

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том I

№ 4

1959

## ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА ДИПОЛЬНО-РАДИКАЛЬНЫЕ ПОТЕРИ В ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТЕ

Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов

Изучение релаксации в полимерах диэлектрическим [1, 2] и механическим [3, 4] методами показывает, что на кривой зависимости  $\text{tg } \delta$  от температуры наблюдаются одна или несколько областей, в которых  $\text{tg } \delta$  проходит через максимум. В частности, в стеклообразном состоянии в полимерах наблюдаются релаксационные потери, названные дипольно-радикальными, так как они обусловлены движением полярных радикалов при заторможенной цепи [1].

Как показано в работах [5, 6, 7], характер диэлектрических потерь, присущий данному полимеру, можетискажаться потерями, связанными с присутствием в нем влаги. В работе [5] установлено, что присутствие влаги в полиэтилентерефталате увеличивает потери в области максимума зависимости  $\epsilon''$  от частоты при низких температурах, но не меняет время релаксации. В [6] изучено влияние паров воды и спиртов на диэлектрические потери бумаги, содержащей высокий процент целлюлозы. В этом случае наблюдалось типичное пластификационное действие, т. е. у бумаги, набухшей в парах этих жидкостей, время релаксации, определяемое из этих потерь, уменьшалось. Работа [7] рассматривает влияние сушки на величину диэлектрических потерь в полистироле и устанавливает, что в высушеннем полистироле уровень потерь ниже.

В настоящей статье исследуется влияние присутствия влаги на дипольно-радикальные и дипольно-эластические потери в поливинилацетате [ПВА].

### Методика измерений

ПВА переосаждали из раствора в ацетоне водой и высушивали в вакууме при  $60^\circ$  до постоянного веса.

Образцы приготавливались прессованием при  $80^\circ$  в виде пластинок толщиной  $80-100\mu$ . Для высушивания образец помещали в специальную колбу над  $P_2O_5$  и сушили сутки в вакууме \*. Измерения проводили в той же колбе — в вакууме или в сухом воздухе.

Для получения образцов с различным содержанием влаги предварительно высушенные образцы на сутки помещали в эксикатор над водным раствором серной кислоты различной плотности. Для определения % влаги образец взвешивали на аналитических весах до и после пребывания во влажной атмосфере.

Затем всю поверхность образца покрывали слоем парафинового масла и наклеивали электроды из фольги. Было установлено, что нанесенный слой масла предохранял образец от испарения из него влаги и от проникновения ее в образец. В первом случае это проверялось взвешиванием влажного образца со смазанной маслом поверхностью и наклеенными электродами до и после сушки в вакууме над  $P_2O_5$ . Во втором случае образец,

\* В дальнейшем такой образец называется сухим.

так же подготовленный, но сухой, взвешивался до и после нахождения его во влажной атмосфере.

Измерения  $\operatorname{tg} \delta$  проводились в диапазоне частот 20 гц — 10 кгц и в интервале температур — 150  $\div +70^\circ\text{C}$ .

### Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 представлена температурная зависимость на различных частотах для ПВА, находившегося в комнатных условиях и не подвергавшегося предварительной сушке. Подобные же кривые получаются для ПВА с содержанием влаги 0,56 вес. %. Данные рис. 1 согласуются с результатами работы [8], где измерения проходили в условиях, недостаточных для полного высушивания образца.

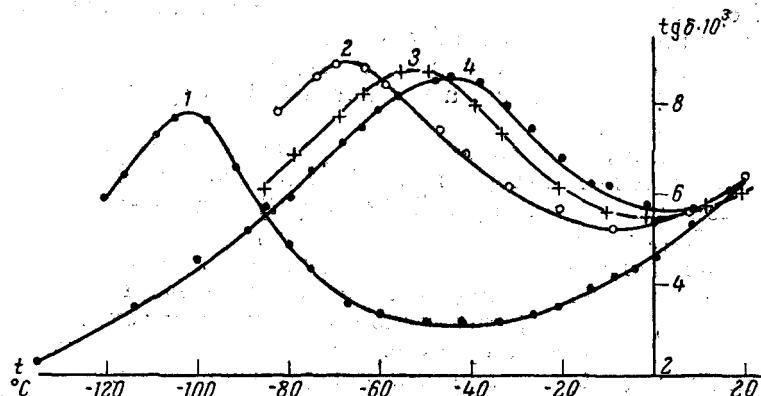


Рис. 1. 1 — 20 гц; 2 — 1 кгц; 3 — 5 кгц; 4 — 10 кгц

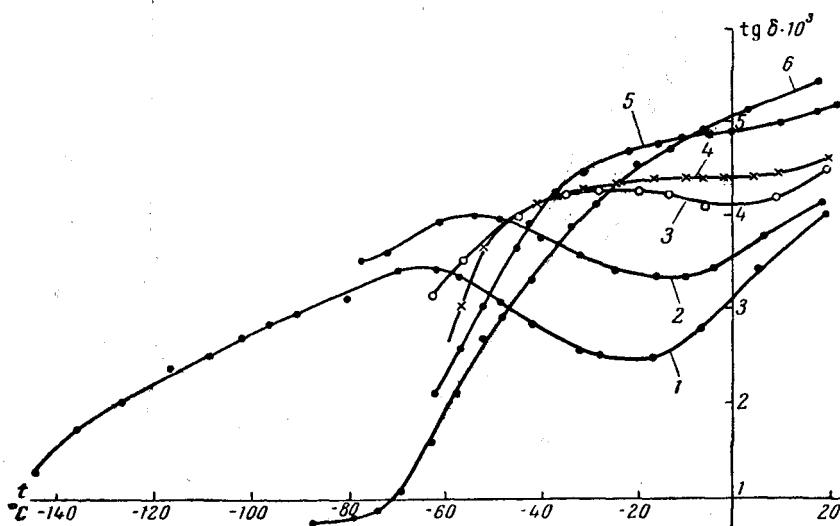


Рис. 2. 1 — 20 гц; 2 — 50 гц; 3 — 400 гц; 4 — 1 кгц; 5 — 5 кгц; 6 — 10 кгц

На рис. 2 приведена температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  для сухого ПВА на тех же частотах. Сравнение этих зависимостей для невысушенного и сухого ПВА показывает, что в первом случае величина дипольно-радикальных потерь выше, чем во втором, во всей области исследованных температур. При этом в области максимума дипольно-радикальных потерь величин  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  невысущенного ПВА приблизительно в два раза больше, чем у сухого.

Кроме того, у невысущенного ПВА максимум на кривых  $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$  резко проявляется на всех частотах, в то время как у сухого ПВА резкий максимум имеется<sup>1</sup> только на низких частотах. На высоких частотах в сухом ПВА область максимума имеет вид плато вследствие наложения дипольно-эластических потерь.

Величины энергии активации, полученные из данных рис. 1 и 2, равны 10,5 ккал/моль для сухого ПВА и 8,2 ккал/моль для влажного. Последняя величина близко совпадает с полученной в работе [8].

Интересно было исследовать влияние различного содержания влаги на дипольно-радикальные потери в ПВА.

На рис. 3 даны кривые  $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$  на частоте 20 Гц для ПВА с различным содержанием влаги. Из рисунка яствует, что уже для образца с содержанием влаги 0,09 вес. % кривая потеря 2 идет выше кривой потерь 1 сухого образца и имеет область максимума  $\operatorname{tg} \delta$  при температуре  $-100^{\circ}$ . При этом кривая 2 в области максимума сухого ПВА несколько искажена. Для образцов с содержанием воды 0,33 и 0,56 вес. %  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  соответственно увеличивается, а в области  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  сухого образца кривые идут без искажений.

Таким образом, присутствие воды резко меняет характер кривой дипольно-радикальных потерь в ПВА. Во влажном ПВА появляется новая область максимума кривой  $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$  при  $-100^{\circ}$ . При этом величина  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  зависит от количества влаги, сорбированной в образце.

При малом количестве влаги (рис. 3, кривая 2) при низких температурах, очевидно, можно наблюдать потери, обусловленные полярными радикалами ПВА, и потери, связанные с присутствием воды. При большем содержании влаги потери, присущие сухому ПВА, полностью перекрываются потерями, обусловленными присутствием воды.

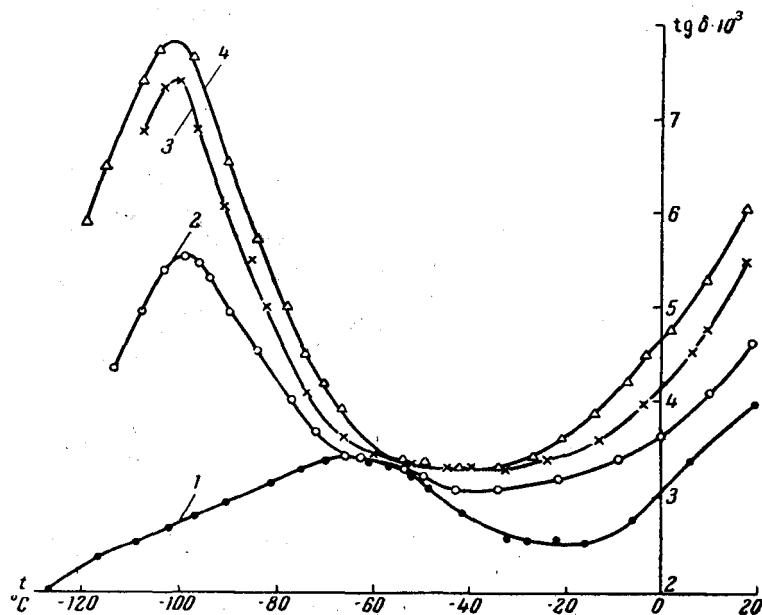


Рис. 3. 1 — ПВА сухой; 2 — 0,09; 3 — 0,33; 4 — 0,56 вес. % воды

Рост потерь при комнатной температуре с увеличением количества сорбированной воды указывает на то, что присутствие последней может влиять и на дипольно-эластические потери. Для установления этого факта были сняты температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  для сухого ПВА и для ПВА, содержащего 0,56 % воды.

Из рис. 4 видно, что у влажного ПВА область  $\text{tg } \delta_{\max}$  находится на более низкой температуре, чем у сухого, т. е. влажный ПВА пластифицирован. Кривые этого рисунка дают возможность утверждать, что молекулы воды в ПВА ослабляют взаимодействие между полимерными молекулами, как всякий другой пластификатор. На этом основании можно было бы объяснить существование трех релаксационных процессов, наблюдающихся при разных температурах с ПВА с небольшим содержанием воды. При высоких температурах наблюдается релаксация в связанной системе полимер—пластификатор (вода).

Второй релаксационный процесс—процесс, имеющийся в сухом ПВА, где он, очевидно, обусловлен движением боковых ацетатных групп в молекуле ПВА. Этот процесс наблюдается при небольшом количестве сорбированной влаги (рис. 3, кривая 2). Кроме того, при более низких температурах наблюдается молекулярная релаксация, обусловленная присутствием воды, связанной с макромолекулами ПВА.

Время релаксации молекул воды, окруженных молекулами ПВА, естественно, не совпадает с тем временем релаксации, когда они окружены себе подобными. Очевидно, вода в другом полимере может иметь другое время релаксации вследствие иного окружения и молекулярного взаимодействия.

Сравнивая влияние влаги на дипольно-эластические и на дипольно-радикальные потери, можно увидеть, что в эластическом состоянии система полимер—вода при исследованных концентрациях проявляет себя как гомогенная система, как раствор воды в полимере, имеющем только один релаксационный процесс, связанный с движением полимерных молекул. В стеклообразном состоянии та же система проявляет себя как гетерогенная. В этом случае наблюдаются два релаксационных процесса, которые могут быть обусловлены только наличием двух полярных систем, воды и ацетатных боковых групп ПВА, так как движение полимерной цепи сильно заторможено при низкой температуре.

В сухом ПВА в стеклообразном состоянии в исследованном интервале частот и температур, полученным методом диэлектрических потерь, наблюдается лишь один релаксационный процесс, который может быть связан с ориентацией полярного ацетатного радикала.

### Выводы

Во влажном ПВА в стеклообразном состоянии наблюдаются диэлектрические потери, вызванные молекулярной релаксацией воды, которая молекулярными силами связана с полимолекулами.

В сухом ПВА, в этом же состоянии, наблюдается лишь релаксация, которая может быть связана с движением полярных ацетатных групп.

Время релаксации влажного ПВА, определенное из дипольно-эластических потерь, меньше времени релаксации сухого ПВА, т. е. вода является пластификатором при температуре выше  $T_c$ .

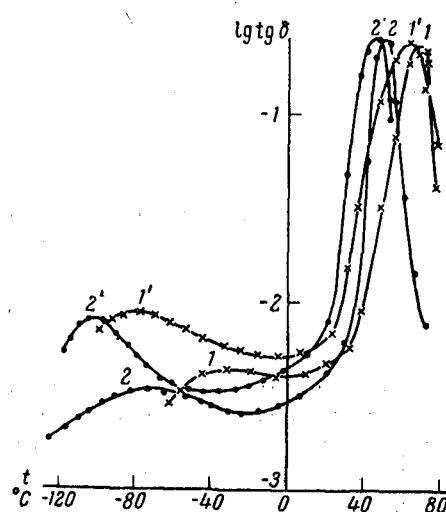


Рис. 4. 1—400 г/с; 2—20 г/с — сухой;  
1'—400 г/с; 2'—20 г/с с 0,56% воды

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Ж. техн. физ., 21, 1395, 1951.
2. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физ., 28, 137, 1958.
3. H. Thurn, K. Wolf, Kolloid. Z., 148, 16, 1956.
4. H. Thurn, Z. Ang. Phys., 7, 44, 1955.
5. W. Reddish, Trans. Faraday Soc., 46, 6, 459, 1950.
6. R. Seidiman, S. G. Mason, Canad. J. of Chem., 32, 744, 1954.
7. A. Hippel, L. Wesson, J. Ind. Eng. Chem., 38, 1121, 1946.
8. П. Ф. Веселовский, А. Слупкер, Ж. техн. физ., 25, 7, 1955.

**THE EFFECT OF MOISTURE ON THE DIPOLE-RADICAL LOSSES  
IN POLYVINYLCETATE**

*L. V. Krasner, G. P. Mikhailov*

S u m m a r y

The effect of the presence of varying amounts of moisture in polyvinylacetate (PVA) on the dipole-radical losses has been investigated. It has been established that in dry PVA the region of maximum dipole-radical losses appears only in the case of low frequencies, of the order of 20—25 Hz and may be associated with the motion of polar side chains.

The effect of moisture on the dipole-radical losses consists in the appearance of two relaxation processes in the polymer-water system, of which one is due to the motion of the acetate side chains, as in the dry polymer, and the other to the molecular relaxation of the water bound to the PVA macromolecules.

Investigation of the dipole-elastic losses of moist PVA showed that in this case there is only a single relaxation process, associated with the motion of the polymer molecules, the water exerting a plasticizing effect on the polymer.