

УДК 541.64:539.3:547.458.82

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ
СВОЙСТВА СМЕСЕЙ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА
И ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Петропавловский Г. А., Ларина Э. И., Захаров С. К., Володин В. П.,
Измаилова П. А., Гладченко С. В., Борисова Т. И.

Исследованы диэлектрические, динамические, термомеханические и деформационно-прочностные свойства смесей бутадиен-стирольного каучука и эфиров целлюлозы (метилицеллюлозы и карбоксиметицеллюлозы), полученных совмещением их водных дисперсий. Показано, что эфиры целлюлозы создают жесткую армирующую структуру композита. Свойства такого композита определяются не только количеством армирующего компонента, но и физико-химическими свойствами эфира целлюлозы и синтетического полимера. Полученные материалы упруги, прочны, термоэластичны, свойства их можно изменять в широких пределах, варьируя соотношения пластичного и жесткого компонентов.

Возможность регулирования в широких пределах практически ценных свойств — одна из причин растущего интереса к полимерным смесям [1–3]. Примером перспективного способа их получения может служить механическое смещение дисперсий синтетического латекса и водных растворов эфиров целлюлозы, использованное в данной работе.

Кинетически устойчивые системы такого рода были получены на основе бутадиен-стирольного латекса (БСК) со средним размером частиц 60 нм и простых эфиров целлюлозы — метицеллюлозы (МЦ) и карбоксиметицеллюлозы (КМЦ). Характеристика исходных веществ, получение полимерных смесей и их реологические свойства описаны ранее [4]. Измерения диэлектрических характеристик выполнены при температурах -160 – $+140^\circ$. Измерения тангенса угла диэлектрических потерь δ проводили на звуковом мосте МЛЭ-1. Все измерения выполняли в герметичной ячейке, заполненной осущенным воздухом. Электродами служили прижимные хромированные диски из латуни.

Динамические механические свойства композитов и их составляющих изучали при частоте 660 Гц в широком интервале температур на пленках размером $0,3 \times 7,0 \times 10$ мм³ на установке, описанной в работе [5].

Термомеханические испытания пленок проводили на приборе с автоматической записью термомеханической кривой. Испытывали образец с рабочей длиной 10 мм при нагрузке 0,25 МПа [6]. Деформационно-прочностные свойства пленок изучали на универсальной машине фирмы «Инстрон».

Известно, что процесс пленкообразования из латекса достаточно сложен [7]. С целью установления температурно-временных условий формирования пленок со стабильными свойствами использовали диэлектрический метод. Из рис. 1 видно, что стабильные значения диэлектрических характеристик, указывающие на завершение структурообразования, могут быть достигнуты при выдержке пленки БСК при комнатной температуре в течение месяца или ускоренно при постепенном повышении температуры до 120 – 140° и вакуумировании.

На рис. 2 представлены температурно-частотные зависимости δ композиций БСК — Na-КМЦ, содержащих от 0 до 100% КМЦ. Для гомополимера КМЦ (кривая 6) наблюдается одна небольшая по величине область релаксации дипольной поляризации при температурах $-(100$ – $40^\circ)$. Степень замещения в КМЦ составляет 0,48. Наблюдаемый релаксационный процесс, согласно имеющимся представлениям, можно связать с локальной подвижностью остаточных первичных гидроксильных групп [8]. Область диэлектрического α -процесса, который характеризует расстекловы-

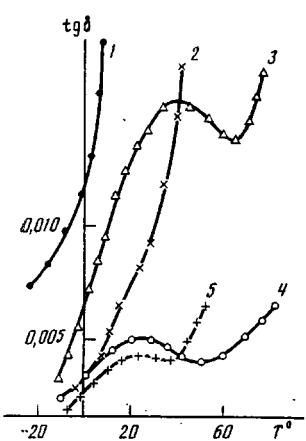


Рис. 1

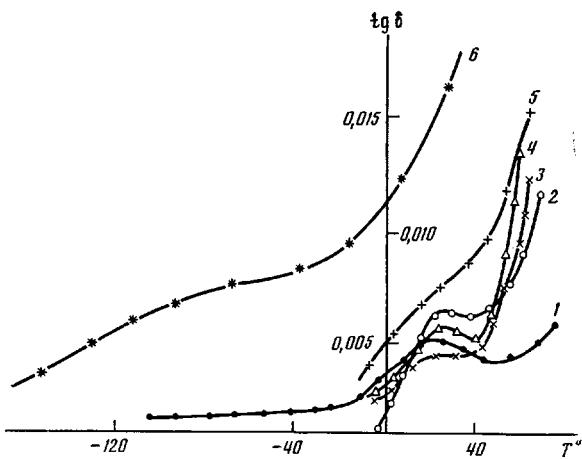


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ пленок БСК с различной температурно-временной предысторией: 1 – 22°, 96 ч; 2 – 95°, 8 ч в атмосфере сухого воздуха; 3 – 140°, 1 ч; 4 – 150°, 30 с в вакууме; 5 – 22°, 1 мес

Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ пленок БСК в отсутствие КМЦ (1) и композиций, содержащих 10 (2), 15 (3), 20 (4), 30 (5) и 100% КМЦ (6) при частоте 1 кГц

вание полимера, не наблюдается из-за высоких потерь вследствие электропроводности.

Образец пленки из латекса БСК также характеризуется единственной областью максимума $\text{tg } \delta$ (20–40°). С целью отнесения этого процесса к определенному виду молекулярного движения мы оценили температуру стеклования БСК как статистического сополимера по формуле $1/T_c = (\omega_1/T_{c1}) + (\omega_2/T_{c2})$ [9]. Здесь T_c , T_{c1} , T_{c2} – температуры стеклования соответственно латекса БСК, ПБ и ПС; ω_1 и ω_2 – мольные доли компонентов. Найденная таким образом T_c , равная -4° , оказалась близка к $T_c = -3^\circ$, определенной из диэлектрических данных по пересечению зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$ с осью температур при $\lg f_m = 0$. Следовательно, показанная на рис. 2 область максимума $\text{tg } \delta$ БСК связана с сегментальным движением макроцепей.

При введении в латекс второго компонента (КМЦ) температурный интервал проявления дипольно-сегментального процесса в пленках практически не меняется (рис. 2, кривые 2–5). Это свидетельствует о том, что подвижность кинетических сегментов БСК осуществляется в среде себе подобных. Иными словами, при содержании в композициях от 100 до 70% БСК последний сохраняет сегрегированную фазу.

Аналогичное заключение следует из результатов исследования температурных зависимостей динамических механических свойств БСК и его смесей с КМЦ или МЦ (рис. 3). Зависимости $\text{tg } \delta_m$ для гомополимеров МЦ и КМЦ на рис. 3 не приводятся, так как релаксационный переход у них не разрешается: они деструктируют задолго до достижения температуры релаксационного α -перехода. На температурных зависимостях E и $\text{tg } \delta_m$ полимерных композиций БСК с МЦ и КМЦ имеется лишь релаксационный переход, связанный с сегментальной подвижностью в БСК. Положение этого перехода на шкале температур не зависит от состава композиции. Поэтому в полном соответствии с результатами изучения диэлектрических свойств этих же композиций можно утверждать, что БСК в композиции, а следовательно, и МЦ или КМЦ, находятся в сегрегированном состоянии, т. е. компоненты смеси несовместимы.

Ход зависимости E от температуры и высота пика $\text{tg } \delta_m$ зависят от содержания МЦ или КМЦ в смеси. Самое большое значение $\text{tg } \delta_m$ достигается у БСК, у него же наблюдается наиболее резкое изменение динамического модуля упругости с температурой. Введение МЦ или КМЦ сни-

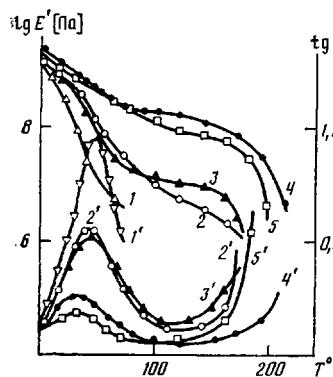


Рис. 3

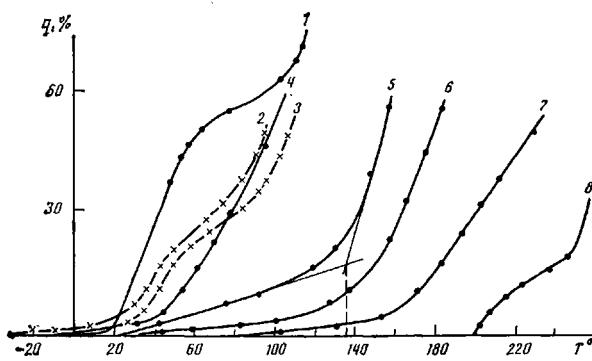


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость динамического модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta_m$ при частоте 660 Гц для пленок БСК (1, 1'), содержащих 5% КМЦ (2, 2'), 5% МЦ (3, 3'), 20% КМЦ (4, 4') и 20% МЦ (5, 5')

Рис. 4. Термомеханические кривые пленок БСК (1) и его композиций, содержащих 0,5 (2), 1 (3), 2 (4), 5 (5), 10 (6), 20 (7) и 100% МЦ (8)

жает максимальное значение пика $\operatorname{tg} \delta_m$ и тем больше, чем больше содержание введенного жесткого компонента. Динамический модуль упругости при этом начинает слабее зависеть от температуры, на этой зависимости в области температур 80–150° возникает плато, т. е. область особенно слабой температурной зависимости динамического модуля упругости. В этой области модуль упругости особенно резко зависит от содержания жесткого компонента в смеси: при введении в композицию от 5 до 20% эфира целлюлозы модуль упругости увеличивается почти на порядок. Такое изменение модуля упругости нельзя объяснить с помощью модели нормальной дисперсии, согласно которой изменение модуля не должно быть более чем двукратным [10]. В данном случае более применимо логарифмическое правило для смесей [10]

$$\lg E = \omega \lg E_1 + (1-\omega) \lg E_2,$$

где ω – объемное содержание МЦ или КМЦ; E_1 и E_2 – модули упругости МЦ или КМЦ и БСК соответственно. Это правило, как известно, хорошо описывает зависимость модуля упругости двухфазных композиций от состава для систем, в которых обе фазы непрерывны [10].

Если допустить, что частицы обеих составляющих композиции имеют сферическую форму, то количество МЦ или КМЦ, введенного в БСК, оказывается недостаточным для образования непрерывной фазы. Следовательно, можно заключить, что МЦ и КМЦ образуют в БСК армирующую структуру. Тогда становится понятным уменьшение пика $\operatorname{tg} \delta_m$ при увеличении содержания МЦ или КМЦ, так как жесткая арматура МЦ или КМЦ с увеличением их содержания принимает на себя все большую долю усилия, приложенного к образцу, и в результате пик $\operatorname{tg} \delta_m$, отвечающий мягкой компоненте, уменьшается и может совсем исчезнуть при большом содержании армирующего компонента.

Замена МЦ на КМЦ в смеси с БСК влияет на динамическое механическое поведение композита по-разному в различных интервалах температур. В области релаксационного α -перехода в БСК замена МЦ на КМЦ мало сказывается на свойствах материала. В области плато динамический модуль упругости смеси БСК с 20%-ным содержанием эфиров целлюлозы имеет близкие значения, а в случае композиций, содержащих 5% МЦ, оказывается большим, чем у смеси БСК с 5% КМЦ. Это, по всей видимости, связано с различиями в пространственной структуре армирующего компонента, меняющейся в зависимости от его природы и содержания.

Если температурная зависимость динамического модуля упругости описывает термомеханическое поведение полимерного композита при

очень малых деформациях, то термомеханические кривые, представленные на рис. 4, отражают развитие в материале больших деформаций, достигающих 50% и более.

На этих кривых четко видна область размягчения материала, обусловленного переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое (α -релаксационный переход). На термомеханической кривой для пленки из чистого латекса (рис. 4, кривая 1) при увеличении температуры при больших деформациях наблюдается торможение развития деформации ползучести, аналогичное высокоэластическому плато, после чего деформация снова резко нарастает при дальнейшем повышении температуры. Такое термомеханическое поведение характерно для каучуков сравнительно высокой ММ, когда переплетения макромолекул создают сетку [11]. Когда же время жизни таких физических узлов сетки уменьшается при увеличении температуры настолько, что в них становится заметным проскальзывание макромолекул относительно друг друга, деформация каучука начинает резко нарастать. Это в литературе часто отмечается как начало течения образца [12].

С введением в латексную пленку МЦ термомеханические кривые смещаются в область высоких температур, и участок высокоэластического плато вырождается. Следует отметить, что начало деформируемости образцов наблюдается при температуре, близкой к области стеклования БСК, что согласуется с данными диэлектрических и динамических механических исследований. Деформация пленок, содержащих 2% эфира целлюлозы, плавно возрастает с увеличением температуры вплоть до величины 10–20%. При дальнейшем увеличении температуры деформация круто нарастает. Начало резкого изменения деформации соответствует температуре эффективного размягчения композита $T_{размгч}$, а сама $T_{размгч}$ – началу разрушения арматуры, т. е. началу пластической деформации композита.

$T_{размгч}$, определенная в точке пересечения касательных, проведенных к начальному участку и возрастающей ветви кривой (как указано на рис. 4), растет с увеличением содержания МЦ в пленке, постепенно приближаясь к $T_{размгч}$ для пленок самого МЦ. Подобное влияние МЦ на $T_{размгч}$ смеси подтверждает ее роль как армирующего компонента композиции. Аналогичные термомеханические кривые наблюдали для пленок латексных полимеров этилакрилата и его сополимеров в смеси с различным количеством N-метилолметакриламида [7]. Следует отметить, что при изучении термомеханических кривых для пленок латекс – Na-КМЦ наблюдали такие же закономерности, как и для пленок БСК – МЦ. Это заставляет предположить, что как в том, так и в другом случае образуется одинаковая по своему термомеханическому поведению структура. Таким образом, данные термомеханических исследований показывают, что, регулируя состав смеси (содержание эфира целлюлозы), можно получить пленки с $T_{размгч}$ лежащей в интервале 30–180°.

Другой важной характеристикой композитов являются их деформационно-прочностные свойства. На рис. 5 приведены диаграммы растяжения пленок композиционных материалов, содержащих МЦ и КМЦ в количестве 10%. Из диаграмм рассчитывали условную прочность на разрыв f_p , модуль упругости при растяжении E и относительное удлинение при разрыве E_p . Из рисунка видно, что природа эфира целлюлозы существенно влияет на характер механического поведения и деформационно-прочностные свойства композитов. Пленки, содержащие МЦ, характеризуются наличием на диаграмме растяжения максимума – предела квазипластичности f_b при деформации $\varepsilon=70\%$, в то время как для пленки, содержащей Na-КМЦ, предел квазипластичности реализуется в виде плавного перехода при напряжении, в 2 раза меньшем, и относительном удлинении, равном $\varepsilon=10\%$; при этом происходит нарушение структуры композита и его разрушение.

Влияние содержания эфира целлюлозы и температуры на модуль упругости при растяжении пленок приведено на рис. 6. Следует отметить, что при введении в латекс 20% МЦ при 20° прочность системы

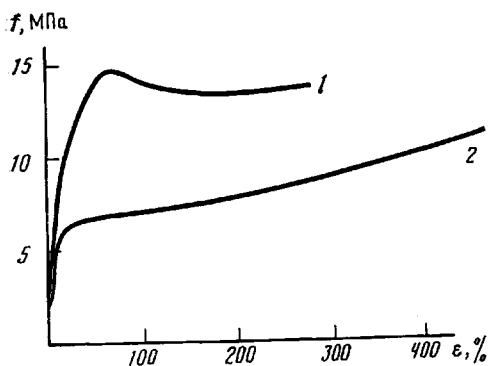


Рис. 5

Рис. 5. Диаграммы растяжения композиционных пленок, содержащих 10% МЦ (1) и 10% КМЦ (2)

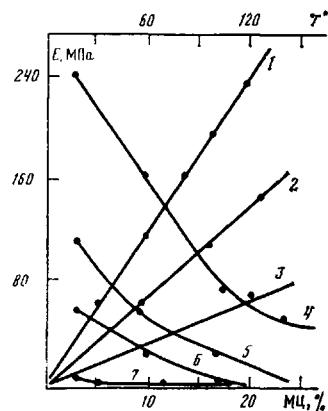


Рис. 6

Рис. 6. Влияние количества эфира целлюлозы (1-3) и температуры (4-7) на величину модуля упругости E пленок композитов, содержащих 20, 10, 5 и 0% МЦ (4-7) при 20, 60 и 140° (1-3)

увеличивается в ~ 8 раз, а модуль упругости в ~ 30 раз по сравнению с латексной пленкой. С ростом температуры эти характеристики уменьшаются, причем с наибольшей скоростью при увеличении температуры от 20 до 60°. Аналогичные закономерности наблюдали и для пленок, содержащих Na-КМЦ. Показатели повышения прочности для пленок латекс – КМЦ значительно меньше, чему будет дано объяснение ниже. Следует отметить, что относительное удлинение при разрыве уменьшается как с ростом содержания в системе МЦ, так и с увеличением температуры симбатно изменению прочности пленок при разрыве.

Изменение упругих прочностных свойств пленок БСК под действием температуры определяется особенностями гетерогенного строения смеси. Можно предположить, что прочность связей между частицами самого латекса, вероятно, меньше, чем прочность связей внутри частиц, поэтому при повышении температуры слабые связи разрушаются и чем выше температура, тем в большей степени ослабляются эти связи.

С целью изучения природы деформируемости пленок исследовали обратимые остаточные составляющие деформации в образцах, подвергнутых предварительной вытяжке при комнатной температуре на разных стадиях растяжения ($\epsilon = 10-60\%$). Показано, что при малых растяжениях до $\epsilon = 10\%$ деформации упругообратимые (исходный размер пленки полностью восстанавливается), при вытяжке на 30 и 60% остаточные деформации для смеси латекс – КМЦ составляют 5 и 15%, а в случае латекс – МЦ – 15 и 40%. При прогревании этих пленок в течение 1–6 мин при 150° остаточные деформации уменьшаются до 2,5 и 5% для пленок с Na-КМЦ и до 5 и 12,5% для смесей БСК – МЦ, характеризуя тем самым развивающуюся при вытяжке пластичную деформацию композита.

Исходя из совокупности данных по динамическим механическим и механическим свойствам пленок, можно предположить, что макроструктура композитов в пленках с Na-КМЦ и МЦ различна. Об этом также свидетельствует и то, что пленки с МЦ оптически прозрачны и не имеют пор, в то время как пленки с Na-КМЦ мутны и при изучении их поверхности в электронном сканирующем микроскопе заметна пористая структура образцов. Размер пор колеблется в зависимости от содержания эфира целлюлозы от 1 до 5 мкм. Можно полагать, что образование пор происходит вследствие очень высокой жесткости молекул Na-КМЦ, являющейся полиэлектролитом. В то же время МЦ, имеющая более гибкие молекулы, образует пленочную сплошную структуру на границах коалес-

цирующих глобул латекса. Возможно также, что здесь проявляются процессы смачивания и адгезии различных полимерных слоев друг к другу, в которых важную роль могут играть ПАВ – стабилизаторы латекса [13].

Таким образом, результаты работы позволяют утверждать, что смешением водных дисперсий каучука БСК с эфирами целлюлозы можно получить композиции, в которых создается внутренняя армирующая структура из эфиров целлюлозы, соединяющая глобулы конденсированной фазы БСК. Свойства таких композитов определяются не только количеством армирующего компонента, но и физико-химическими свойствами составляющих полимеров в отдельности. Так, водорастворимые эфиры целлюлозы не плавки и не термопластичны вплоть до точки химического разложения, пленки их обладают повышенной жесткостью и хрупкостью. Наоборот, бутадиен-стирольный сополимер каучукоподобен, термопластичен, пленки имеют низкий модуль упругости и высокую способность к удлинению при растяжении. Рассмотренные смеси обладают физическими свойствами, отличными от свойств отдельных компонентов, они упруги, прочны, пластичны, и эти свойства можно изменять в широких пределах, как и термостойкость материала и его релаксационные характеристики. Термомеханические и деформационно-прочностные свойства композита в значительной степени определяются количеством жесткой армирующей составляющей и в пределе стремятся к температуре размягчения и прочности пленки из самого эфира целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Денисенко Л. В. // Композиц. полимер. материалы. 1986. № 28. С. 3.
2. Ларина Э. И., Петровавловский Г. А., Малев О. А., Савелов П. П., Маркова Н. А. А. с. 1074935 СССР // Б. И. 1984. № 7. С. 10.
3. Петровавловский Г. А., Ларина Э. И., Хиценко В. В., Васильева Г. Г., Шаповалов В. В. А. с. 1168194 СССР // Б. И. 1985. № 27. С. 17.
4. Петровавловский Г. А., Ларина Э. И., Измаилова П. А. // Журн. прикл. химии. 1987. № 1. С. 243.
5. Поликарпов Ю. С., Рудаков П. П., Бессонов М. М. // Завод. лаб. 1976. № 2. С. 1517.
6. Захаров С. К., Кувшинский Е. В. // Завод. лаб. 1964. № 11. С. 1399.
7. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. М., 1980. С. 200.
8. Абрамова Е. А., Артюхов Л. И., Борисова Т. И., Буфетчикова О. Я. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1432.
9. Таэер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 543 с.
10. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 295 с.
11. Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л., 1983. 552 с.
12. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М., 1973. 447 с.
13. Еркова Л. Н., Чечик О. С. Латексы. Л., 1983. 220 с.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18.XI.1986

RELAXATIONAL AND STRAIN-STRENGTH PROPERTIES OF BLENDS OF BUTADIENE-STYRENE RUBBER WITH CELLULOSE ESTERS

Petropavlovskii G. A., Larina E. I., Zakharov S. K., Volodin V. P.,
Izmailova P. A., Gladchenko S. V., Borisova T. I.

Summary

Dielectrical, dynamic, thermomechanical and strain-strength properties of blends of butadiene-styrene rubber with cellulose esters (methyl- and carboxymethylcellulose) obtained by mixing of their aqueous dispersions have been studied. Cellulose esters are shown to form the rigid reinforcing composite structure. Properties of such composition depend not only on the amount of the reinforcing component, but also on physico-chemical properties of cellulose ester and synthetic polymer. These materials are elastic, firm, thermoplastic, their properties can be changed in the wide range by variation of the ratio of plastic and rigid components.