

Обсудим теперь кратко вопрос об адсорбции разветвленной макромолекулы с большим числом мономерных звеньев в каждой боковой цепи. Для этого случая нетрудно развить теорию, аналогичную изложенной выше. Однако при этом оказывается неверным утверждение об аналитической зависимости  $\Phi_{\text{af}}$  от температуры [9]. Это означает, что в системе могут происходить два разных фазовых перехода второго рода, связанных с адсорбцией основной и боковых цепей. Оба они могут быть подробно исследованы с помощью изложенных выше методов.

В заключение отметим, что если наиболее сильно взаимодействуют с поверхностью мономеры не боковых, а основной цепи, то боковые цепи сорбируются практически независимо друг от друга. Если каждая боковая цепь содержит небольшое число мономерных звеньев, то сорбция боковых цепей происходит плавно, некооперативно; она может иметь характер резкого кооперативного явления только при длинных боковых цепях, когда сорбция каждой боковой цепи близка к фазовому переходу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974.
2. Birshtein T. M. Macromolecules, 1979, v. 12, № 4, p. 715.
3. Лифшиц И. М. Ж. эксперим. и теорет. физики, 1968, т. 55, № 6, с. 2408.
4. Lifshits I. M., Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. Rev. Mod. Phys., 1978, v. 50, № 3, p. 683.
5. Rubin R. J. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, № 5, p. 2130.
6. Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Успехи физич. наук, 1979, т. 127, № 3, с. 353.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1963.
8. Гросберг А. Ю., Либероль Б. Д. Биофизика, 1976, т. 21, № 4, с. 610.
9. Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
15.XII.1980

УДК 541.64:537.226:547.(458.82+26'117)

#### ДИПОЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЕ, ПЛАСТИФИЦИРОВАННОЙ ДИБУТИЛФТАЛАТОМ И КАСТОРОВЫМ МАСЛОМ

Стецовский А. П., Шидяков С. И., Копытова Д. И.,  
Тарасова Л. В., Рогов Н. Г.

Нитроцеллюлоза (НЦ) — широко используемый в промышленности материал, причем используемый только в пластифицированном состоянии. В связи с этим изучение процессов взаимодействия НЦ с пластификаторами представляет не только научный интерес, но имеет и большое практическое значение. Исследования диэлектрических свойств пластифицированных полимеров показали возможность получения методами диэлектрической спектрометрии ценной информации о механизмах процессов взаимодействия полимеров с пластификаторами [1—6]. Однако число работ, посвященных исследованию диэлектрических свойств пластифицированной НЦ, крайне ограничено [7, 8]. Настоящая статья восполняет в известной степени этот пробел и посвящена исследованию диэлектрических свойств НЦ, пластифицированной широко используемыми на практике пластификаторами: дигидроталатом (ДБФ) и касторовым маслом, из которых первый является по отношению к НЦ пластификатором молекулярного, а второй — структурного типа [9].

Исследовали бинарные системы НЦ — ДБФ и НЦ — касторовое масло. Использовавшаяся НЦ имела следующие характеристики: содержание азота по Лунге 12%, степень полимеризации по данным вискозиметрии 350. Бинарные системы получали:

смещением компонентов под водой при температуре 40–45° с последующим вальцеванием для равномерного распределения пластификатора и удаления воды при 80–90°. Образцы для проведения исследований прессовали из измельченного отвальпованного полотна (системы НЦ – ДБФ) или порошка (системы НЦ – касторовое масло) в виде таблеток толщиной 0,5 и диаметром 30 мм. Перед проведением измерений исследованные образцы выдерживали в атмосфере воздуха с относительной влажностью 20–35% при температуре 20–30° в течение 10 сут для удаления остаточной влаги. Измерения диэлектрических свойств проводили по методике, описанной в работе [10].

Основные результаты проведенных исследований представлены на рис. 1 – 4. В исходной НЦ в изученном температурном интервале (–130 – +130°) на частотах 1–5·10<sup>6</sup> Гц был обнаружен один релаксационный процесс (рис. 1, а). Линейный характер зависимости логарифма времени релаксации этого процесса от 1/T (рис. 2, б) дает основание отнести его к процессам локального типа. На основании сопоставления результатов работ [11, 12], в которых показано, что процесс дипольной релаксации локального типа в целлюлозе обусловлен ориентационными движениями первичных –ОН-групп, с данными наших исследований с достаточным основанием можно утверждать, что наблюдаемый в НЦ процесс дипольной релаксации обусловлен врашениями первичных нитратных групп, о чем свидетельствует смещение релаксационного процесса в НЦ на ~40° в сторону более высоких температур по сравнению с целлюлозой.

Как видно из рис. 1, а, релаксационный максимум фактора потерь в системе, содержащей 30% ДБФ, смещен в сторону высоких температур на 60° по сравнению с положением максимума  $\epsilon_2$  в НЦ и на 70° по сравнению с ДБФ. На основании этого можно сделать заключение о том, что наблюдаемый в данной системе релаксационный процесс обусловлен поляризацией сольватных комплексов, образовавшихся в результате взаимодействия полярных групп НЦ и ДБФ. Такой вывод подтверждается данными рентгеноструктурных исследований системы НЦ – ДБФ [13]. Здесь следует подчеркнуть исчезновение в системе, содержащей 30% ДБФ, локальных форм движения нитратных групп НЦ, что проявляется в отсутствии на температурной зависимости  $\epsilon_2$  максимума в области –80 – –70° на частоте 10 Гц (рис. 1, а). Зависимость  $\lg \tau = \varphi(1/T)$  процесса дипольной релаксации в этой системе (рис. 2, а) нелинейна, что является признаком кооперативной природы переходов, лежащих в основе молекулярных движений кинетических единиц.

В системах НЦ – ДБФ, содержащих ДБФ более 30%, наблюдали диэлектрически активные релаксационные процессы кооперативного типа, смешавшиеся по мере увеличения содержания ДБФ в область более низких температур (рис. 1, а и 2, а). Понижение температуры максимума коэффициента потерь на частоте 10 Гц происходит линейно с увеличением содержания ДБФ в системе, что в соответствии с существующими представлениями является характерным признаком молекулярного механизма пластификации [9].

В работе [14] показано, что температурная зависимость времени релаксации кооперативных процессов дипольной поляризации в полимерах подчиняется уравнению

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{T + T_0}{T - T_0} \right)^{U_0^k \exp \beta^k (T_0 - T) / 2kT}, \quad (1)$$

где  $U_0^k$  – энергия активации кооперативных процессов при  $T = T_0$ ,  $T_0$  – температура, при которой  $\tau \rightarrow \infty$ ,  $\tau_0 = 10^{-13}$  с – период собственных колебаний молекулярных диполей;  $\beta^k$  – температурный коэффициент энергии активации.

На основании имеющихся экспериментальных зависимостей  $\lg \tau = \varphi(T)$  нами были вычислены параметры уравнения (1) для всех исследованных систем. Результаты этих вычислений (рис. 3) показывают, что

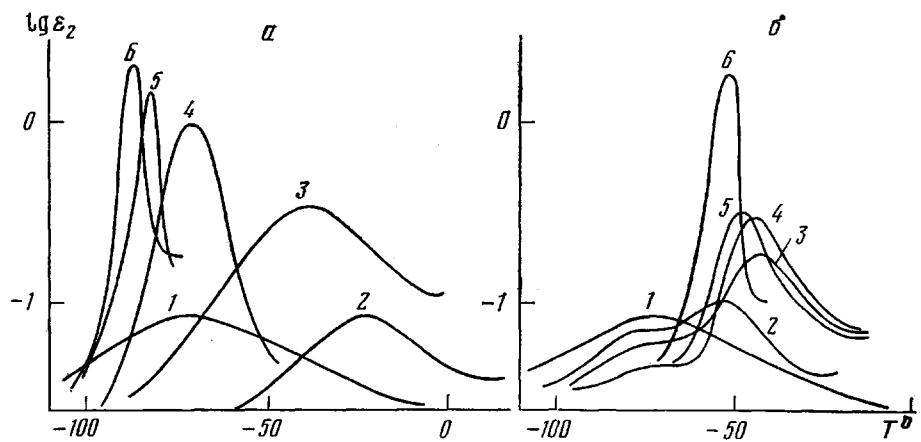


Рис. 1. Температурные зависимости фактора потерь  $\varepsilon_2$  на частоте 10 Гц для систем НЦ – ДБФ (а) и НЦ – касторовое масло (б). а: содержание ДБФ 0 (1), 30 (2), 50 (3), 70 (4), 90 (5) и 100 вес.% (6); б: содержание касторового масла 1 и 5 (1), 15 (2), 25 (3), 35 (4), 45 (5) и 100 вес.% (6)

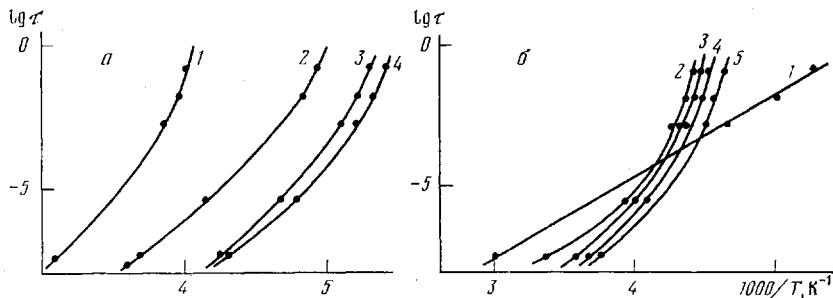


Рис. 2. Температурные зависимости времен релаксации процессов дипольной поляризации в системах НЦ – ДБФ (а) и НЦ – касторовое масло (б); а: содержание ДБФ 30 (1), 70 (2), 90 (3) и 100 вес.% (4); б: содержание касторового масла 1 и 5 (1), 15 (2), 25 (3), 35 (4), 45 (5) и 100 вес.% (5)

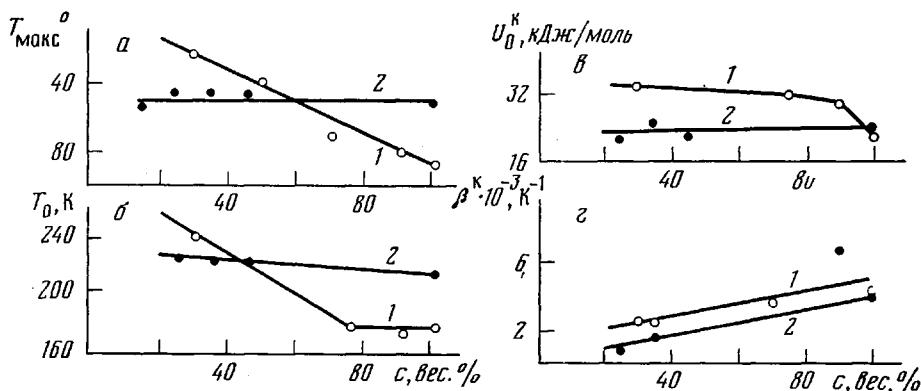


Рис. 3. Зависимости температуры максимума фактора потерь на частоте 10 Гц  $T_{\max}$  (а), температуры  $T_0$  (б), энергии активации кооперативных процессов дипольной релаксации  $U_0^k$  (в) и коэффициента  $\beta^k$  (г) от содержания пластификаторов ДБФ (1) и касторового масла (2)

температура  $T_0$  в системе НЦ – ДБФ уменьшается пропорционально росту содержания ДБФ только до концентрации его ~70 вес.%, а далее остается неизменной (рис. 3, б); энергия активации  $U_0^*$  не изменяется в пределах концентрации ДБФ от 30 до 70%, а затем уменьшается с 34,9 до 23,1 кДж/моль; температурный коэффициент энергии активации  $\beta^*$  увеличивается с возрастанием содержания ДБФ до 70%, а затем остается неизменным. На основании этих результатов можно предполагать, что при содержании ДБФ более 70% в системе появляется «свободный», т. е. не взаимодействующий с НЦ пластификатор, что, по-видимому, находится в соответствии с результатами, полученными в работе [15].

Диэлектрическое поведение систем НЦ – касторовое масло существенным образом отличается от систем НЦ – ДБФ. Во-первых, как видно из

Рис. 4. Зависимости величин максимумов фактора потерь на частоте 10 Гц в системах НЦ – ДБФ (а) и НЦ – касторовое масло (б) от содержания пластификаторов

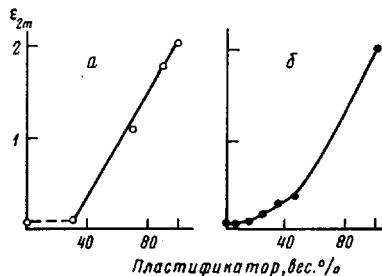


рис. 1, б, во всем изученном диапазоне концентраций касторового масла в системах НЦ – касторовое масло наблюдали низкотемпературный процесс дипольной релаксации, обусловленный локальными формами движения первичных нитратных групп НЦ. Во-вторых, наблюдаемый в системах НЦ – касторовое масло высокотемпературный процесс дипольной релаксации кооперативного типа (рис. 1, б и 2, б) во всем признакам должен быть отнесен к релаксации дипольной поляризации, обусловленной подвижностью молекул касторового масла. О существовании слабого взаимодействия молекул касторового масла с молекулами НЦ свидетельствует небольшое смещение положения высокотемпературных релаксационных максимумов фактора потерь в системах НЦ – касторовое масло по сравнению с чистым маслом в сторону высоких температур на 7–10° (рис. 1, б и 3, а). К аналогичным выводам приводят и результаты расчетов активационных параметров, выполненные нами и представленные на рис. 3, б, г.

На основании изложенного можно предположить следующую картину взаимодействия рассматриваемых пластификаторов с НЦ. При введении в НЦ ДБФ в количествах до 30 вес.% ДБФ взаимодействует с НЦ, разрушая ее надмолекулярную структуру и образуя с молекулами НЦ сильватные комплексы. Этот процесс завершается при содержании ДБФ ~35 вес.%, о чем свидетельствует резкий перегиб в зависимости фактора потерь от содержания ДБФ (рис. 4, а). Следует подчеркнуть, что эта концентрация ДБФ соответствует мольным соотношениям, когда одна молекула ДБФ приходится на два пиранозных кольца. На основании этого можно предположить, что роль ДБФ на данном этапе пластификации сводится к разрыву межмолекулярных водородных связей в НЦ, благодаря чему и появляется сегментальная подвижность ее макромолекул. При увеличении содержания ДБФ сверх 35 вес.%, происходит разрушение внутримолекулярных водородных связей, которое приводит к дальнейшему росту сегментальной подвижности, выражющейся в снижении температуры максимума фактора потерь и  $T_0$ . При концентрации ДБФ ~70 вес.%, когда на каждое пиранозное кольцо будет приходиться по две молекулы ДБФ, этот процесс завершается, что выражается в прекращении изменения величины  $T_0$ . Дальнейшее увеличение содержания ДБФ в системе (свыше 70 вес.%) уже не сопровождается существенными эффекта-

ми взаимодействия его молекул с молекулами НЦ и изменением их гибкости, а оказывает просто разбавляющее действие, приводящее лишь к некоторому снижению величины потенциальных барьеров кооперативных переходов.

Введение в НЦ касторового масла не сопровождается столь заметными изменениями структуры и молекулярной подвижности обоих компонентов. Роль касторового масла сводится к тому, что оно проникает в межпачечное пространство и, слабо взаимодействуя с поверхностными слоями элементов надмолекулярных структур, что проявляется в некоторой застороженности подвижности молекул касторового масла и отклонении зависимости  $\varepsilon_2$  от концентрации касторового масла от аддитивной (рис. 4, a), играет роль смазки между ними. В соответствии с этим в отличие от системы НЦ — ДБФ в системах НЦ — касторовое масло изменения релаксационных свойств и активационных параметров в исследованных диапазонах концентрации пластификаторов малозаметны и монотонны (рис. 3).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Г. П., Миркамилов Д. М., Готлиб Ю. Я., Лобанов А. М., Волчек Б. З. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 9, с. 1967.
2. Разинская И. Н., Козлов П. В., Штаркман Б. П. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 3, с. 516.
3. Михайлов Г. П., Лобанов А. М., Миркамилов Д. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 4, с. 826.
4. Кулезнев В. Н., Клыкова В. Д. Коллоидн. ж., 1968, т. 30, № 1, с. 44.
5. Колесов С. Н. В кн.: Релаксационные явления в твердых телах. М.: Машиностроение, 1978, с. 582.
6. Колесов С. Н. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 4, с. 650.
7. Колесов С. Н. Изв. АН УзССР. Серия физ.-мат. наук, 1966, т. 6, с. 69.
8. Чеперегин Э. А., Бакаев А. С., Шнеерсон Р. И., Стецовский А. П. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, вып. 57, с. 209.
9. Козлов П. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 6, с. 660.
10. Стецовский А. П., Садовников А. М., Тарасова Л. В., Журавлева Л. А. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, № 5, с. 1253.
11. Михайлов Г. П., Артюхов А. И., Борисова Т. И. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 2, с. 138.
12. Борисова Т. И., Петропавловский Г. А., Котельникова Н. Е. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2031.
13. Свиридов А. Ф., Перчин А. И., Гуменюк Г. Я., Шидяков С. И., Сонин А. Ф. Материалы научно-технической конференции по пластификации полимеров. Казань: 1980, с. 152.
14. Стецовский А. П. Высокомолек. соед., в печати.
15. Гальперин Д. И., Мосеев А. Н. Коллоидн. ж., 1957, т. 19, с. 167.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
15.XII.1980

УДК 541.64:539.3

#### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕЙ ПОЛИСТИРОЛА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ В РЕЖИМЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

*Болотникова Л. С., Евсеев А. К., Панов Ю. Н.,  
Френкель С. Я.*

При смешении полимерных материалов образуются композиции, свойства которых отличаются от аддитивных свойств составляющих. В первую очередь это проявляется в условиях реологических опытов. Причина особенностей поведения смесей кроется в их структуре. Но, как правило, анализ структуры проводили в условиях, когда исходное состояние материалов нарушалось сильным деформированием [1—3]. Избежать этого