

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 6

УДК 541.64:539

ТЕРМОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Л. Н. Верхотина, Л. С. Гембцикай, Е. Н. Губенкова

В ряде работ [1, 2] отмечается, что термодинамическая жесткость макромолекул является условием спонтанного упорядочения полимеров в блочном состоянии и в концентрированных растворах. В частности, Флори [2] объясняет кристаллизацию полимеров при охлаждении невозможностью беспорядочного расположения макромолекул с ограниченной гибкостью в заданном объеме образца.

Применяя модель Флори к аморфным полимерам, Гиббс и Ди-Марцио [3] пришли к выводу, что даже некристаллизующийся полимер при некоторой температуре должен претерпевать фазовый переход второго рода, который они определили как стеклование. Волькенштейн [4] трактует этот переход как переход системы некристаллизующихся молекул из полностью неупорядоченного в частично упорядоченное состояние.

Мы наблюдали скачкообразное изменение объема при охлаждении концентрированных растворов поливинилового спирта (ПВС) в водном глицерине, водном гликоля и водном диэтиленгликоле. При этом происходило застудневание указанных систем [5]. Поэтому представляло интерес сопоставить термодинамическую жесткость цепей ПВС в различных растворителях со способностью полимера к застудневанию в этих средах.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил ПВС отечественного производства, нефракционированный с $M_n = 4 \cdot 10^4$ и фракционированный с $M_n = 75 \cdot 10^3$ (содержание остаточных ацетатных групп — 1,4%).

Набухание проводили в воде, в водных растворах глицерина (50%), гликоля (18%), этанола (10%), ацетамида (50%),monoэтаноламина (50%). Соотношение компонентов взято по объему.

Для изучения конформационных превращений макромолекул ПВС в различных средах был применен метод термоэластического исследования пленок при равновесном набухании в избытке агента, вызывающего набухание. Образцы для исследования готовили в виде пленок.

Пленки получали из 4%-ных водных растворов на поверхности стекла при комнатной температуре; толщина пленок 50—100 мкм.

Пленки — полоски шириной 0,5 см после набухания в воде в течение суток при комнатной температуре погружали на 20 мин. в насыщенный раствор терефталевого альдегида по методу [6]. Таким образом получали слегка спущенную сетку ПВС (образец ПВС-Т). Кроме того воздушно-сухие пленки прогревали при 190° в атмосфере азота в течение 1 часа (образец ПВС-К). Для прогретых в таком режиме пленок отмечалось появление дополнительных пиков на дифрактограммах [5].

Изучали также студневую пленку, полученную при охлаждении 20%-ного раствора ПВС в водном глицерине (1 : 1 по объему) (образец ПВС-С).

Образцы закрепляли между двумя зажимами. Нижний конец пленки мог перемещаться для поддержания постоянной длины образца. Размер образца определяли катетометром КМ-6 с точностью 0,005 см. Верхний зажим соединяли с коромыслом аналитических весов для измерения сокращающей силы при заданной длине образца. Все приспособление помешали в прямоугольную стеклянную кювету с жидкостью, в которой происходило набухание. Постоянство температуры поддерживали водным термостатом.

Опыты проводили в интервале температур 20–45°. Образец релаксировал до постоянной длины и силы при каждой температуре опыта. При снятии нагрузки систему оставляли на ночь и перед началом каждого эксперимента выдерживали 2 часа при 45°. Производили контрольные опыты с понижением и повышением температуры, при этом точки хорошо ложились на одну прямую. При замене среды образец помещали на одни сутки в воду, после чего заливали несколькими свежими порциями нового растворителя на двое суток. Длину пленки поддерживали постоянной, и деформацию определяли для средней температуры опытов 35°. Зависимость длины образца и напряжения от температуры линейна в указанном выше температурном интервале.

Результаты и их обсуждение

Термоэластические свойства сеток ПВС, полученных при спивке терофталевым альдегидом при равновесном набухании в воде и водных растворах этиленгликоля, описаны Башау и Смитом [6]. Этими же авторами дается анализ термоэластического поведения полимерных сеток при равновесном набухании в избытке растворителя [7]. Отношение энергетической составляющей силы f_e к полной силе f описывается формулой

$$\frac{f_e}{f} = 1 - \frac{T}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,L} - \frac{5\beta_s T}{6(\alpha^{5/2} - 1)}, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура, $\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,L}$ – частная производная силы

по температуре определяется при равновесном набухании и постоянном давлении P и длине образцов L ; β_s – коэффициент объемного термического расширения набухшей пленки; α – относительная деформация набухшей пленки.

При набухании в смешанных растворителях, где $\beta_s = 0$, выражение (1) совпадает с уравнением Хоуве и Флори [8]

$$\frac{f_e}{f} = 1 - \frac{T}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,L}, \quad (2)$$

где член $T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,L}$ представляет энтропийную составляющую f_e полной силы.

Кроме этого, исходя из термодинамического определения энергетической силы и статистической теории высокомолекулярной деформации, определяется температурный коэффициент невозмущенных размеров цепи

$$\left(\frac{d \ln \bar{h}^2}{dT} \right) [1]$$

$$\frac{f_e}{f} = T \frac{d \ln \bar{h}^2}{dT} \quad (3)$$

так \bar{h}^2 – среднеквадратичное расстояние между концами цепей сетки. Параметр $(d \ln \bar{h}^2 / dT)$ характеризует гибкость цепей сетки между ее узлами.

На основании поворотно-изомерной теории (1) было показано, что энергетическая составляющая деформирующей силы, приведенная к постоянному объему образца, должна иметь чисто внутримолекулярную природу. Это подтверждается независимостью f_e от факторов, влияющих на межмолекулярное взаимодействие в опытах Циферри, Хоуве и Флори [9, 10] для полиэтилена, полидиметилсилоксана, полиизобутилена. Поэтому термомеханические свойства этих полимеров интерпретировали на основе поворотно-изомерной теории, установившей связь между f_e / f и разностью энер-

гий между *гош*- и *транс*-изомерами ΔU мономерных единиц цепи

$$\frac{f_e}{f} = -\frac{2}{2+g} \frac{\Delta U}{RT}, \quad (4)$$

где g — статистический вес поворотного изомера, R — газовая постоянная. Для некоторых частных случаев

$$\frac{f_e}{f} \cong -\frac{\Delta U}{RT} \quad (4a)$$

Для определения коэффициента линейного термического расширения β_s и, следовательно, $\beta_s = 3\beta_L$ изучали зависимость длины набухшей пленки от температуры при нескольких малых постоянных нагрузках. Экстраполируя к нулевой нагрузке, определяли зависимость длины недеформированной набухшей пленки L_0 от температуры.

На рис. 1 показана зависимость L_0 от температуры для образца ПВС-Т в исследованных средах.

Зависимость сокращающей силы от температуры линейна и определяется свойствами среды, в которой происходит набухание. На рис. 2 приведена зависимость f от температуры для образца ПВС-Т в воде и водном глицерине. Зависимость линейна

и $\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,L}$ не зависит от α .

Значения f_e/f , вычисленные по уравнению (1) на основании экспериментальных величин β_s , α и $\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,L}$ для равновесно набухших образцов ПВС, приведены в таблице. Там же представлены значения $d \ln \bar{h}^2 / dT$ и ΔU , рассчитанные по уравнению (4a).

Из результатов зависимости напряжения от деформации для набухших сеток оценивали среднесеточные молекулярные веса M_c по уравнению [7], модифицированному для определения M_c .

$$M_c = \frac{\rho RT}{\tau v_s^{\eta}} \eta (\alpha - \alpha^{-1}) \quad (5)$$

Рис. 1. Изменение длины набухшей пленки ПВС-Т (фракция) с температурой в воде (1) и водных растворах глицерина (1 : 1) (2), ацетамида (1 : 1) (3) и моноэтаноламина (1 : 1) (4) и пленки ПВС-С (фракция) в водном глицерине (1 : 1) (5)

Величина $\eta = (\bar{h}^2) / (\bar{h}^2)_0$ — отношение среднеквадратичного расстояния между концами цепей в сетке к среднеквадратичному расстоянию между концами тех же цепей, когда они свободны, принимали, как и в [11], равным единице; τ — напряжение, отнесенное к поперечному сечению ненабухшей, недеформированной сетки; ρ — плотность сухого полимера, равная $1,28 \text{ г/см}^3$, v_s — объемная доля полимера.

Для пленки студня M_c определяли по формуле Трелоара [12]

$$M_c = \frac{\rho RT}{\tau} (\alpha^2 - \alpha^{-1}), \quad (6)$$

где ρ — плотность пленки студня, равная $1,25 \text{ г/см}^3$.

Прочность студней, полученных из 20%-ных растворов фракции ПВС, изучали с помощью консистометра Гепплера. Определяли минимальное

напряжение, вызывающее течение студней, созревавших в течение суток в кюветах консистометра.

В отличие от работ Флори с сотр. [9, 10], в данной работе обнаружено, что величина и знак f_e/f зависят от свойств среды, в которой происходит набухание.

Поскольку ПВС обладает активными функциональными группами, способными к образованию водородных связей, то свойства макромолекул должны зависеть от того, связаны ли мономерные единицы этими связями и какая связь осуществляется: внутри- или межмолекулярная. В то же время и конформации макромолекул определяют тип водородного связывания.

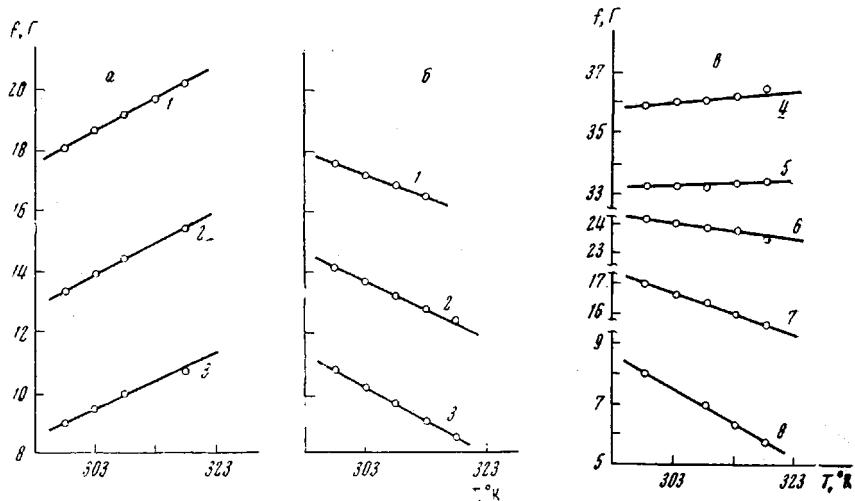


Рис. 2. Температурная зависимость сокращающей силы f для образца ПВС-Т' (фракция) в воде (а) и водных растворах глицерина (б) и ацетамида (в) при $\alpha = 1,10$ (1); 1,07 (2); 1,05 (3); 1,09 (4); 1,08 (5); 1,06 (6); 1,03 (7) и 1,01 (8)

Зависимость знака f_e/f от типа спивки (межмолекулярного в случае спивания тиодиацетальдегидом и внутримолекулярного — формальдегидом) волокон ПВС обнаружили Абе и Принс [13].

Сакурада с сотр. [14] изучали зависимость энергетической составляющей силы от регулярности структуры ПВС. Так как для изотактического

Результаты термоэластического исследования образцов ПВС при равновесном набухании ($T = 308^\circ\text{K}$, $\alpha = 1,10$)

Полимер	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Растворитель	$\beta_s \cdot 10^3$, град $^{-1}$	f_e/f	$d \ln \bar{R}^2 / dT$, $\cdot 10^3$, град $^{-1}$	ΔU , кал./моль	M_C	G , $\text{kG}/\text{см}^2$
ПВС-Т (фракция)	75	Вода	-1,19	0,48	1,56	-290	1510	0,125
		Вода : глицерин *	0,58	1,25	4,09	-770	1110	> 30,00
		Вода : ацетамид *	0	-0,70	-2,27	430	920	25,00
		Вода : моноэтаноламин *	0	0,50	1,62	-310	1470	1,00
ПВС-С	75	Вода : глицерин *	0,49	1,33	4,30	-814	1110**	> 30,00
ПВС-К (не- фракциони- рованный)	40	Вода : глицерин *	1,10	0,77	2,50	-470	1440**	—
ПВС-Т (не- фракциони- рованный)	40	Вода : этанол (10%)	0	0,05	0,16	-30	1840**	Не засту- дневает
		Вода : гликоль (18%)	0	0,45	1,46	-275	2840**	—

* Соотношение компонентов растворителя 1 : 1 по объему.

** Определение по формуле (6).

и синдиотактического ПВС форма водородного связывания различна, то зависимость значений f_e/f от стереорегулярности указывает на то, что величина f_e/f определяется характером взаимодействия в системе. Предполагается, что в полностью синдиотактическом ПВС значение f_e/f должно быть положительно. Действительно, из таблицы следует, что значения f_e/f почти во всех исследованных средах положительны.

Положительные значения энергетической силы указывают на то, что минимум свободной энергии соответствуют свернутые конформации мономерных единиц. Это заставляет предполагать наличие значительного количества синдиотактических последовательностей в исследованном ПВС.

В результате гидрофобного взаимодействия при набухании в воде достаточно гибкие цепи (отрицательное значение β_s) сворачиваются, препятствуя образованию межмолекулярных контактов, что затрудняет образование студней.

В водном этаполе величина f_e/f близка к нулю, и размеры цепей практически не меняются с температурой. Величина ΔU невелика, что указывает на отсутствие корреляции в расположении соседних мономерных единиц. Студнеобразование в этой среде не происходит.

Самые прочные студни были получены в системе ПВС — водный глицерин, где отмечается повышенная частота сетки, большие положительные значения β_s , и наиболее высокие значения $d \ln \bar{h}^2 / dT$. Все это свидетельствует о значительной жесткости цепей сетки, являющейся результатом взаимодействия полимер — растворитель, и образовании в местах синдиотактических последовательностей дополнительных межмолекулярных связей. При изучении студнеобразования ПВС в работе [11] было показано, что местами межмолекулярных связей в ПВС являются синдиотактические последовательности. Положительные значения f_e/f были обнаружены для ПВС также в [13, 15].

Результаты термоэластического исследования студневой пленки в среде растворителя оказались близки с результатами для ПВС-Т в водном глицерине, а также для набухшей в этой среде прогретой пленки (ПВС-К).

Следовательно, термоэластические свойства студня ПВС определяются конформацией макромолекул в среде растворителя и межмолекулярным водородным связыванием. Кроме того, слабо сплитые полимерные сетки могут служить моделью для исследования конформационных превращений и оценки термодинамической жесткости цепей сетки студня. Причем, ограничение гибкости цепи и рост положительного значения f_e/f коррелирует с прочностью студня в водных растворах гидроксилсодержащих соединений.

Иключение составляет водный ацетамид, где $\frac{f_e}{f} < 0$, однако студни в этой среде очень прочны. Зависимость f_e/f от деформации при увеличении последнего сопровождается переменой знака $(\partial f / \partial T)_L$ (рис. 2, в). Так как $\beta_s = 0$, то изменение знака f_e/f вызвано изменением $\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_L$, $a \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_L = - \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T$, т. е. энтропия при деформации убывает.

При анализе конформационных превращений в полиэлектролитах [1] было показано, что при введении в растворитель компоненты, способной к специальному взаимодействию с полимером, конформация макромолекул определяется этим взаимодействием. Энтропия отдельной полимерной молекулы может уменьшаться с увеличением жесткости цепи при образовании как внутримолекулярной водородной связи, так и при образовании связи полимер — растворитель. Возможно, что подобные дополнительные контакты полимер — растворитель могут существовать и в системе ПВС — водный ацетамид. Ограничение гибкости цепи приводит к образованию прочных студней.

Аналогичная зависимость f_e/f от α наблюдается и в водном моноэтаноламине, но здесь число контактов, определенное по значению M_c , значительно меньше, и студни непрочные.

Следовательно, студнеобразование ПВС в различных средах определяется конформационными превращениями, происходящими при взаимодействии полимер — растворитель. Ограничение гибкости цепей приводит к образованию достаточного количества межмолекулярных контактов и образованию сетки студня.

Выводы

1. Обнаружена зависимость энергетической составляющей силы в набухших образцах поливинилового спирта (ПВС) от качества растворителя и от деформации.

2. Для образования прочных студней необходимо ограничение гибкости цепей и образование определенного количества межмолекулярных водородных связей.

3. Равновесно набухшая сетка ПВС, полученная при спивке терефталевым альдегидом, может служить моделью для исследования гибкости цепей студня ПВС в той же среде.

Научно-исследовательский институт химии
при Саратовском государственном университете
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
23 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
2. P. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 60, 1956.
3. J. Gibbs, E. Di Maggio, J. Chem. Phys., 28, 373, 807, 1959.
4. М. В. Болькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
5. Л. С. Гембизкий, Е. Н. Губенкова, Л. Н. Верхотина, В. В. Сперанский, Высокомолек. соед., A12, 259, 1970.
6. J. Bashaw, K. J. Smith, Ir., J. Polymer Sci., 6, A-2, 1051, 1968.
7. J. Bashaw, K. J. Smith, Ir., J. Polymer Sci., 6, A-2, 1041, 1968.
8. C. A. Hoeve, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 60, 155, 1962.
9. A. Ciferri, C. Hoeve, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1015, 1961.
10. A. Ciferri, Trans. Faraday Soc., 57, 846, 1961.
11. K. Shibatani, Polymer J. (Japan), 1, 348, 1970.
12. Л. Трелор, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
13. H. Abe, W. Prins, J. Polymer Sci., C1, 527, 1963.
14. J. Sakurada, A. Nakajima, K. Shibatani, Makromolek. Chem., 87, 103, 1965.
15. A. Nakajima, H. Yanagawa, J. Phys. Chem., 67, 654, 1963.

THERMOELASTIC PROPERTIES AND GEL FORMATION OF POLY(VINYL ALCOHOL) IN DIFFERENT MEDIA

L. N. Verkhotina, L. S. Gembitskit, E. N. Gubenkova

Summary

The thermoelastic properties of poly(vinyl alcohol) (PVA) networks cross-linked by terephthalic aldehyde have been investigated during their swelling in water and aqueous glycerol, glycol, ethanol, acetamide and monoethanolamine solutions. The thermoelastic properties of the networks have been correlated with the strength of gels in the same media. The energetic force has been found to depend on the solvent. In aqueous acetamide the entropy of the network chains decreases upon deformation. The gel formation in PVA is associated with the thermodynamic rigidity of macromolecules in the medium investigated and the ability of polymer to form intermolecular hydrogen bonds.