

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. В. КОЗЛОВ и Е. Ф. РУССКОВА

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА ТЕМПЕРАТУРЫ
ПЕРЕХОДОВ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 III 1954)

В предыдущем сообщении (¹) было показано, что нитроцеллюлоза со средним молекулярным весом 115 000 в широком интервале температур вплоть до температуры ее разложения находится лишь в стеклообразном состоянии. Типичные для полимеров высокоэластические и вязко-текучие свойства отсутствуют у нитроцеллюлозы, что характеризует этот полимер как высокомолекулярное соединение с весьма жесткими цепями.

В предыдущем сообщении было также показано, что обнаруживаемые у нитроцеллюлозы упругие свойства определяются рыхлостью упаковки молекул в материале. Введение же в нитроцеллюлозу низкомолекулярных веществ изменяет приведенную характеристику свойств полимера, причем различные низкомолекулярные соединения обладают различным действием. Одна группа таких веществ, разбавляя систему, приводит к возникновению вязко-текучих свойств полимера, другая — к возникновению высокоэластических свойств с последующим переходом в вязко-текучее состояние и, наконец, третья группа веществ, не совмещающихся с нитроцеллюлозой, увеличивает упругие свойства полимера в результате повышения рыхлости упаковки молекул.

Представляло интерес изучить механические свойства самой нитроцеллюлозы в зависимости от молекулярного веса продукта, а также определить эти свойства при введении в полимер низкомолекулярных веществ.

Для исследования была использована нитроцеллюлоза с содержанием 11,9% азота и со средними молекулярными весами M и степенями полимеризации $СП$, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

№№ образцов	M	$СП$	№№ образцов	M	$СП$
1	26300	100	5	263000	1000
2	92050	350	6	302450	1150
3	139390	532	7	334380	1262
4	184100	700	8	407650	1550

Все нитроцеллюлозы различного молекулярного веса изготавливались из высокомолекулярного продукта (из образца 8) термической деструкцией. Для получения нитроцеллюлозы с $M = 407\,650$ была использована высокомолекулярная целлюлоза, изготовленная по методу, разработанному О. П. Головой в лаборатории целлюлозы и лигнина Института органической химии АН СССР *.

* Пользуемся случаем выразить О. П. Головой нашу благодарность за предоставление образца высокомолекулярной целлюлозы.

Механическое поведение чистой и пластифицированной нитроцеллюлозы изучалось в зависимости от температуры при помощи аппарата Александрова — Гаева на образцах в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной около 5 мм. В отличие от условий эксперимента, описанного в предыдущем сообщении (¹), действующая на образец сила в результате замены пружины бала равна 6 кГ. Условия приготовления образцов, условия испытания и их графическое выражение аналогичны описанным нами ранее.

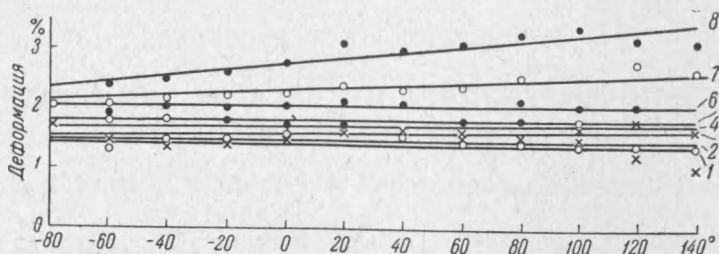


Рис. 1. Зависимость деформации нитроцеллюлозы от температуры и молекулярного веса (числа у кривых обозначают номер образца)

Исследование зависимости деформации самой нитроцеллюлозы различного молекулярного веса от температуры, как это следует из рис. 1, показывает, что во всем интервале температур нитроцеллюлоза находится только в одном из трех возможных для полимера физических состояний — в стеклообразном. Однако упругие свойства исследованных продуктов, определяемые плотностью упаковки цепей в материале, непрерывно возрастают по мере увеличения молекулярного веса образца. Это еще раз характеризует нитроцеллюлозу, как полимер с весьма жесткой конфигурацией молекулярных цепей.

Введение в нитроцеллюлозу низкомолекулярных веществ, не совмещающихся с ней (например бутилстеарата), для всех образцов с различной степенью полимеризации не изменило общей картины зависимости деформации от температуры, установленной нами ранее (¹, ²). При повышении степени полимеризации нитроцеллюлозы лишь увеличивались упругие свойства полимера, выражаемые величинами деформации. Это указывает на то, что с увеличением длины жестких молекулярных цепей нитроцеллюлозы уменьшается, естественно, плотность упаковки их в материале, чего и следовало ожидать.

Введение в нитроцеллюлозу низкомолекулярных веществ, вызывающих возникновение вязко-текучих свойств полимера в определенных интервалах температур, т. е. веществ, пластифицирующих полимер (например камфоры), также не изменило для всех образцов нитроцеллюлозы с различной степенью полимеризации общей картины характеристики деформации от температуры, установленной нами ранее (¹, ²). При повышении степени полимеризации нитроцеллюлозы лишь изменялся наклон кривых деформации от температуры выше точек стеклования продуктов.

Представляло наибольший интерес определить температуры переходов нитроцеллюлозы из стеклообразного в высокоэластическое и вязко-текучее состояния и подтвердить тем самым возможность этих состояний для такого жесткоцепного полимера, каким является нитроцеллюлоза. Это оказалось возможным осуществить путем введения в образцы нитроцеллюлозы всех использованных нами степеней полимеризации такого эластификатора, каким является дибутилфталат.

Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 2, где показана зависимость деформации от температуры для нитроцеллюлозы, пла-

стифицированной 0,75 мол. % дибутилфталата в расчете на 1 моль звена нитроцеллюлозной молекулы.

Из этих данных следует, что нитроцеллюлоза, обладающая наиболее жесткими цепями по сравнению с другими полимерами, будучи эластифицирована низкомолекулярным веществом, может находиться во всех трех физических состояниях, характерных для аморфно-жидких линейных полимеров. Такая эластифицированная нитроцеллюлоза не отличается принципиально по своему поведению при воздействии температуры от гибких — каучукоподобных и полужестких полимеров. Постоянство температуры стеклования полимеров по достижении определенной степени полимеризации присуще также и эластифицированной нитроцеллюлозе.

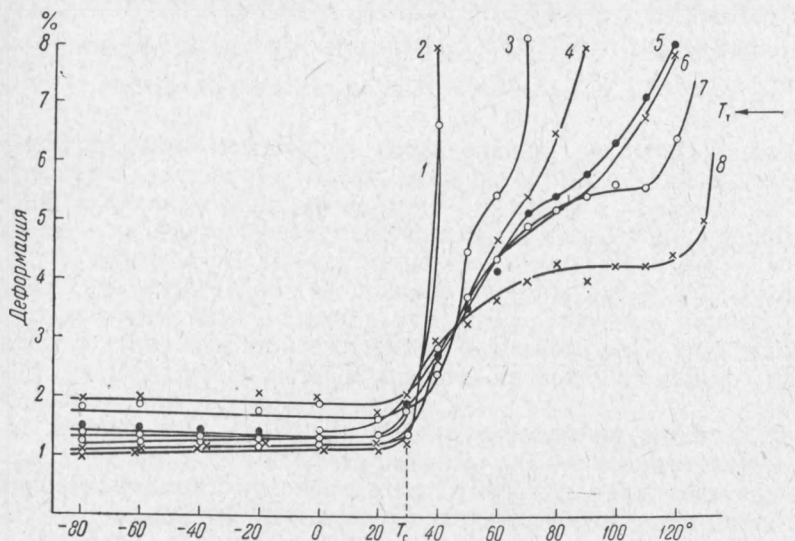


Рис. 2. Зависимость деформации нитроцеллюлозы, эластифицированной дибутилфталатом, от температуры и молекулярного веса (числа у кривых обозначают номер образца)

Как видно из рис. 2, температура стеклования (T_c) при заданной степени эластификации одинакова для всех образцов нитроцеллюлозы (в пределах ошибки опыта) и равна примерно 25—30°. В то же время эластифицированная нитроцеллюлоза показывает температурную зависимость текучести полимера от молекулярного веса (T_g), определяющую его переход в вязко-текучее состояние. Такая зависимость типична для всего ряда полимеров, отличающихся степенью гибкости своих цепей.

Сопоставление экспериментальных данных, полученных В. А. Каргиным и Т. И. Соголовой ⁽³⁾, а также В. А. Каргиным и Ю. М. Малинским ⁽⁴⁾, с нашими данными подтверждает это на примерах полиизобутилена, полихлорвинила и эластифицированной нитроцеллюлозы.

Наконец, из приведенных экспериментальных данных следует также, что эластифицированная дибутилфталатом нитроцеллюлоза показывает высокоэластические свойства только при сравнительно высоких степенях полимеризации.

Высокоэластические свойства проявляются у такой нитроцеллюлозы лишь для продукта с молекулярным весом не ниже 100 000 или со степенью полимеризации не менее 400. Таким образом, даже эластифицированная нитроцеллюлоза представляет собой жесткоцепный полимер, «механический» сегмент которого составляет ~400 звеньев, понимая под сегментом минимальный молекулярный вес или минимальную степень полимеризации полимера, определяющих возникновение высокоэластических свойств, т. е. проявление гибкости цепи. Величина сегмента эластифицированной нитроцеллюлозы в 20 раз выше, чем у такого весьма гибкого

полимера, каковым является полиизобутилен ⁽³⁾, и в 5 раз выше, чем у такого полужесткого полимера, каковым является полихлорвинил ⁽⁴⁾.

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут

Поступило
18 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, ДАН, 95, № 3, 583 (1954). ² П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, Высокомолекулярные соединения, Сборн. 12, 44 (1952).
³ В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 23, № 5, 530 (1949). ⁴ В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН, 72, № 4, 725 (1950).