ПЭ непосредственно перед фронтом пламени может создаваться повышенная концентрация горючих газообразных продуктов разложения, что повышает горючесть материала в целом. Соответственно возрастание радиационной стойкости ПЭ будет увеличивать и его огнестойкость, а при выборе галогенорганического антипирена предпочтение следует отдавать веществам, в минимальной мере ускоряющим термодеструкцию ПЭ.

### Список литературы


1. Сирота А. Г., Сироткина В. А., Кузнецова Е. П., Виноградова Т. Б., Шабадаш А. Н. // Получение, структура и свойства модифицированных аморфно-кристаллических термопластов / Под ред. А. Г. Сироты и др. Л., 1986. С. 22.
2. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1962. С. 382.
3. Несмеянов А. Н. Радиохимия. М., 1978. С. 127.
4. Брагинский Р. П., Парфенова Д. С., Троицкий Н. Д., Финкель Э. Э., Червонцева Г. М. // Пласт. массы. 1972. № 1. С. 15.
5. Солнышкова Л. Ф., Цыро З. Н., Васильченко Е. А., Ирлина Л. А., Пукшанский М. Д., Румянцев В. Д. Там же. 1975. № 12. С. 16.
6. Федеев С. С., Майорова Н. З., Суртаев А. Ф., Румянцев В. Д., Богданова В. В., Лесникович А. И. // ВМС. 1985. Т. А27. № 3. С. 543.
7. Федеев С. С., Майорова Н. З., Лесникович А. И., Богданова В. В., Румянцев В. Д. // ВМС. 1983. Т. Б25. № 3. С. 150.
8. Свиридов В. В. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Минск, 1964. Ч. 1. С. 390.
9. Гвоздюкевич И. Ф., Федеев С. С., Богданова В. В., Гуслев В. Г., Коваленко К. К., Бердинская О. Н., Лесникович А. И. // Защита металлов. 1984. № 2. С. 297.
10. Гвоздюкевич И. Ф., Нестеренко Л. Ф., Федеев С. С. // Пласт. массы. 1986. № 7. С. 47.


*УДК 678-19 : 661.728*

*Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ, Т. А. САВИЦКАЯ, Д. Д. ГРИНШПАН, В. М. СИДЕРКО, Л. А. СУДНИК*

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК, СФОРМОВАННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С СИНТЕТИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ

Известна возможность использования системы диметилацетамид—хлорид лития (ДМАА—LiCl) для растворения целлюлозы и ее смесей с другими полимерами [1]. Однако исследования физико-механических свойств материалов, полученных при переработке этих растворов, практически не проводились.

Целью работы являлось изучение физико-механических свойств композиционных пленочных материалов на основе целлюлозы и синтетических полимеров, полученных путем формования из совместных растворов в общем растворителе ДМАА—LiCl.

В качестве исходных материалов использовали целлюлозу, ПММА, ПАН и ПВХ с молекулярными массами $2{,}7 \cdot 10^5$, $1{,}5 \cdot 10^5$, $3{,}6 \cdot 10^4$ соответственно. Молекулярные массы синтетических полимеров определяли по методике [2], целлюлозы — [3]. Композиционные пленки получали из совместных растворов целлюлозы с ПАН, ПВХ и ПММА в ДМАА—LiCl методом сухо-мокрого формования. Концентрация формовочных растворов составляла 4,5 %. В качестве осадительной ванны использовали воду. Механические свойства пленок оценивали по известным методикам [4]. Удельную проницаемость ($G$), средний радиус пор ($R$) композиционных пленок определяли при давлении 0,15 МПа и температуре 20 °С на мембранном фильтре ФМО2-200, пользуясь методиками, применяемыми в настоящее время при тестировании ультрафильтрационных мембран [5]. Исследования поверхностей пленок проводили на сканирующем электронном микроскопе Тесла-БС 300 (ЧССР).

Зависимость разрушающего напряжения (σ) и относительного удлинения ($\Delta l$) при одноосном растяжении от состава пленки представлена на рис. 1. Для всех систем полученные зависимости экстремальны, при этом пленки, сформованные из растворов смесей целлюлоза — синтетический полимер состава 99 : 1, отличаются не только наибольшей прочностью, но и высоким разрывным удлинением. В литературе такое явление известно как «антипластификация» [6]. В этом случае реализуется механизм межструктурной, или межпачечной пластификации [7], когда пластификатор ограниченно совмещается с основным полимером (в данном случае целлюлозой), распределяется по границам его вторичных структурных образований и, играя роль «смазки», облегчает протекание в пленке релаксационных процессов, что способствует формированию пленок с равновесной структурой. При переходе к смесям с большим содержанием второго компонента σ и $\Delta l$ непрерывно уменьшаются, что, вероятно, можно объяснить ухудшением совместимости полимеров в растворе при приближении соотношения полимеров 1 : 1. Следует отметить, что при равном содержании компонентов в смеси для всех изученных систем получены очень хрупкие пленки, непригодные для механических испытаний. Наиболее прочными являются пленки, полученные на основе смесей Ц — ПВХ, а наиболее эластичными Ц — ПАН. Наименьшей прочностью и наибольшей хрупкостью отличается система Ц — ПММА.

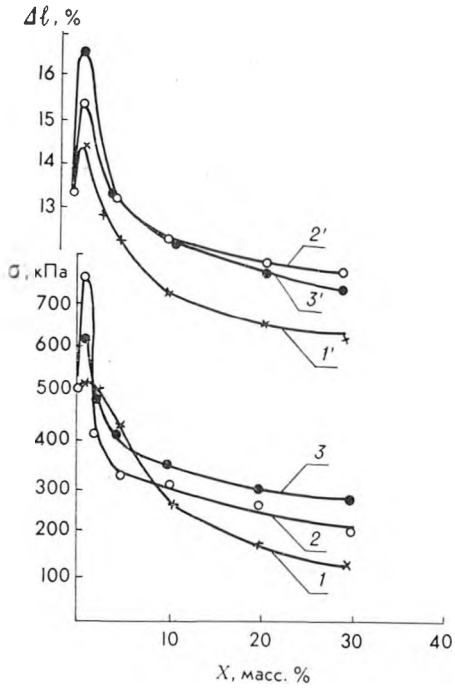


Рис. 1. Зависимость разрывного напряжения (σ) и удлинения ($\Delta l$) композиционных пленок целлюлоза — синтетический полимер от содержания второго компонента (*X*):
*1*, *1'* — Ц — ПММА; *2*, *2'* — Ц — ПАН; *3*, *3'* — Ц — ПВХ

Структура поверхности полученных композиционных пленок целлюлоза — синтетический полимер показана на электронных микрофотографиях рис. 2. Видно, что в зависимости от состава пленки могут быть реализованы самые различные типы структур. Причем поверхность чисто целлюлозной пленки (см. рис. 2, *а*) обладает характерным складчатым рельефом, который исчезает уже в присутствии 2 % синтетического полимера (см. рис. 2, *б*).

Разнообразный характер структурных образований бикомпонентных пленок обусловлен, вероятно, как различной природой смешиваемых полимеров, так и разной степенью их совмещения с целлюлозой. При этом существенное влияние на форму и размеры различаемых на микрофотографиях структурных элементов должны оказывать также условия формования, размеры надмолекулярных образований полимеров и характер их распределения в совместном растворе. Так, пленки, полученные из растворов смесей с малым содержанием второго компонента, отличающихся повышенной кинетической устойчивостью, обладают и более однородной поверхностью (см. рис. 2, *б*). При сравнении поверхностей пленок разных систем видим, что большая однородность присуща пленкам, сформованным из самой устойчивой системы Ц—ПАН. Наличие достаточно однородного рельефа свидетельствует о равномерном распределении компонентов в твердой фазе, что, очевидно, является отражением их

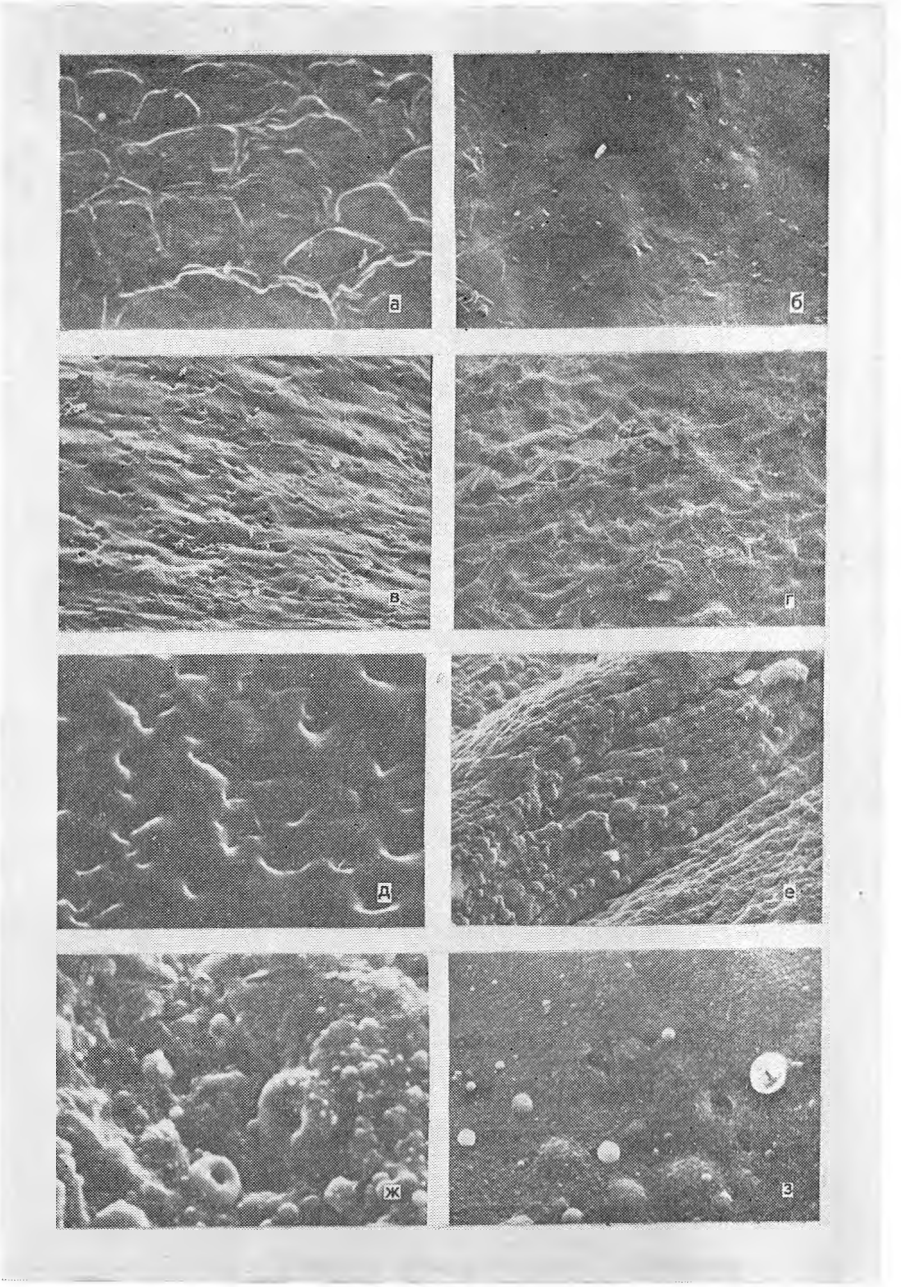


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии поверхностей композиционных пленок целлюлоза — синтетический полимер состава:

*а* — Ц (×200); *б* — Ц — ПАН (98 : 2, ×200); *в* — Ц — ПАН (90 : 10, ×200); *г* — Ц — ПАН (50 : 50, ×200); *д* — Ц — ПВХ (98 : 2, ×2000); *е* — Ц — ПВХ (90 : 10, ×2000); *ж* — Ц — ПВХ (50 : 50, ×2000); *з* — Ц — ПММА (50 : 50, × ×2000)

равномерного распределения в растворе. Возрастание доли синтетического компонента в смеси ведет во всех рассматриваемых случаях к увеличению степени гетерогенности структуры поверхности пленок (см. рис. 2, *б—ж*). На микрофотографиях поверхности пленок Ц—ПАН состава 90 : 10 и 50 :50 (см. рис. 2, *в, г*) отчетливо различимы поры, которых больше на единице поверхности в случае меньшего содержания синтетического полимера в смеси.

Нами определена проницаемость композиционных пленок по воде, на

основании которой рассчитаны средние радиусы пор. Приведенные на рис. 3 зависимости свидетельствуют о существенном изменении пористой структуры целлюлозной пленки с введением в ее состав синтетического полимера. Причем пористая структура материала зависит как от количества добавляемого полимера, так и от его химической природы (см. рис. 3). Самые мелкие поры образуются в пленках Ц — ПАН, которые формуются из растворов с наибольшей кинетической устойчивостью. Высокие значения для смесей Ц — ПММА можно, по-видимому, объяснить тем, что для данных пленок в области составов 90 : 10—50 : 50 на стадии формования наблюдалось раздельное высаждение смешиваемых полимеров (см. рис. 2, *з*), которое проявилось в том, что прозрачные целлюлозные пленки содержали визуально различимые включения ПММА. Это, естественно, привело к образованию сильно выраженной гетерогенной структуры пленок, сказавшейся на их транспортных свойствах (см. рис. 3).

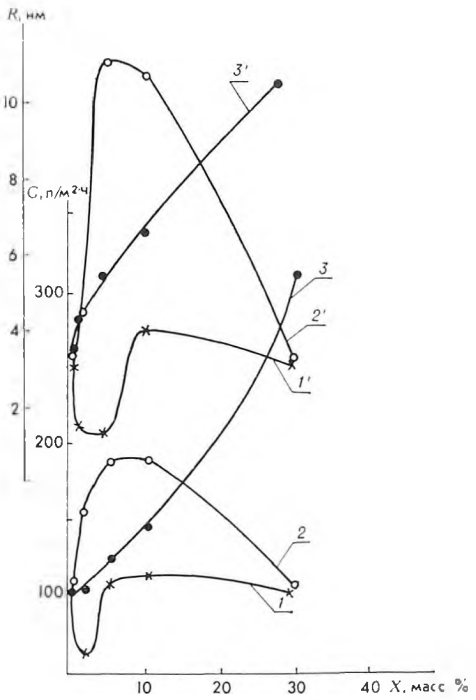


Рис. 3. Зависимость проницаемости (*G*) и среднего радиуса пор (*R*) композиционных пленок целлюлоза — синтетический полимер от содержания второго компонента (*X*):
*1*, *1'* — Ц — ПАН; *2*, *2'* — Ц — ПВХ; *3*, *3'* — Ц — ПММА

Таким образом, установленно, что практически для всех изученных композиционных пленок зависимость «свойство — состав» носит экстремальный характер. Наилучшие свойства наблюдаются при содержании второго компонента в смеси 1—5 %. Дальнейшее увеличение доли синтетического полимера в композиции приводит, как правило, к ухудшению физико-механических показателей пленочных материалов и увеличению степени их гетерогенности. Исключением в данном случае является система Ц — ПАН, характеризующаяся высокими прочностными показателями практически во всей области составов. При этом, изменяя качественный и количественный состав композиции целлюлоза — синтетический полимер, можно варьировать проницаемость полученных нами пленочных материалов в пределах 60—450 л/м² · ч.

## Список литературы


1. Патент Франции № 8300319.
2. Практикум по физике и химии полимеров. М., 1977. С. 174.
3. Болотникова Л. С., Данилов С. Н., Самсонова Т. И. // ЖПХ. 1966. Т. 39. № 11. С. 176.
4. Демина Н. В., Моторина А. В., Немченко З. А. и др. Методы физико-механических испытаний химических волокон, нитей, пленок. М., 1969. С. 400.
5. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны. М., 1981. С. 232.
6. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., 1975. С. 248.
7. Каргин В. А. и др. // Докл. АН БССР. 1960. Т. 135. № 2. С. 357.