

Таблица 2

## Параметры уравнений (3) и (4) для различных полимеров

Полимер	Ветвь	$D_0 \cdot 10^{12},$ $\text{м}^2/\text{с}$	$B/f_0$	$\Delta f/f_0$	$\alpha \cdot 10^4,$ $\text{м}^3/\text{моль}$	$c_{\max},$ $\text{см}^3/\text{см}^3$
ПВ	$s=d$	360	5,3	2,4	—	67,2
ПДМС	$s=d$	1480	4,4	1,5	—	49,3
ПСН	$s \approx d$	0,98	—	—	8,7	—
ПАР	$s \approx d$	1,01	—	—	5,6	—

Таким образом, развивающаяся в настоящей работе концепция теории сорбции и диффузии газов в полимерных матрицах при высоких давлениях позволяет рассматривать указанные явления с единых позиций как в высокоэластических, так и стеклообразных полимерах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плато Н. А., Дургарьян С. Г., Ямпольский Ю. П. // Хим. пром-сть. 1988. № 4. С. 3.
2. Крыкин М. А., Тигина О. Н. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2742.
3. Fleming G. K., Koros W. J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2285.
4. Maeda Y., Paul D. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 5. P. 957.
5. Kamiya Y., Hirose T., Naito Y., Mizoguchi K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1988. V. 26. № 1. P. 159.
6. Kamiya Y., Naito Y., Mizoguchi K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1989. V. 27. № 11. P. 2243.
7. Крыкин М. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1036.
8. Bondar V. I., Kurharsky Yu. M., Krykin M. A. // ICOM'90. Chicago, 1990. С. 1394.
9. Крыкин М. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 360.
10. Pace R. J., Datyner A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 3. P. 437.
11. Fujita H. // Fortschr.-Hochpolym.-Forsch. 1961. В. 3. С. 1.
12. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1972. 720 с.

Научно-производственное  
объединение «Полимерсинтез»,  
Владимир

Поступила в редакцию  
04.04.91

УДК 541.64 : 537.226 : 547.458.82

© 1992 г. С. В. Гладченко, Т. И. Борисова, Э. И. Ларина,  
Г. А. Петропавловский

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И СВЯЗЫВАНИЕ  
ВОДЫ В МЕТИЛЦЕЛЛЮЗОЗЕ И ЕЕ КОМПОЗИТАХ  
С ЛАТЕКСОМ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО  
КАУЧУКА**

Исследована релаксация дипольной поляризации в композиционных системах на основе метилцеллюлозы и латекса бутадиен-стирольного каучука различного состава. Указанные композиции гетерогенны, причем морфология образцов зависит от начального состояния использованного бутадиен-стирольного каучука. Изучено влияние сорбированной влаги на диэлектрические потери в метилцеллюлозе и ее композициях с каучуком.

При исследовании физико-механических свойств композиций на основе латекса бутадиен-стирольного каучука (БСК) и метилцеллюлозы (МЦ) или карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) (в натриевой форме) были установлены различия, которые интерпретировали как следствие неоди-

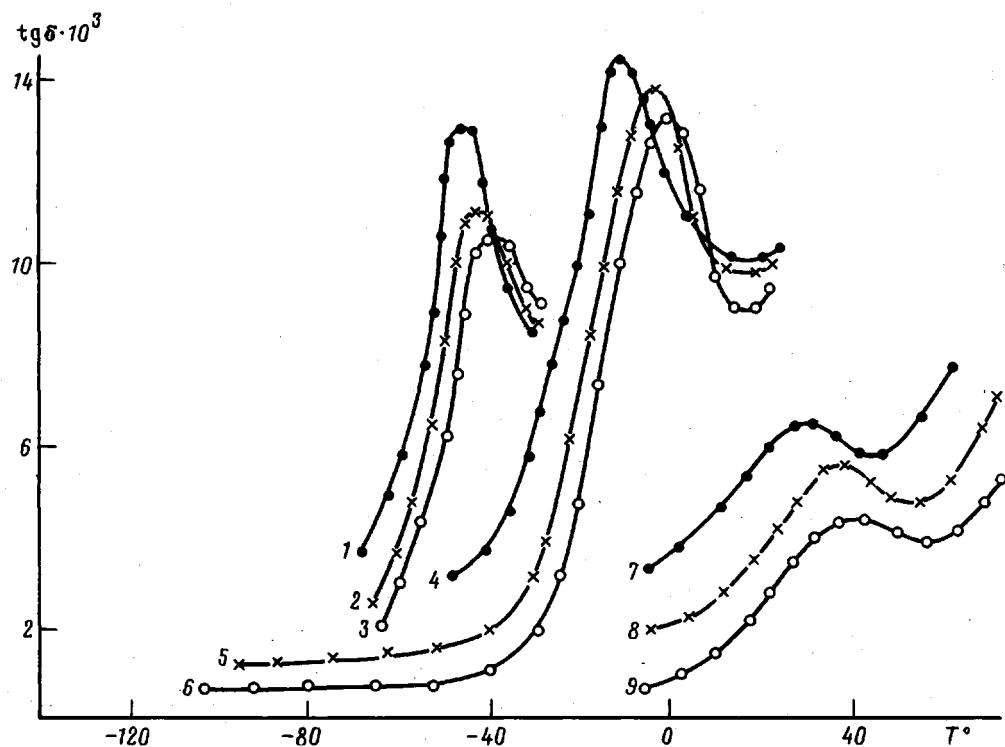


Рис. 1. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  пленки латекса БСК исходного (1–3), частично отверженного при хранении пленки на воздухе в течение двух месяцев (4–6), и предельно отверженного при прогревании пленки при  $100^\circ$  в течение 8 ч в отсутствие кислорода (7–9). Частота 1 (1, 4, 7); 5 (2, 5, 8) и 10 кГц (3, 6, 9)

наковой морфологической структуры этих композиций. Предполагали, что и в той, и в другой композиции оба компонента образуют непрерывную фазу, причем эфир целлюлозы образует внутренний каркас, заполненный глобулами сополимера, придавая жесткость всей композиции [1].

В настоящей работе с целью определения особенностей морфологии методом диэлектрических потерь были изучены композиции латекса БСК и МЦ в зависимости от условий их приготовления и содержания эфира целлюлозы. Степень замещения использованных в композициях образцов МЦ составляла 1,88 и 3,0. Молярный состав бутадиен-стирольного сополимера 35 : 65 соответственно.

Пленочные образцы композиций получали путем отлива и выпаривания на стеклянных подложках смеси водной дисперсии БСК и водного раствора МЦ. На конечной стадии высушивания пленки выдерживали в вакууме при температуре до  $100^\circ$  до приобретения образцом стабильных величин тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  при комнатной температуре. Диэлектрические измерения проводили в атмосфере осущенного воздуха с использованием прижимных электродов при частотах от 1 до 100 кГц в интервале температур от  $-160$  до  $120^\circ$ . Анализировали температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  в областях  $\alpha$ -перехода (т. е. диэлектрического перехода, сопровождающего процесс стеклования), а также релаксации дипольной поляризации, обусловленной локальной подвижностью полярных групп в молекуле эфира целлюлозы.

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  в области  $\alpha$ -перехода пленок, полученных из латекса БСК. В отличие от ранее

опубликованных результатов [1] пленки из данной партии латекса имеют не столь высокую электропроводность, а следовательно, и диэлектрические потери в области комнатной и более низких температур. Поэтому оказалось возможным наблюдение  $\alpha$ -перехода БСК в области стеклования сополимера (вблизи  $-50 \dots -40^\circ$ ). Температура стеклования данного образца, определенная экстраполяцией зависимости  $\lg f_m = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$

к частоте 1 Гц, составляет  $-70^\circ$ ; кажущаяся энергия активации дипольной поляризации  $\sim 100$  кДж/моль.

Свойства пленки из латекса БСК нестабильны во времени, тем более — при повышенных температурах [2, 3]. Это объясняется прохождением реакций окисления и сшивания. Действительно, как следует из рис. 1, хранение пленки в комнатных условиях или прогревание смешают область стеклования в сторону более высоких температур:  $T_c$  возрастает до  $-43$  и  $4^\circ$  для пленок с указанной в подписи к рисунку предысторией, а энергия активации увеличивается соответственно до 120—190 кДж/моль и далее. При еще более продолжительном прогревании эти цифры уже не меняются. Пространственное сшивание в пленке приобретает предельно возможную плотность.

На рис. 2, а приведены температурные зависимости диэлектрического поглощения образцов композиций БСК и МЦ. Видно, что кроме переходов, близких по температурному положению  $\alpha$ -переходу в термообработанном БСК, при низких температурах наблюдаются области релаксационных диэлектрических потерь, которые могут быть отнесены к процессам в МЦ. С увеличением концентрации МЦ интенсивность этих процессов и форма кривых сближаются с таковыми для гомополимера МЦ.

Согласно результатам диэлектрических и динамических механических измерений, композиционные системы на основе КМЦ (или МЦ) и БСК являются гетерогенными, где по крайней мере БСК образует сегрегированную фазу [1]. Это следует из того, что во всех названных композициях вне зависимости от количественного содержания эфира целлюлозы для всех исследованных нами систем наблюдается релаксационная область потерь, совпадающая по своим характеристикам с  $\alpha$ -переходом в отверженном БСК (рис. 2, б, кривая 2). Следует отметить, что образцы всех этих композиций были приготовлены с использованием долго хранившегося латекса, в котором уже могла произойти начальная коагуляция частиц латекса и образоваться некоторая сеточная структура. При использовании в качестве ингредиентов смеси МЦ и исходного, имевшего линейную структуру латекса, получили результат, на первый взгляд показавшийся неожиданным. Композиции на основе линейного БСК проявляют принципиально иные релаксационные свойства, что указывает на структурные отличия этих систем от упомянутых выше. Действительно, для каждого из исследованных образцов композиций МЦ — БСК, как и в случае КМЦ — БСК, наблюдалась область диэлектрических потерь, соответствующая началу сегментального движения в БСК и его размягчению.

Несмотря на тепловую обработку, которая должна была бы обеспечить полное отвержение латекса в композиции, температура  $\alpha$ -перехода, относящегося к БСК не достигает той, которая была получена ранее при работе с серией образцов на основе предварительно состаренного латекса. Температуры  $\alpha$ -перехода, а следовательно, и  $T_c$  БСК, сохранились тем более низкими, чем выше было количественное содержание МЦ (рис. 2, б, кривая 1). В то же время контрольный образец с 20% МЦ и предварительно состаренным БСК показал соответствие температуры  $\alpha$ -перехода той температуре, которая была получена ранее для образцов

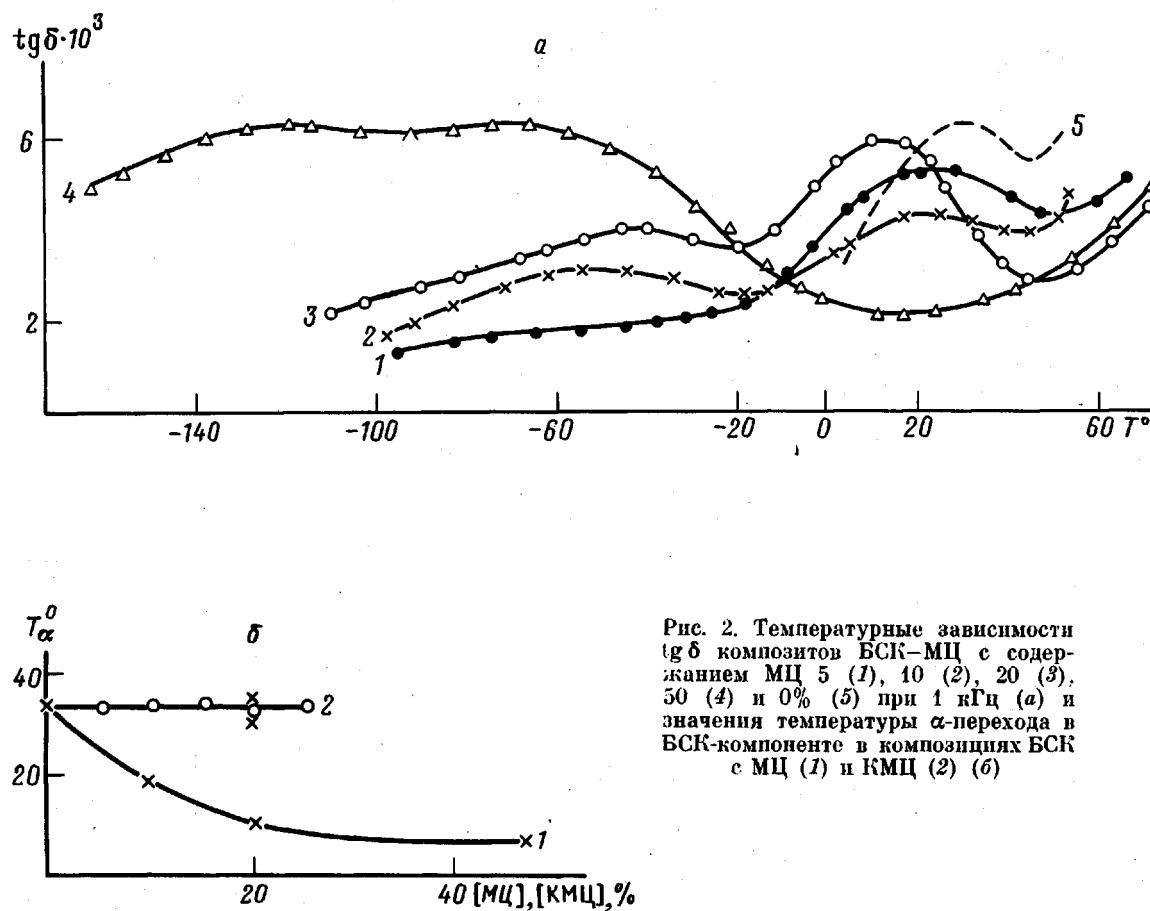


Рис. 2. Температурные зависимости  
tg δ композитов БСК-МЦ с содержа-  
нием МЦ 5 (1), 10 (2), 20 (3),  
50 (4) и 0% (5) при 1 кГц (а) и  
значения температуры α-перехода в  
БСК-компоненте в композициях БСК  
с МЦ (1) и КМЦ (2) (б)

с КМЦ и тем же частично структурированным латексом (рис. 2, б. кри-  
вая 2).

Таким образом, обнаружен эффект, который указывает на зависимость морфологии композиций МЦ – БСК от начального состояния использованного латекса. Частичная коагуляция в хранившемся БСК способствует образованию крупно сегрегированной структуры в конечном композите и одновременно – формированию предельно плотной пространственной сетки, подобной той, которая образуется в пленке из чистого латекса.

При использовании исходного линейного латекса БСК последний диспергирован в виде отдельных латексных частиц, и при смешении с раствором эфира целлюлозы и последующем приготовлении пленки следует ожидать получения структуры с относительно малообъемными включениями БСК. Границная поверхность между БСК и эфиром целлюлозы оказывается значительно большей, чем в композитах с изначально структурированным БСК. МЦ в композите, выделяясь в приграничном слое латексной глобулы, закрывает ее поверхность пленкой, плохо пропускающей кислород. Это затрудняет окисление БСК и последующее его сшивание внутри глобул латекса. Если же латекс был предварительно окислен и спит, пленка МЦ уже не играет такой роли. Следует подчеркнуть, что влияние МЦ связано исключительно с коллоидным характером системы и явлениями на границе раздела фаз. Влияние МЦ на структуру и свойства БСК не отражают совместимость этих компонентов. В случае молекулярного совмещения следовало бы ожидать повышения  $T_a$  и  $T_c$  БСК, содержащего МЦ, так как МЦ – жесткий компонент с более высокой температурой размягчения ( $170-180^\circ$ ).

Со стороны низких температур форма температурной зависимости диэлектрического поглощения в композициях МЦ – БСК, как видно из рис. 2, а, является довольно сложной. По мере увеличения содержания МЦ становятся более очевидными процессы, характерные для этого эфира целлюлозы. В образце с 50% МЦ можно различить три перекрывающиеся области релаксационных диэлектрических потерь, но их интенсивность и форма меняются в зависимости от предыстории.

На рис. 3 представлены температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  для образца с 50% МЦ на разных стадиях высушивания и тепловой обработки. Из этих данных следует, что основной причиной изменения формы и интенсивности кривых диэлектрического поглощения является присутствие в образце сорбированной влаги. Так, для воздушно-сухой пленки (кривая 1) при низких температурах наблюдаем две широкие перекрывающиеся области диэлектрических потерь при низких температурах ( $-120^\circ$ ,  $-60^\circ$ ) и еще один пик  $\operatorname{tg} \delta$  вблизи  $80^\circ$ . Прогревание образца в процессе измерения до  $100^\circ$  ведет к изменению характера кривой: область потерь при  $80^\circ$  полностью исчезает, а при  $-60^\circ$  – повышается вдвое. Усиливается разрешение на два частично перекрывающихся процесса ( $-140$  и  $-100^\circ$ ) самой низкотемпературной области диэлектрических потерь. Если же образцу дать возможность вновь сорбировать влагу, диэлектрические потери во всем температурном интервале возвращаются к уровню воздушно-сухого образца (кривая 3).

Чтобы понять механизмы релаксационных диэлектрических переходов, связать их со структурными особенностями исследуемых композиций, было изучено диэлектрическое поведение образцов МЦ со степенями замещения  $\gamma=1,88$  и 3,0 (рис. 4).

Образцы с  $\gamma=1,88$  фактически повторяют температурные закономерности диэлектрических потерь, которые только что описаны для композиций с 50% МЦ. Обратный ход измерений при высоких температурах демонстрирует исчезновение пика диэлектрических потерь при  $60-80^\circ$ .

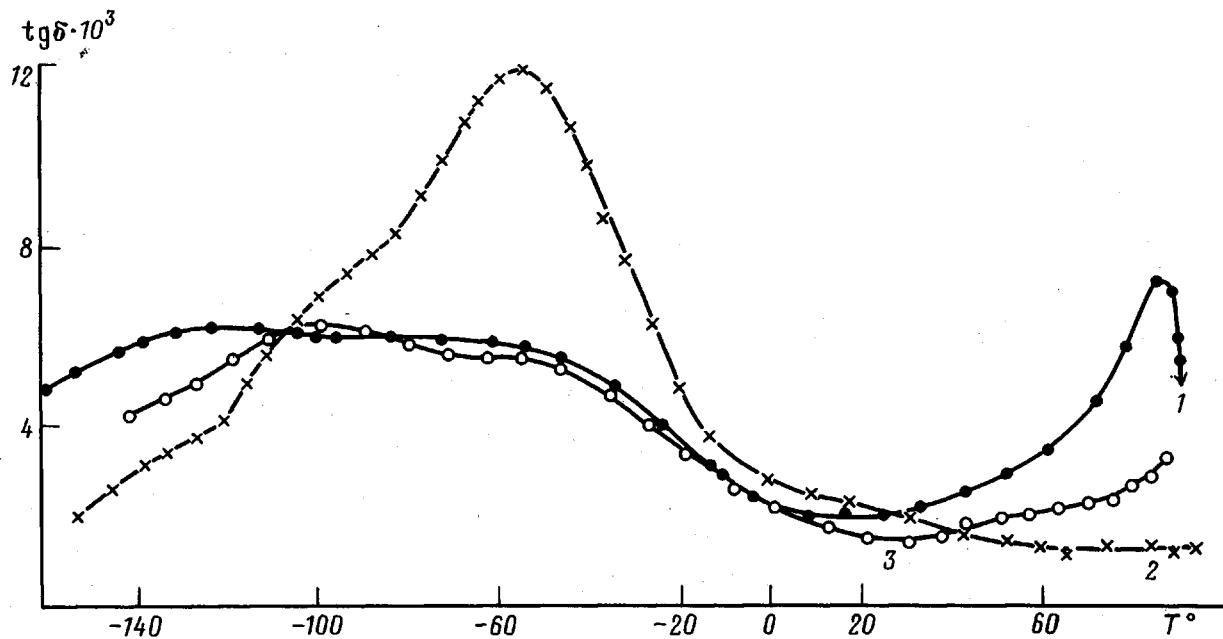


Рис. 3. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  композиции ЕСК – МЦ (50 : 50) при 1 кГц для пленок, различающихся по их предыстории: 1 – воздушно-сухая без предварительного прогрева, 2 – прогревавшаяся при  $100^\circ$  в течение 1 ч в атмосфере осущененного воздуха, 3 – прогретая при  $100^\circ$  в течение 2 ч и затем оставляемая на воздухе при  $20^\circ$

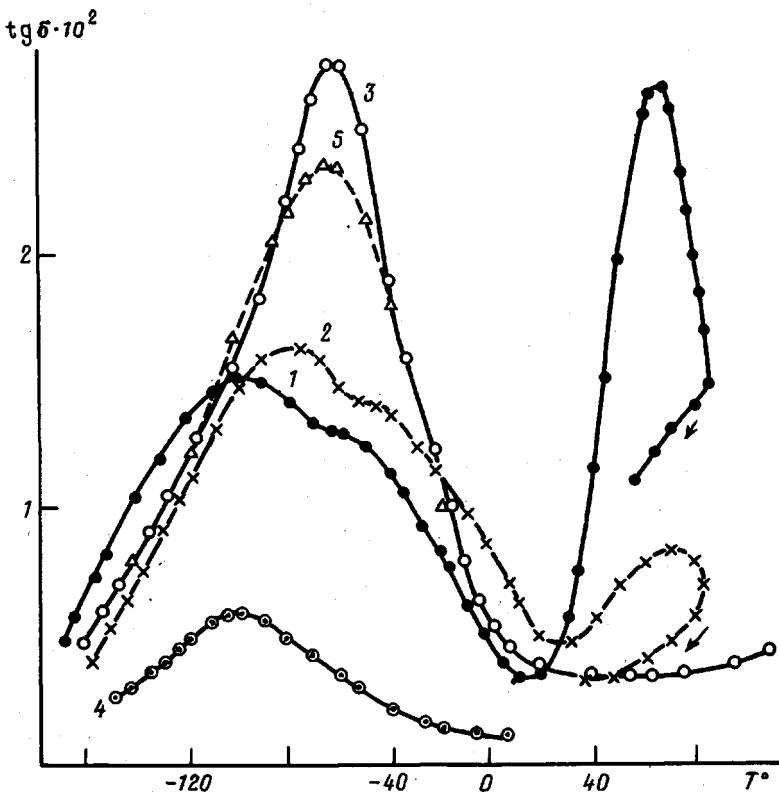


Рис. 4. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  для воздушно-сухой МЦ ( $\gamma=1,88$ ) (1, 2), прогретой до  $120^\circ$  (3), для триметилцеллюлозы после прогревания до  $100^\circ$  (4) и исходной хлопковой высушеннной целлюлозы (5). Частота 1 (1, 3–5) и 10 кГц (2)

под действием прогревания. В достаточно высушенных образцах МЦ ( $\gamma=1,88$ ) наиболее выраженная область диэлектрических потерь при  $-65^\circ$  (1 кГц), по-видимому, перекрывает диэлектрические процессы при более низких температурах. Если сопоставить характеристики диэлектрического процесса в этой доминирующей области  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  с данными для целлюлозы, то легко убедиться в том, что они совпадают по температурно-частотным координатам, временам релаксации и энергии активации с релаксацией дипольной поляризации первичных гидроксильных групп в целлюлозе. На этом основании диэлектрические потери в предельно высушенных образцах МЦ ( $\gamma=1,88$ ) при  $-65^\circ$  (1 кГц) можно связать с подвижностью оставшихся незамещенными первичных ОН.

Учитывая это, можно понять характер влияния сорбированной влаги на диэлектрические процессы в МЦ. В образцах с остаточными количествами сорбированной влаги молекулы воды образуют связи с первичным гидроксилом. Оставшийся комплекс, будучи «утяжененным» по сравнению с ОН, имеет большие времена релаксации, и соответствующая область диэлектрического перехода сдвигается к более высоким температурам. В то же время из-за убыли первичных гидроксильных групп, не связанных с молекулами воды, пик  $\operatorname{tg} \delta$  при  $-65^\circ$  снижается.

Действительно, для образцов МЦ, не подвергавшихся высокотемпературному прогреванию, в температурной зависимости угла диэлектрических потерь наблюдается плечо ( $-45 \dots -50^\circ$ , рис. 4, кривые 1 и 2). Его происхождение можно рассматривать как результат частичного пере-

крывания с областью  $\text{tg } \delta_{\max}$ , обусловленной ориентационным движением первичного гидроксила, который связан с молекулой воды. Удаление воды ведет к разрушению группировки  $-\text{OH} \dots \text{H}_2\text{O}$  и возвращает диэлектрические потери к значениям для прогретых образцов. Описанные явления обусловлены взаимодействием воды и целлюлозы или ее эфиров на молекулярном уровне, т. е. в данном случае можно говорить об отражении в диэлектрическом поведении процессов молекулярного связывания воды. Кстати вода, сорбированная полимером и находящаяся в свободном, не связанных специфическими связями с макромолекулой состоянии (например, в порах), проявляется в виде отчетливого перехода, но с другими временами релаксации.

Для предельно высущенной триметилцеллюлозы наблюдается один диэлектрический переход при  $-100^\circ$ . Естественно, он может быть отнесен к ориентационному движению оксиметильных групп. По аналогии с целлюлозой, где было показано, что диэлектрически активным является вращение только первичных гидроксильных групп, наблюдаемый в триметилцеллюлозе процесс диэлектрической релаксации следует приписать только подвижности оксиметильных групп у шестого углеродного атома. Действительно, вращение относительно связей  $\text{C}_2-\text{O}$  и  $\text{C}_3-\text{O}$  не меняет пространственной ориентации дипольного момента группы  $-\text{OCH}_3$  и потому к дипольной поляризации не приводит. Сопоставление положения пика  $\text{tg } \delta$  в триметилцеллюлозе по температурной шкале с кривой для МЦ ( $\gamma=1,88$ ) при совпадающих частотах показывает, что область  $\text{tg } \delta_{\max}$  при  $-100^\circ$  можно отнести к подвижности оксиметильных групп у шестого углеродного атома.

Интерпретация наиболее низкотемпературного перехода ( $-140^\circ$ ) пока может иметь только предположительный характер и требует дополнительных экспериментальных доказательств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

4. Петровавловский Г. А., Ларина Э. И., Захаров С. К., Володин В. П., Измаилова П. А., Гладченко С. В., Борисова Т. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1155.
2. Фойгт И. // Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / Под ред. Коварской Б. М. Л., 1972. С. 544.
3. Елисеева В. И. // Полимерные дисперсии. М., 1980. С. 295.

Институт высокомолекулярных соединений  
Российской академии наук, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию  
05.05.91