

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. В. КОЗЛОВ и Е. Ф. РУССКОВА

**ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДЕФОРМАЦИЮ  
НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 I 1954)

Известно, что для придания полимерам повышенных упругих свойств при обычных и низких температурах или для понижения температурного интервала перехода полимера из стеклообразного либо высокоэластического состояния в вязко-текучее используется метод введения в полимеры низкомолекулярных веществ (пластификаторов) (1).

Представляло интерес изучить влияние этих низкомолекулярных примесей, введенных в чистом виде в нитроцеллюлозу, на ее деформацию в широком интервале температур.

Для исследования был использован промышленный образец нитроцеллюлозы с содержанием азота 11,8%, средним молекулярным весом 115 000 и степенью полимеризации 437. В качестве низкомолекулярных веществ, вводимых в нитроцеллюлозу, были взяты: камфора, диэтил- и дибутилфталаты, трифенилфосфат, бутилстеарат и касторовое масло. Они вводились в нитроцеллюлозу в отдельных случаях от 0,015 до 2,0 мол. на моль звена нитроцеллюлозной молекулы. Для достижения равномерного распределения пластификатора в нитроцеллюлозе его растворяли в инертном по отношению к нитроцеллюлозе метиленхлориде. Рассчитанное количество растворенного пластификатора вводилось в тщательно высушенную навеску нитроцеллюлозы, все хорошо перемешивалось, и смесь выдерживалась в эксикаторе для удаления метиленхлорида. Остатки последнего удалялись при сушке в вакууме. После этого смесь отпрессовывалась в таблетки при давлении в 25 кг/см<sup>2</sup> и температуре 90°.

Механическое поведение чистой и пластифицированной нитроцеллюлозы изучалось в зависимости от температуры при помощи аппарата Александра — Гаева, подробно описанного Ю. С. Лазуркиным (2). Исследуемый образец нитроцеллюлозы в виде таблетки диаметром 15 мм и толщиной не более 5 мм с введенным в него определенным количеством низкомолекулярного вещества деформировался действующей на образец силой, изменявшейся от 85 до 1785 Г с постоянной частотой 100 колебаний в минуту. Образец находился во время эксперимента под действием веса штока и рессоры, равного 85 г. Остальная часть нагрузки имела периодический характер и действовала только во время самого измерения, длившегося около 1—2 мин. Температура во время эксперимента менялась от 20 до 140—150°.

Полученные экспериментальные данные наносились на графики, которые характеризовали относительную деформацию  $D$  пластифицированной нитроцеллюлозы в зависимости от температуры  $t^\circ$ . На каждом графике (см. рис. 1—4) представлено семейство кривых зависимости деформации от температуры для чистой нитроцеллюлозы и нитроцеллюлозы, пластифицированной различными количествами низкомолекулярного вещества.

Рассмотрение полученных экспериментальных данных показывает, что низкомолекулярные вещества, вводимые в нитроцеллюлозу, вызывают различное механическое поведение эфира целлюлозы в широком интервале температур. Одни из них (камфора, диметилфталат), разбавляя систему и тем самым снижая вязкость в результате ослабления межмолекулярных связей цепей нитроцеллюлозы, передвигают температурный интервал перехода системы из стеклообразного в вязко-текучее состояние в область более низких температур. Примером такого влияния низкомолекулярных веществ на деформацию нитроцеллюлозы в широком интервале температур служит камфора, как это следует из рис. 1. В то же время сама нитроцеллюлоза в интервале температур от 20 до 140° находится в стеклообразном состоянии, показывая незначительную деформацию (0,11—0,12%) от действия заданных усилий. Такое влияние низкомолекулярных примесей характеризует собственно пластификацию полимера, а поведение самой нитроцеллюлозы показывает для данного молекулярного веса продукта наиболее жесткую конфигурацию ее цепей, как это было рассмотрено нами ранее (3).

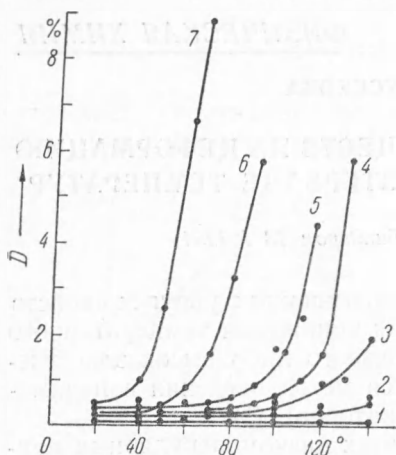


Рис. 1. Нитроцеллюлоза — камфора. Содержание камфоры в молях на моль звена нитроцеллюлозной молекулы: 1—0; 2—0,25; 3—0,50; 4—0,75; 5—1,00; 6—1,50; 7—2,00

Другие из низкомолекулярных веществ (дибутилфталат, трифенилфосфат) не только передвигают в область более низких температур температурный интервал перехода полимера из стеклообразного в вязко-текучее состояние, но и в определенных пределах температур при достижении определенной концентрации низкомолекулярного вещества способствуют возникновению высокоэластического состояния нитроцеллюлозы. Примером такого влияния низкомолекулярных веществ на деформацию нитроцеллюлозы служит дибутилфталат, как это следует из рис. 2. Такие низкомолекулярные примеси характеризуют не только пластифицирующее действие на нитроцеллюлозу, но и смягчают жесткость цепей и тем самым вызывают эластифицирующий эффект. Особенно наглядно это видно из кривой 4 на рис. 2 (при введении в нитроцеллюлозу 0,75 моля дибутилфталата на моль звена нитроцеллюлозной цепи).

Наконец, третья группа низкомолекулярных веществ (касторовое масло, бутилстеарат) не вызывают какого-либо пластифицирующего или эластифицирующего эффекта в нитроцеллюлозе. Они в широком интервале температур не изменяют стеклообразного состояния нитроцеллюлозы данной степени полимеризации, как это следует из рис. 3 и 4. Однако, рассмотрение кривых на этих рисунках показывает, что такие низкомолекулярные вещества изменяют механическое поведение нитроцеллюлозы тем, что повышают упругие свойства продукта, находящегося в

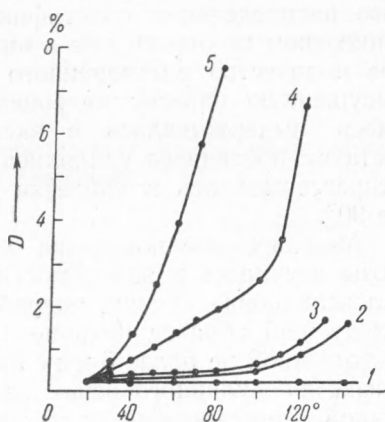


Рис. 2. Нитроцеллюлоза — дибутилфталат. Содержание дибутилфталата в молях на моль звена нитроцеллюлозной молекулы: 1—0; 2—0,25; 3—0,50; 4—0,75; 5—1,00

стеклообразном состоянии. Повышение упругих свойств застеклованного полимера может быть объяснено изменением плотности упаковки цепей в смеси по сравнению с плотностью упаковки молекул в чистой нитроцеллюлозе (см. кривую 1 по сравнению с остальными кривыми на рис. 3 и 4). Таким образом, введение в полимер таких несовместяющихся с нитроцеллюлозой низкомолекулярных веществ, каковыми являются касторовое масло, бутилстеарат и др., приводит к повышению собственных упругих свойств материала в результате разрыхления упаковки молекул высокополимерного вещества в смеси. Известное же в технике явление пластификации нитроцеллюлозы касторовым маслом

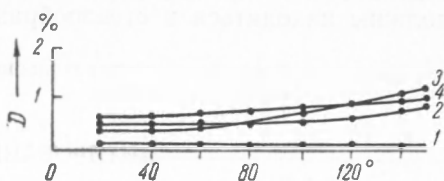


Рис. 3. Нитроцеллюлоза — касторовое масло. Содержание касторового масла в молях на моль звена нитроцеллюлозной молекулы: 1 — 0; 2 — 0,015; 3 — 0,25; 4 — 0,75

в присутствии растворителей нитроцеллюлозы обуславливается пластифицирующим действием растворителей, удерживаемых касторовым маслом, как это имеет место, например, при пластификации гидратцеллюлозных пленок (целлофана) глицерином с водой, при которой пластифицирующим веществом является лишь вода, удерживаемая глицерином.

Полученные экспериментальные данные показывают, что влияние низкомолекулярных веществ (пластификаторов) на деформацию нитроцеллюлозы в широком интервале температур приводит к различному механическому поведению полимера, что обусловлено различными механизмами явления пластификации. Для низкомолекулярных веществ, совместимых с нитроцеллюлозой, характерно их пластифицирующее или эластифицирующее действие, т. е. только

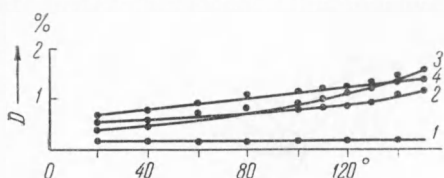


Рис. 4. Нитроцеллюлоза — бутилстеарат. Содержание бутилстеарата в молях на моль звена нитроцеллюлозной молекулы: 1 — 0; 2 — 0,015; 3 — 0,25; 4 — 0,75

снижение вязкости системы в результате ослабления межмолекулярных связей в полимере (пластификация) или же повышение гибкости цепей полимера, обусловленное снижением энергетического уровня потенциального барьера по месту связи отдельных групп звеньев, что ведет к возникновению в определенных температурных интервалах высокоэластического состояния нитроцеллюлозы (эластификация). Полученные экспериментальные данные подтверждают выводы В. А. Каргина и Г. Л. Слонимского (4) в развитии ими теории механических свойств полимеров при помощи модели линейной молекулы, основанной на современных представлениях о строении полимеров. Указанные авторы предложили два механизма застеклования полимера. Один из них связан с увеличением вязкости полимера при понижении температуры, а другой — с резким увеличением жесткости цепной молекулы при охлаждении. Наличие двух механизмов застеклования имеет своим следствием, по мнению указанных авторов, два различных механизма пластификации. Один механизм пластификации связан с уменьшением вязкости полимера, что понижает температуры стеклования и перехода его в вязко-текучее состояние (собственно пластификация полимера). Другой механизм пластификации связан с изменением жесткости молекул и по существу определяет появление или развитие высокоэластических свойств материала (эластификация полимера).

Для низкомолекулярных же веществ, несовместимых с полимером, характерно увеличение собственно-упругих свойств материала, что свя-

зано, как указывалось выше, с уменьшением плотности упаковки цепей в смеси полимера с такого рода пластификаторами. Такой случай пластификации имеет большее значение при практическом использовании жестких полимеров, которые по условиям эксплуатации изделий из них должны находиться в стеклообразном состоянии.

Всесоюзный научно-исследовательский  
кинофотоинститут

Поступило  
8 I 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. В. Козлов, Физико-химия эфирцеллюлозных пленок, 1948. <sup>2</sup> Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, 9, № 14, 1261 (1939). <sup>3</sup> П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, Высокомолекулярные соединения, № 12, 44 (1952). <sup>4</sup> В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ДАН, 62, 239 (1948).