

экспериментальные данные лучше описываются формулой (2), учитывющей молекулярные параметры, а также термодинамическое сродство пластификатора и полимера, чем линейной зависимостью Каргина – Малинского. Вследствие проявления эффектов стеклования растворителя при высоком его содержании кривая зависимости $T_c(v_i)$ имеет S-образную форму. В связи с этим ясно, в чем причина того, что линейная зависимость температуры стеклования от объемной доли растворителя оказалась достаточно хорошим приближением в широком интервале концентраций: она является фактически аддитивной зависимостью температуры стеклования чистого полимера и наиболее низкостеклующегося растворителя.

Таким образом, предложенный подход к проблеме пластификации позволяет более обоснованно оценивать концентрационную зависимость температуры стеклования в ее взаимосвязи с молекулярными параметрами системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журков С. Н., Лерман Р. И. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 47. № 2. С. 109.
2. Каргин В. А., Малинский Ю. М. // Докл. АН СССР 1950. Т. 73. № 5. С. 967.
3. Берштейн В. А., Егорова Л. М., Егоров В. М., Синани А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2482.
4. Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Раухваргер А. В., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 731.
5. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 28. № 11. С. 2451.
6. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 28. № 11. С. 2440.
7. Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 2. С. 107.
8. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М., 1975. 248 с.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
02.10.90

Отделение Института
химической физики АН СССР

УДК 541.64 : 537.3 : 546.12

© 1991 г. В. С. Юрченко, В. Н. Лазутин, Г. В. Самсонов

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КАРБОКСИЛЬНЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ

Изучена электропроводность сетчатых карбоксильных полизелектролитов КМДМ, являющихся сополимерами метакриловой кислоты и N,N'-этилендиметакриламида, при различном содержании воды в полимере. Кривые зависимости электропроводности полимера от содержания воды имеют S-образную форму с резким ростом электропроводности в узкой области влагосодержания, совпадающей с областью расстекловивания полимера. Исследование электропроводности полимеров КМДМ от частоты переменного тока в интервале 10^3 – 10^7 Гц показало, что имеется диапазон частот, в котором электропроводность не зависит от частоты, и этот диапазон расширяется с увеличением влажности полимера.

Возможность использования сетчатых полизелектролитов в качестве влагочувствительного вещества в датчиках влажности, выходными параметрами которых являются электропроводность или емкость, определяется электрофизическими свойствами полизелектролитов в увлажненном состоянии.

В настоящей работе изучали взаимосвязь между электропроводностью G карбоксильных сетчатых полиэлектролитов и их влагопоглощением в широком интервале относительного давления паров воды p/p_0 .

В работе исследовали карбоксильные сетчатые полимеры КМДМ, полученные сополимеризацией метакриловой кислоты и N,N' -этилендиметакриламида (ЭДМА) в водном растворе 5%-ной уксусной кислоты, с разным содержанием ЭДМА.

В качестве ячейки использовали гребнеобразные серебряные электроды, расположенные на стеклянной пластине, с длиной электродов 700 мм, межэлектродными расстояниями 0,2 мм. На пластинку наносили 0,1 мл водной суспензии предварительно измельченного полимера с размером частиц ~ 10 мкм, после высушивания которой при комнатной температуре на поверхности пластиинки оставалась тонкая пленка полимера.

Электропроводность измеряли с помощью цифрового измерительного моста Е 7-8 на фиксированной частоте 1 кГц, измерительного моста Е 7-11 с генератором 3-36, позволяющего проводить измерения в диапазоне звуковых частот, и измерителя импедансов ВМ-508 («Тесла», ЧССР). Действительную часть электропроводности получали расчетным путем из измеренных параметров. Изотермы сорбции паров воды полимерами определяли изотермическим методом при 25°. Для поддержания определенной влажности в установке, описанной в работе [1], использовали насыщенные растворы неорганических солей, давление паров воды над которыми известно. Термомеханические кривые получали методом пенетрации на автоматическом приборе [2] при скорости нагревания 1 град/мин и постоянной нагрузке 1 кг/мм².

Проведенное ранее изучение набухших полимеров КМДМ методом электронной микроскопии и хроматографической порометрии показало, что полимеры КМДМ имеют гетерогенную структуру, причем с увеличением содержания ЭДМА степень гетерогенности возрастает [3]. При содержании ЭДМА 2 и 4 мол.% средний размер областей гетерогенности полимерной матрицы десятки ангстрем, при содержании ЭДМА 8 мол.% размеры сгущений и разрежений полимерной матрицы составляют сотни ангстрем.

Изотермы сорбции паров воды полимерами КМДМ приведены на рис. 1. В ионизованной форме полимера из-за электростатического отталкивания заряженных групп происходит разрушение водородных связей и снижение энергии гидрофобных взаимодействий в полимере, за счет чего наблюдается большее поглощение воды, чем полимерами в Н-форме. В области $p/p_0 < 0,6$ изотермы сорбции воды полимерами с большим содержанием ЭДМА лежат выше, чем изотермы для менее сшитых полимеров. Такое расположение изотерм сорбции паров воды объясняется неоднородностью структуры полимеров, полученных с большим содержанием ЭДМА. Участки плотно сшитого полимера, затрудняя контакты цепей полимера в дегидратированном состоянии, разрыхляют структуру полимера, уменьшают межцепочечное взаимодействие, тем самым облегчая сорбцию воды. Изотермы сорбции воды полимерами позволяют оценить количество свободной и связанной ими воды. Вода, поглощаемая в области, расположенной до второго перегиба изотермы сорбции, находится преимущественно в гидратной оболочке противоионов и фиксированных групп полиэлектролита (связанная вода), затем идет поглощение свободной воды. Количество связанной воды для всех исследованных полимеров КМДМ в Н-форме ~ 1 моль $H_2O/\text{экв}$, в Na-форме 2–4 моля $H_2O/\text{экв}$ в зависимости от содержания ЭДМА.

Измерения электропроводности проводили на переменном токе, что потребовало знания зависимости электропроводности от частоты. На рис. 2 приведена частотная зависимость электропроводности ячейки с полимером КМДМ в Na-форме с 2% ЭДМА при различной относительной влажности. Видно, что имеется диапазон частот, в котором электропро-

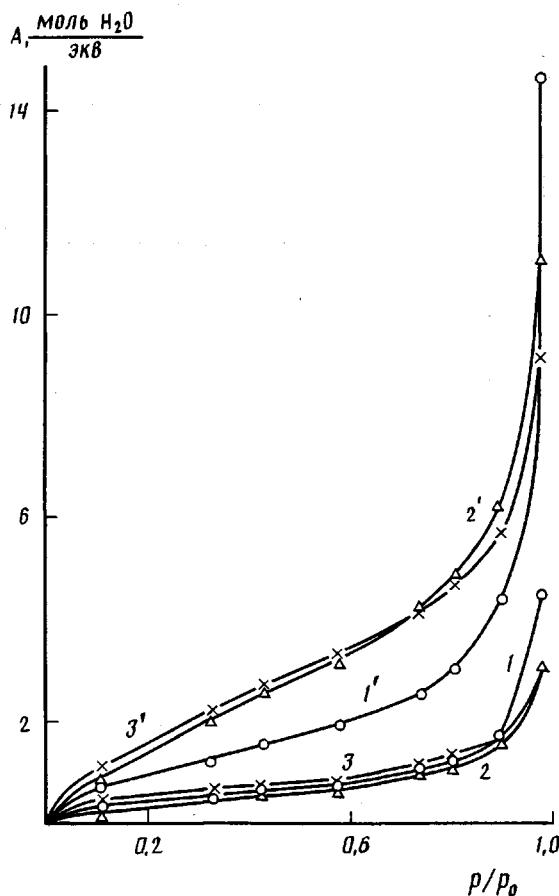


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды полимерами КМДМ в Н- (1-3) и Na-форме (1'-3') с различным содержанием ЭДМА. Здесь и на рис. 3 и 4 содержание ЭДМА 2 (1,1'), 4 (2,2') и 8 мол. % (3,3')

водность полимера не зависит от частоты, причем с увеличением влажности этот диапазон расширяется. На достаточно высоких частотах, когда период поля соизмерим со временем релаксации, проявляется релаксационный вклад, зависящий от частоты [4]. Дальнейшие измерения электропроводности проводили на частоте 1 кГц.

Измерение электропроводности ячейки с пленкой полимера КМДМ от относительного давления паров воды показало, что электропроводность полимеров КМДМ в Na-форме больше, чем в Н-форме и уменьшается с увеличением содержания ЭДМА (рис. 3). Электропроводность полимеров КМДМ в Na-форме возрастает почти линейно с повышением относительного давления паров воды. У полимеров КМДМ в Н-форме с увеличением содержания сшивающего агента начинают преобладать диэлектрические свойства, резко уменьшается электропроводность.

Зависимость электропроводности полимеров КМДМ от содержания воды η имеет S-образный вид (рис. 4). Электропроводность сетчатых полиэлектролитов определяется в основном числом свободных противоионов и их подвижностью. Возрастание электропроводности на несколько порядков в узкой области влагосодержания логичнее всего объяснить увеличением количества свободных противоионов (диссоциированных).

Известны работы, в которых наблюдался рост диэлектрической проницаемости и электропроводности полиэлектролитов в зависимости от

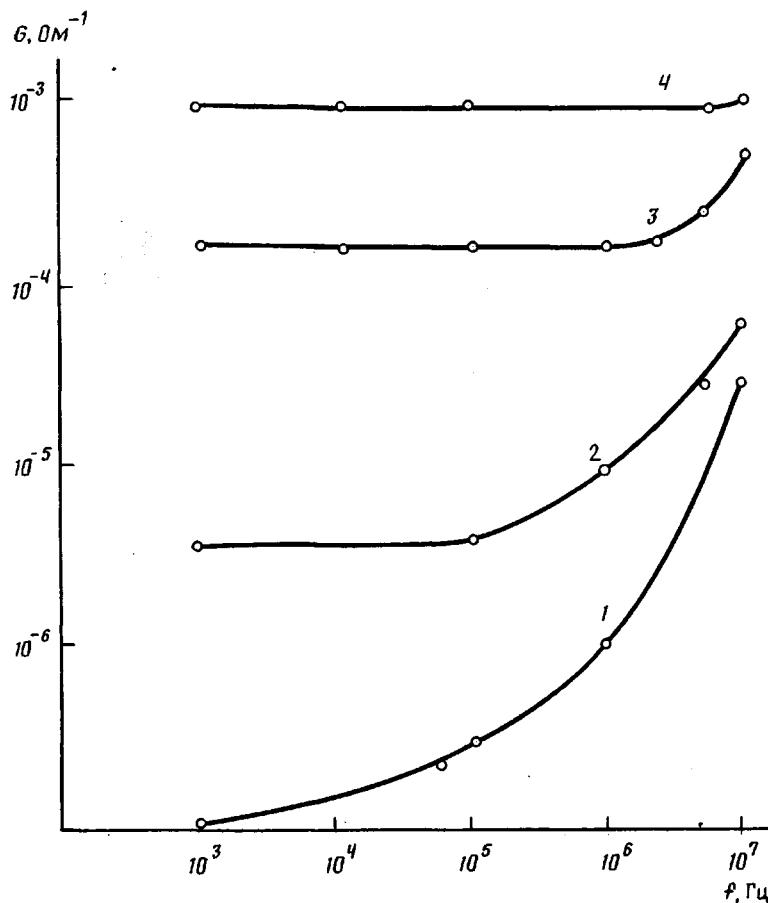


Рис. 2. Зависимость электропроводности ячейки с пленкой полимера КМДМ в Na-форме с 2 мол.% ЭДМА разной степени влажности от частоты переменного тока. $n=0,14$ (1); 0,25 (2); 0,34 (3) и 0,41 молей $\text{H}_2\text{O}/\text{экв}$ (4)

влагосодержания, и обычно изменение этих величин связывают с состоянием воды в полизэлектролите [5].

Поглощение воды полизэлектролитом, сопровождаемое набуханием системы, сложный процесс, который является наложением нескольких процессов. Так, при поглощении полярного растворителя — воды в результате ослабления сил взаимодействия макромолекул происходит пластификация полимера, которая может сопровождаться переходом полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое [6]. Процесс разрушения межцепных взаимодействий в полимерах проходит обычно кооперативно и может быть причиной резкого возрастания диссоциации карбоксильных групп, так как разрушение межцепных связей при сорбции воды увеличивает доступность карбоксильных групп для молекул воды. Кроме того, рост конформационной подвижности цепей в результате разрыва связей частично компенсирует энергетическую невыгодность процесса диссоциации полизэлектролита за счет изменения конфигурационной энталпии. Увеличение числа свободных противоионов в результате диссоциации карбоксильных групп приводит к резкому повышению электропроводности полимера. После установления процесса диссоциации кривая зависимости электропроводности от n выходит на плато.

Температуры размягчения $T_{\text{разм}}^{\text{ч}}$, полученные из термомеханических кривых, для полимеров КМДМ уменьшаются с увеличением содержания

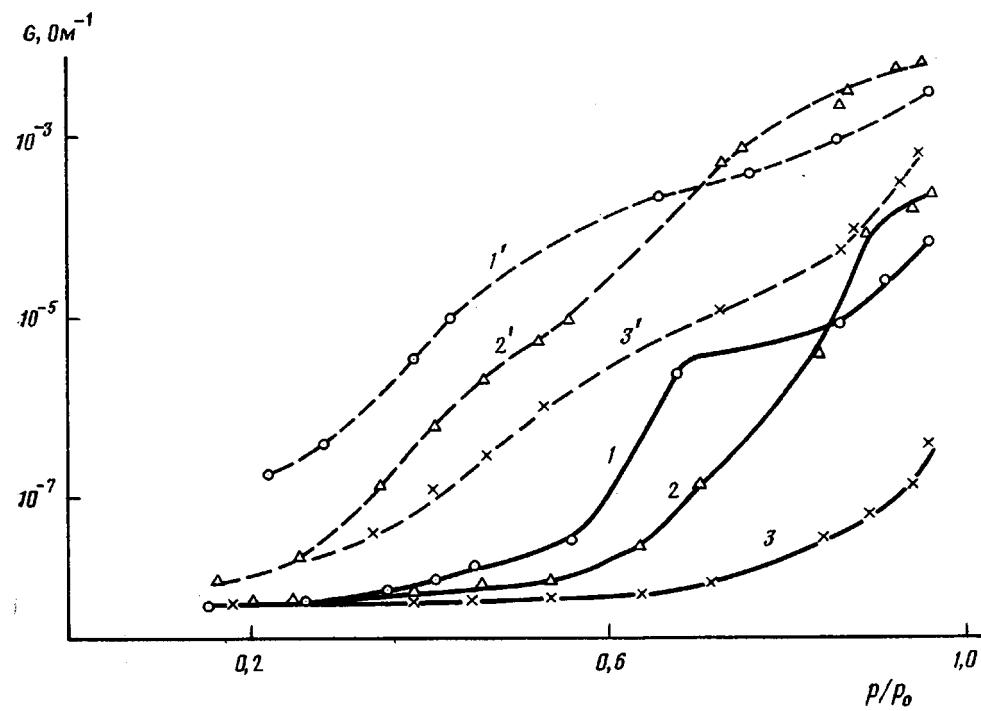


Рис. 3. Зависимость электропроводности пленок полимера КМДМ в Н- и Na-формах с разным содержанием ЭДМА от величины относительного давления паров воды

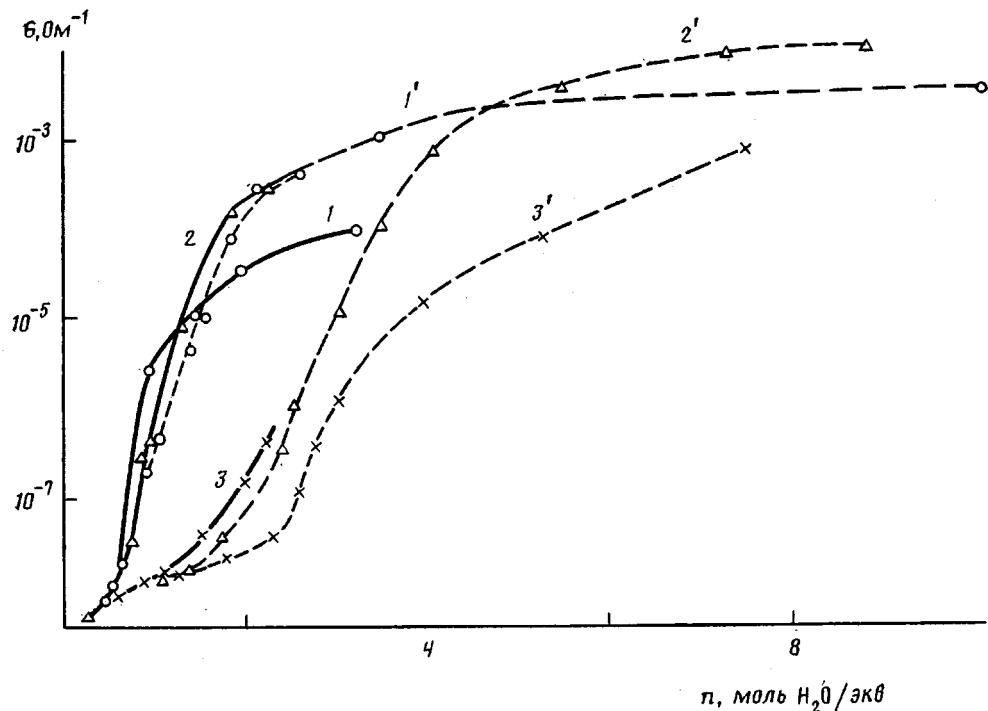


Рис. 4. Зависимость электропроводности пленок полимера КМДМ от содержания воды

воды. Например, для полимера КМДМ в Н-форме с содержанием спивателя 4 мол. % значение $T_{размягч}$ падает от 122 до -8° при возрастании содержания воды от 0,51 до 7,33 моля $H_2O/\text{экв}$ и для полимера с 2 мол. % спивателя $T_{размягч}$ падает от 71 до 36° и -16° при изменении содержания воды от 0,4 до 1,45 и 6,7 молей $H_2O/\text{экв}$ соответственно. Таким образом, область, в которой происходит резкое возрастание электропроводности, совпадает с областью расстекловывания полимера и соответствует области поглощения связанной воды.

С увеличением содержания ЭДМА в полимерах кривые зависимости электропроводности от n сдвигаются в сторону больших n . Это можно объяснить тем, что расстекловывание полимера КМДМ при увеличении содержания спивающего агента происходит при большем содержании воды. Разрушение межцепочных взаимодействий в полимере при набухании в ионизированной форме усиливается из-за электростатического отталкивания заряженных групп, поэтому рост величины G начинается при меньшей активности паров воды (рис. 2). Наличие в полимерах с высокой степенью гетерогенности областей с разной плотностью полимерной матрицы, отличающихся значениями pK [6], подвижностью цепей, приводит к более сложной зависимости электропроводности от содержания воды, чем для гомогенных полимеров, а для полимера в Н-форме величина G не достигает предельных значений в исследованном интервале n (рис. 4, кривые 3, 3').

Авторы выражают благодарность М. Ф. Лебедевой за определение температур размягчения полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г. В., Пасечник В. А. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 12. С. 2727.
2. Захаров С. К., Кузшинский Е. В. // Завод. лаб. 1964. Т. 30. № 11. С. 1399.
3. Юрченко В. С., Пасечник В. А., Кузнецова Н. Н., Рожецкая К. М., Соловьева Л. Я., Самсонов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 179.
4. Духин С. С., Шилов В. Н. Диэлектрические явления и двойной электрический слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев, 1972.
5. Куриленко О. Д., Деревянко А. И., Ковганич Н. Я. Иониты и ионный обмен. М., 1966. С. 47.
6. Тагер А. А., Цилипоткина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
7. Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Гудкин Л. Р., Ануфриева Е. В., Паугов В. Д., Самсонов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 107.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Агрофизический научно-исследовательский
институт

Поступила в редакцию
02.10.90