

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ АЦЕТАТА НАТРИЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

*Короденко Г. Д., Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г.,
Пугачевский Г. Ф., Туйчев Ш., Лукашов В. С.*

Методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа под большими и малыми углами изучено влияние ацетата натрия на степень кристалличности ПВС. Показано, что при введении в образцы ПВС ацетата натрия увеличивается степень кристалличности; размеры кристаллических областей в широком интервале наполнения практически не изменяются. На основании данных рентгеноструктурного анализа высказано предположение о характере распределения ацетата натрия в образцах ПВС в зависимости от концентрации наполнителя.

При производстве ПВС образуется побочный продукт реакции — ацетат натрия, количество которого в технических образцах ПВС может составлять несколько процентов. На присутствие ацетата натрия в образцах ПВС указывает полоса поглощения в ИК-спектре 1575 см^{-1} , интенсивность которой уменьшается при промывке водой [1]. Установлено катализитическое действие ацетата натрия на реакции дегидратации ПВС при нагревании его выше 100° [2].

Вопрос о влиянии ацетата натрия на надмолекулярную структуру ПВС не изучен, хотя при достаточном содержании в полимере соль может играть роль своеобразного наполнителя, находящегося в молекулярной или мелкодисперсной форме.

Известно [3], что свойства наполненных полимерных пленок, получаемых из растворов, зависят от взаимодействия полимера с наполнителем еще в растворе. Так, температура стеклования образцов наполненных полимеров, полученных из раствора, зависит от концентрации растворителя, вида и размеров частиц наполнителя, что связывается с изменением подвижности цепей [4]. На изменение при введении в полимер частичек наполнителя гибкости цепей неупорядоченных областей, их подвижности, плотности упаковки, степени упорядоченности и влиянии этих факторов на подвижность кристаллических образований указывалось в работе [5]. Обычно размеры частиц наполнителя значительно превышают размеры макромолекул и даже целых надмолекулярных структур. Введение же в полимер частиц низкомолекулярного вещества, находящегося в неагрегированном или мелкодисперсном состоянии может привести к иному изменению свойств модифицируемой системы, чем в случае крупнодисперсных частиц. Так как ацетат натрия неизбежно остается в ПВС при его промышленном получении, целью данной работы и явилось изучение влияния его содержания на надмолекулярную структуру ПВС, поскольку именно надмолекулярная структура определяет весь комплекс физико-механических свойств полимеров.

В работе использовали ПВС ереванского завода «Поливинилацетат» с $M=38\,800$, определенной вискозиметрическим методом [6] по формуле $[\eta]=6,7 \cdot 10^{-4} M_n^{0,64}$.

Для удаления остаточного ацетата натрия и низкомолекулярных фракций ПВС дважды переосаждали. Для этого в 2%-ный водный раствор ПВС добавляли ацетон марки ч.д.а. в количестве, достаточном для 80%-ного осаждения ПВС. Полученный осадок отделяли от раствора, промывали ацетоном, высушивали и проводили повторное переосаждение по указанной методике. ММ переосажденных образцов составляла 44 100, что указывало на удаление при переосаждении низкомолекулярных фракций.

Из очищенного таким образом ПВС приготавляли 8%-ный раствор в дистиллированной воде, к которому добавляли водный раствор ацетата натрия и методом полива на тщательно очищенную и обезжиренную подложку из стекла или ПП получали пленки необходимой толщины. Количество ацетата натрия в образцах варьировали от 0 до 25% от веса сухого ПВС.

Для снятия ИК-спектров из полученных пленок выбирали образцы толщиной $7 \pm 0,1$ мкм путем измерения на оптиметре ИЗВ-21. Выбранные образцы сушили в вакуумном шкафу при давлении 0,133 Па и 30°. Толщина образцов для рентгеноструктурных исследований составляла 1 мм ± 10 мкм.

ИК-спектры исходных и наполненных образцов снимали на спектрофотометре UR-20 в области 700–1800 см⁻¹ с призмой из NaCl при щелевой программе 3,6 и скорости сканирования 25 см⁻¹/мин. Большеугловые рентгенограммы снимали на установке УРС-50И с автоматической записью дифрактограммы на самописце ЭПП-09М при скорости вращения счетчика 1 град/мин и скорости диаграммной ленты 10 мм/мин. Из соотношения площади под кристаллическими максимумами ко всей площади под кривой большеуглового рассеяния по соотношению $I_k = S_1 / (S_1 + S_2)$, где S_1 и S_2 – соответственно площади кристаллических и аморфных пиков на диаграмме рассеяния, определяли индекс кристалличности I_k , который пропорционален абсолютной доле кристалличности. Этот метод очень удобен для оценки относительного изменения соотношения аморфной и кристаллических фаз образцов одинакового химического состава, хотя получаемые значения I_k могут и отличаться от абсолютных значений степени кристалличности.

Малоугловые ионизационные измерения проводили на стандартной малоугловой камере КРМ-1 с щелевой коллимацией.

Расходимость первичного пучка составляла 3', ширина пучка у приемной щели относительно центра гoniометра 5,2', угловой размер приемной щели 1,4'. Во всех рентгеновских исследованиях использовали Cu $K\alpha$ -излучение, фильтрованное никелем.

Степень кристалличности — одна из важных характеристик, влияющих на весь комплекс физических свойств полимера, поэтому исследование ее изменения при модификации позволяет прогнозировать многие свойства материалов.

Исходя из распространенного представления о двухфазной модели строения кристаллизующихся полимеров, кристаллическими будем считать области, дающие вклад в поглощение «кристаллической» полосы 1144 см⁻¹ или в интенсивность соответствующего рентгеновского рефлекса. Такое модельное представление, хотя и не отражает полностью всех особенностей надмолекулярной организации полимера, оказывается плодотворным при определении влияния различных факторов на изменение структуры материалов.

В области 700–1800 см⁻¹ ПВС имеет ряд интенсивных полос поглощения с надежным отнесением, что позволяет использовать метод ИК-спектроскопии для анализа структурных изменений полимера при введении ацетата натрия. Для определения влияния ацетата натрия на степень кристалличности ПВС была выбрана полоса 1144 см⁻¹. Было показано [7], что ее интенсивность растет при термообработке и пропорциональна степени кристалличности C_k , определенной по плотности и сорбции воды. Тадокоро считает [8], что эта полоса возникает благодаря симметричным v_{as} (C—C) колебаниям, относящимся к регулярно повторяющимся цепям в конформации плоского зигзага в кристаллических областях. Полоса 1097 см⁻¹ относится к валентным колебаниям $v(\text{C}-\text{O})$ в группе C—OH, и ее интенсивность не зависит от фазового состояния, поэтому она может быть выбрана в качестве внутреннего стандарта.

Для определения степени кристалличности из данных ИК-спектроскопии было использовано соотношение

$$C_k = \frac{D_{1144 \text{ см}^{-1}}}{1,22 \cdot D_{1097 \text{ см}^{-1}}}$$

Рассчитанные по этому уравнению значения C_k коррелируют с аналогичными измерениями по плотности [9].

На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов ПВС, из которых видно, что с увеличением количества ацетата натрия интенсивность этой полосы растет. Это позволяет считать, что увеличение ее интенсивности вызвано увеличением C_k образцов.

Данные, представленные на рис. 2, показывают, что увеличение интенсивности полосы поглощения 1144 см^{-1} в образцах, содержащих ацетат натрия, не связано с наложением на нее полос поглощения ацетата натрия, так как в этой области для ацетата натрия отсутствуют полосы поглощения и только в области $1030-1050 \text{ см}^{-1}$ имеется слабая дублетная полоса, которая не может внести значительного вклада в поглощение полосы 1144 см^{-1} .

Был получен дифференциальный спектр образца ПВС, содержащего ацетат натрия, снятый в условиях, когда в луч сравнения наряду с исходным образцом была поставлена таблетка с КBr, содержащая ацетат натрия

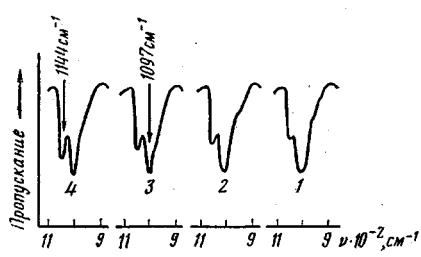


Рис. 1

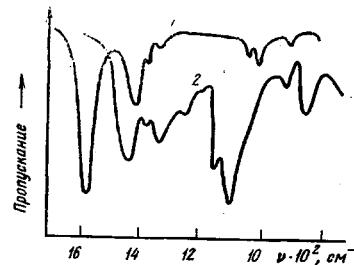


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации ацетата натрия на интенсивность полосы поглощения 1144 см^{-1} для исходного ПВС (1) и его образцов, содержащих 5 (2), 15 (3) и 20% (4) ацетата натрия

Рис. 2. ИК-спектры ацетата натрия (1) и ПВС (2)

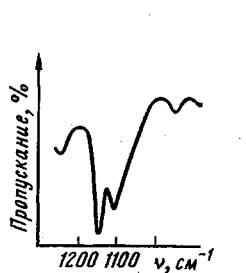


Рис. 3

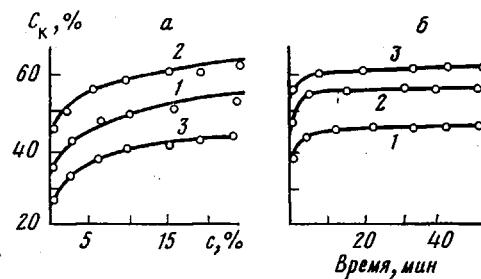


Рис. 4

Рис. 3. Дифференциальный спектр ПВС, содержащего 15% ацетата натрия

Рис. 4. Влияние содержания ацетата натрия (а) и времени прогревания при 120° на степень кристалличности ПВС (б): а – результаты ИК-спектроскопии до (1) и после прогревания (2) в сравнении с данными рентгеноструктурного анализа (3); б – исходный образец ПВС (1) и образцы, содержащие 15 (2) и 20% ацетата натрия (3)

в количестве, одинаковом с его содержанием в ПВС (рис. 3). Этот спектр, представляющий собой разность интенсивностей полос поглощения образцов в измерительном и сравнительном лучах, позволяет утверждать, что увеличение интенсивности полосы поглощения 1144 см^{-1} вызвано увеличением кристалличности наполненных образцов.

Данные по изменению C_k наполненных образцов, представлены на рис. 4, а, из которого видно, что с увеличением содержания ацетата натрия

в образцах их кристалличность возрастает, особенно при концентрациях до 10%.

Интенсивность полосы поглощения 1144 см^{-1} увеличивается при прогревании. Чтобы убедиться, что рост кристалличности с увеличением содержания ацетата натрия в образце не связан с его прогреванием во время измерения, нами была исследована зависимость кристалличности образцов с различным содержанием ацетата натрия в зависимости от времени прогревания при температуре 120° , значительно превышающей температуру нагревания образца при измерении (рис. 4, б).

Исследования показали, что кристалличность возрастает в первые минуты прогревания, а затем остается постоянной, однако C_k образцов, содержащих ацетат натрия, была тем больше, чем больше было содержания наполнителя.

По этим данным, для времени прогревания 30 мин была построена за-

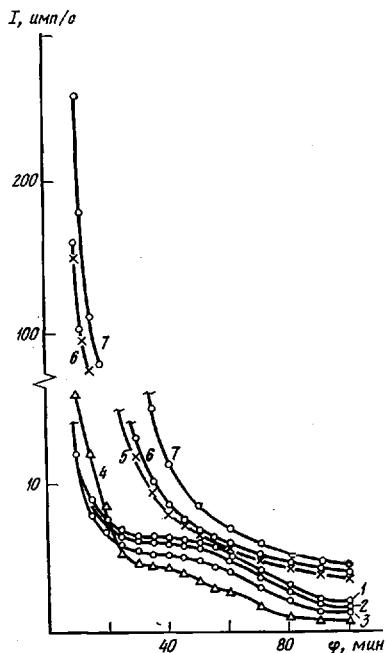


Рис. 5

Рис. 5. Малоугловые дифрактограммы исходного образца ПВС (1) и образцов, содержащих 1 (2), 2 (3), 7 (4), 10 (5), 20 (6) и 25% (7) ацетата натрия

Рис. 6. Большеугловые дифрактограммы исходного образца ПВС (1) и образцов, содержащих 10 (2) и 25% (3) ацетата натрия

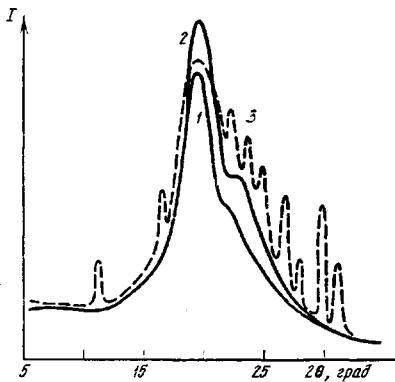


Рис. 6

вимость C_k от концентрации ацетата натрия (рис. 4, а, кривая 2). Таким образом, наблюдаемый эффект увеличения кристалличности ПВС, наполненного ацетатом натрия, вызывается не какими-то побочными эффектами, а связан непосредственно со структурными перестройками. Их причиной может быть изменение гибкости и подвижности цепей ПВС при введении в него ацетата натрия.

Параллельно со спектральными были проведены рентгеноструктурные исследования индекса кристалличности I_k .

Результаты измерения I_k методом рентгеноструктурного анализа приведены на рис. 4, а. Интересно отметить, что величина C_k , рассчитанная по данным ИК-спектроскопии, оказалась выше, чем по данным рентгеноструктурного анализа.

Такое различие объясняется тем, что фактически эти методы измеряют не одну и ту же величину. Так, при измерении I_k методом рентгеноструктурного анализа не учитывали долю упорядоченных участков, размеры которых слишком малы или они мало совершены для того, чтобы дать четкий рентгеновский рефлекс; в то же время молекулы, входящие в эти участки, имеют транс-конфигурацию и дают вклад в интенсивность полосы поглощения 1144 см^{-1} .

На рис. 5 приведены малоугловые рентгенограммы образцов ПВС с различным содержанием ацетата натрия. Видно, что с увеличением концентрации ацетата натрия слабо выраженный малоугловой рефлекс начинает уменьшаться, диффузное же рассеяние у первичного пучка сначала также немногого уменьшается, а затем при концентрации ацетата натрия выше 2% начинает увеличиваться. Так как уменьшение малоуглового рефлекса связано с выравниванием электронных плотностей кристаллических и аморфных областей, это может быть свидетельством того, что при малых концентрациях ацетата натрия он располагается преимущественно в аморфных областях.

С увеличением концентрации ацетата натрия начинает увеличиваться малоугловое диффузное рассеяние. Измерение радиальной ширины рефлексов показывает, что при увеличении содержания ацетата натрия от 10 до 20% происходит уменьшение средних размеров кристаллитов или некоторое повышение дефектности кристаллической структуры. При большей концентрации ацетата натрия начинают образовываться собственные кристаллы ацетата натрия.

Образование таких кристаллов наблюдается по появлению на большеглавовых дифрактограммах многочисленных максимумов, относящихся к ацетату натрия (рис. 6). Появление этих рефлексов сопровождается, как отмечалось выше, возникновением значительного малоуглового диффузного рассеяния, в то же время увеличение концентрации ацетата натрия не приводит к росту малоуглового максимума. Все это позволяет считать, что при образовании пленки ПВС из водного раствора происходит в первую очередь агрегация молекул ПВС за счет сильного молекулярного взаимодействия, обусловленного водородными связями. Молекулы ацетата натрия вытесняются из образовавшихся кристаллических областей в незакристаллизовавшиеся области. Уменьшение малоуглового максимума с увеличением концентрации ацетата натрия и незначительное возрастание диффузного малоуглового рассеяния свидетельствуют о том, что ацетат натрия при небольшом содержании сосредоточивается преимущественно в аморфных областях.

Отсутствие при этом на большеглавовых дифрактограммах рефлексов, характерных для ацетата натрия, позволяет предположить, что при низких концентрациях он находится преимущественно в молекулярной форме.

Располагаясь между молекулами ПВС, агрегаты и молекулы ацетата натрия взаимодействуют с ними в основном за счет образования водородных связей (Н-связей). При этом межмолекулярные Н-связи в месте расположения молекул ацетата натрия разрываются и значительно ослабевают связи, удаленные от места расположения агрегатов ацетата натрия.

Это приводит к повышению гибкости молекул ПВС, расположенных в аморфных областях, поэтому увеличивается возможность вовлечения в кристаллические области новых участков молекул, что и наблюдается по увеличению интенсивности полосы поглощения 1444 см^{-1} и росту большеглавового рассеяния.

Количество ацетата натрия, способного разместиться в аморфных областях без образования собственных кристаллических структур, ограничено, поэтому с повышением его концентрации начинают образовываться собственные кристаллы ацетата натрия. Эти кристаллы, располагаясь в местах наименее упорядоченных участков образцов ПВС, затрудняют упаковку надмолекулярных структур, что приводит к образованию пор и других дефектов; это подтверждает значительное увеличение интенсивности малоуглового диффузного рассеяния. Все это позволяет считать, что влияние концентрации ацетата натрия на степень кристалличности ПВС проявляется через изменение межмолекулярного взаимодействия в аморфных областях. Поскольку уровень надмолекулярной организации определяет весь комплекс физико-механических свойств, можно ожидать, что при введении в ПВС ацетата натрия будут изменяться и все свойства, связанные с характером надмолекулярной организации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов П. В., Куликова Н. П., Плагонова Н. В. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 11, с. 2515.
2. Бородина О. О., Перепелкин К. Е. Пласт. массы, 1964, № 1, с. 7.
3. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, № 2, с. 217.
4. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 92.
5. Соломко В. П. Механика полимеров, 1970, № 6, с. 1031.
6. Coplan M. P., Mandelkern L. J. Polymer Sci. B, 1967, v. 5, № 10, p. 925.
7. Tadokoro H., Seki S., Nitta J. Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, v. 28, № 2, p. 559.
8. Tadokoro H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, v. 65, № 1, p. 74.
9. Габареева А. Д., Отрадина Б. А., Шишкун Н. И. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 3, с. 38.

Институт высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
20.IV.1982

Львовский торгово-экономический
институт

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

THE EFFECT OF SODIUM ACETATE ON THE STRUCTURE OF POLYVINYL ALCOHOL

*Korodenko G. D., Lipatov Yu. S., Fabulyak F. G.,
Pugachevskii G. F., Tuychiev Sh., Lukashov V. S.*

Summary

The effect of sodium acetate on the degree of crystallinity of PVA was investigated by IR-spectroscopy and X-ray analysis at wide and low angles. It was shown, that on introduction of sodium acetate into PVA samples the degree of crystallinity was increased, while the dimensions of crystalline regions were actually unaltered in a wide range of filler concentrations. Relying on the data of X-ray analysis the mode for the distribution of sodium acetate in the PVA samples at varying concentrations of the former was proposed.