных результатов с проведенными ранее на этой же установке исследованиями зависимости температуры хрупкости ацетатцеллюлозных пленок от концентрации диметилфталата [10]. В цитируемой работе объектами исследования служили пленки, полученные из раствора ацетата целлюлозы в смеси метиленхлорид–этанол (9:1) при 25°C.

Релаксационный характер вынужденной эластичности при сравнении свойств образцов, полученных из раствора (пленки) и из расплава (пластики) виден особенно отчетливо. При получении образцов через раствор по сравнению с формированием из расплава полимер в большей степени успевает приблизиться к равновесному состоянию. Значение температуры хрупкости непластифицированной ацетатцеллюлозной пленки (193 К), очевидно, недостижимо для ацетатцеллюлозных пластмасс даже при введении больших концентраций пластификаторов. Введение пластификатора в пленочные материалы может, напротив, привести к формированию структуры более уплотненной по сравнению с равновесной и, как следствие, к повышению температуры хрупкости [6, 10].

Получаемая экстраполяцией (рис. 2) температура хрупкости ацетатцеллюлозного пластика при нулевой концентрации пластификатора на ~100°C выше температуры хрупкости ацетатцеллюлозных пленок. Для пластифицированных ма-

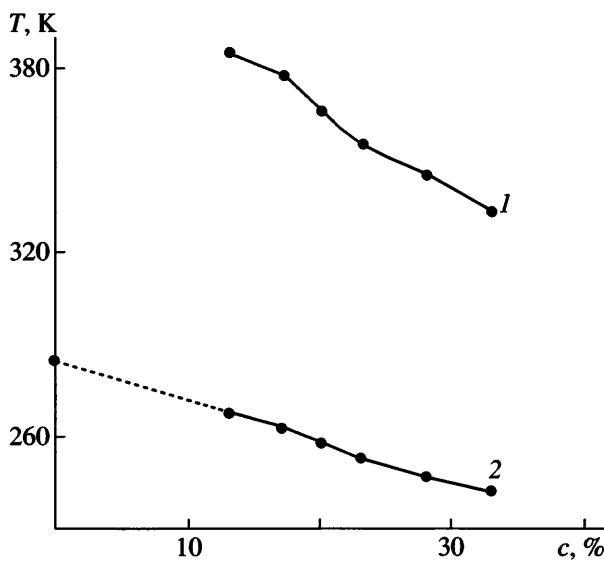


Рис. 2. Влияние концентрации пластификатора на теплостойкость (1) и температуру хрупкости (2) ацетатцеллюлозных пластиков.

Таблица 2. Влияние химического строения низкомолекулярных пластификаторов на температурные границы работоспособности ацетатцеллюлозных пластиков

Наименование пластификатора	ММ	Температура растворения ацетата целлюлозы, К	Свойства пластмасс				
			теплостойкость в жидкой среде, К	температура хрупкости, К	температурный интервал работоспособности	разрушающее напряжение при растяжении, МПа	относительное удлинение при разрыве, %
Диметилфталат	194	383	341	268	73	42 ± 3	13 ± 1
Диэтилфталат	222	413	345	263	82	41 ± 1	20 ± 2
Триэтиленгликоль–дипропионат	246	403	317	253	84	22 ± 1	40 ± 4
Триацетат глицерина	218	368	334	258	81	40 ± 2	30 ± 6
1,2-Эпоксипропил фенилэтиленгликоль	194	403	339	253	81	27 ± 2	42 ± 3
1,2-Эпоксипропил (<i>m</i> -крезил)этиленгликоль	210	413	343	253	90	29 ± 2	35 ± 2
1,2-Эпоксипропил (<i>o</i> -крезил)этиленгликоль	210	423	345	253	90	33 ± 1	34 ± 2
β-Оксиэтиловый эфир циклогексенкарбоновой кислоты	170	413	326	258	68	32 ± 1	17 ± 3
β-Оксиэтиловый эфир циклогексенкарбоновой кислоты	184	423	347	263	84	39 ± 3	19 ± 2
То же	198	433	355	268	87	42 ± 2	18 ± 3
Бис(циклогексанат)диэтиленгликоль	322	463	373	258	115	44 ± 3	20 ± 5

териалов разница между температурой хрупкости пленок и блочных образцов уменьшается как минимум вдвое и не превышает 50°C.

Влияние химического строения пластификаторов на температурные границы работоспособности ацетатцеллюлозных пластиков изучали при одной и той же концентрации низкомолекулярного компонента 28%. Совместимость компонентов оценивали по температуре растворения пластификатора в ацетате целлюлозы. Как видно из представленных в табл. 2 данных, существует корреляция между температурой растворения того или иного пластификатора в ацетате целлюлозы и температурным интервалом работоспособности. В общем случае, чем выше температура растворения и, следовательно, ниже совместимость пластификатора с полимером, тем шире температурный интервал работоспособности материала. В условиях смешения полимера и пластификатора при высоких температурах может быть введено такое количество низкомолекулярного компонента, которое выходит за пределы совместимости при температурах эксплуатации. При охлаждении расплава совместимость с полимером уменьшается, и пластификатор частично выделяется в отдельную фазу, о чем явно свиде-

тельствует появление опалесценции у образцов, полученных методом литья под давлением. Такие материалы обладают повышенной теплостойкостью, а композиция ацетат целлюлозы – бис(циклогексанат)диэтиленгликоль по сравнению с другими композициями, содержащими такое же количество пластификатора, позволяет получать изделия с расширенным температурным интервалом работоспособности. Следует также отметить, что при практически одинаковом разрывном удлинении применение бис(циклогексанат)диэтиленгликоля дает возможность повысить прочностные характеристики. Следовательно, пластификаторы, хорошо совместимые с полимером при температуре переработки, но ограниченно при температуре эксплуатации позволяют получать изделия с расширенным температурным интервалом работоспособности. Однако при использовании такого рода пластификаторов необходимо контролировать скорость миграции пластификаторов во внешние слои изделия: она должна соответствовать сроку эксплуатации изделия.

Таким образом, для полимеров, использующихся в стеклообразном состоянии, пластификация, являясь вынужденным технологическим

приемом, обеспечивающим переработку полимера через вязкотекущее состояние, приводит чаще всего к ухудшению всего комплекса свойств материала. В качестве критерия эффективности классифицирующего действия целесообразно использовать величину температурного интервала работоспособности материала, т.е. разницу между температурами стеклования и хрупкости. Однако при этом необходимо учитывать релаксационный характер вынужденной эластичности и, как следствие, влияние на величину экспериментально полученного значения температуры хрупкости методики испытания и способа приготовления образцов для испытаний.

3. Сорокин Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2577.
4. Владимиров Ю.И., Малинин Л.Н., Акутин М.С. // Пласт. массы. 1974. № 6. С. 64.
5. Наймарк Н.И., Кособуцкая А.А., Зацепин А.Г., Фридман О.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 789.
6. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982.
7. Рабинович И.Б., Мартыненко Л.Я., Овчинников Ю.В. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 9. С. 696.
8. Белокурова А.П., Бурмистров В.А., Чалых А.Е., Кофман О.И. // Пласт. массы. 2004. № 8. С. 24.
9. Фридман О.А., Наймарк Н.И., Малинин Л.Н., Владимиров Ю.И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 512.
10. Зацепин А.Г., Жегалова Н.Н., Васильев Б.В., Наймарк Н.И. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 1. С. 45.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов П.В., Ефимов А.В. / Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. II. С. 627.
2. Козлов П.В. // ЖВХО им. Менделеева. 1964. Т. 6. С. 660.

Criteria of Efficiency of Cellulose Acetate Plasticization

O. A. Fridman and A. V. Sorokina

ZAO Eklip, Branch of OAO Polimersintez,
Bol'shaya Nizhegorodskaya ul. 77, Vladimir, 600000 Russia
e-mail: etiol@mail.ru

Abstract—Using cellulose acetate plastics as an example, it was shown that the search for the optimal concentrations of plasticizers should take into account the compatibility of components, as well as the thermophysical and mechanical properties of plasticized polymers. It was suggested that the temperature range of durability of a plastic, i.e., the difference between its glass-transition and brittle temperatures, be used as a plasticization efficiency criterion. Plasticizers that are well compatible with a polymer at processing temperatures but show a limited compatibility at its service temperatures make it possible to manufacture goods with an extended durable temperature range.