

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА РЕДКОСЕТЧАТОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Бабаевский П. Г., Козлов Н. А., Тростянская Е. Б.

Изучено влияние процессов сорбции – десорбции воды в исходно сухом и предельно набухшем редкосетчатом ПВС при различных активностях паров и температурах на изменение его вязкоупругих свойств. Выявлено влияние воды на фазовые и релаксационные превращения редкосетчатого ПВС, обобщенные в виде диаграммы состояний.

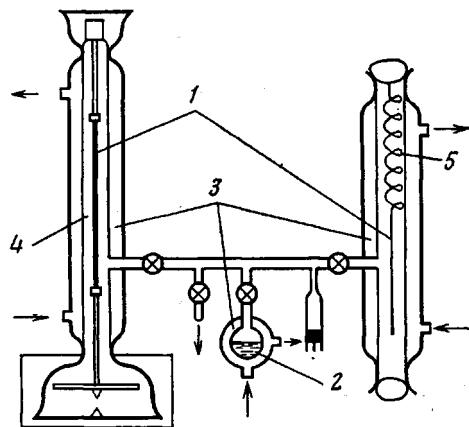
Сорбция и десорбция влаги сложным образом влияет на физическое состояние ПВС и может резко изменить технологические и эксплуатационные свойства материалов на его основе. Целенаправленно регулируемые процессы сорбции и десорбции воды позволяют обратимо и в широких пределах изменять свойства ПВС, особенно при переходе его из состояния эластичного геля в твердый стеклообразный полимер и обратно. Это открывает широкие возможности использования ПВС в производстве материалов и изделий из них с уменьшающейся или возрастающей жесткостью при удалении воды. Несмотря на то, что система ПВС – вода является объектом интенсивных исследований [1–7], влияние состава и физического состояния на ее вязкоупругие свойства изучено слабо [6].

В данной работе с использованием метода рентгеноструктурного анализа и обычных методик исследования вязкоупругих свойств полимеров непосредственно в процессе сорбции или десорбции воды при различных активностях ее паров и при различной температуре проведены систематические исследования влияния воды на изотермические и температурные, релаксационные и фазовые превращения редкосетчатого ПВС и зависимости его вязкоупругих свойств от содержания воды и условий ее введения в полимер.

Объектом исследования служил редкосетчатый полимер, полученный взаимодействием ПВС марки 8/2 (ГОСТ 10779-78, $M=8,7 \cdot 10^4$, остаточное количество ацетатных групп 1%, степень кристалличности <70%) с trimetilolfenolятом бария (ВатМФ, ТУ 6-09-13-752-80), взятым в количестве 3,2 г на 100 г ПВС. ВатМФ в виде 50%-ного водного раствора смешивали с 15%-ным водным раствором ПВС при 60°. В качестве образцов использовали пленки толщиной $0,25 \pm 0,01$ мм, полученные методом полива смеси водных растворов ПВС – ВатМФ на стеклянную подложку и пропитанные тем же раствором стеклонити, сплетенные из трех жгутов ВМ-1. Образцы выдерживали при комнатной температуре в течение 2 сут, а затем термообрабатывали при 100° в течение 1 ч и при 120° в течение 30 мин для удаления воды и образования сетчатой структуры. ММ цепей между узлами в сетчатом ПВС, определенная по равновесному набуханию пленки в кипящей воде [3], составляла $8 \cdot 10^3$.

Вязкоупругие свойства образцов в виде стеклонитей с нанесенным на них полимером в изотермических условиях исследовали с помощью прямого крутильного маятника с автоматической записью колебаний [8], помещенного в единый герметичный объем с вакуумной сорбционной установкой на основе пружинных кварцевых весов [9] (рис. 1). Сорбционные измерения проводили параллельно с определением вязкоупругих свойств на идентичных образцах стеклонитей с нанесенным на них полимером или на пленочных образцах. Активность паров воды в герметичном объеме прибора задавали с помощью генератора паров, термостатируя его с точностью $\pm 0,1^\circ$, и контролировали с помощью вакуумметра. Термостатирование образцов производили с точностью $\pm 0,2^\circ$ в диапазоне температур 20–50°. В образцах стеклонитей с нанесенным на них полимером количество влаги пересчитывали на полимер, а их вязкоупругие свойства оценивали в относительных единицах – жесткости $\Delta G'$ и логарифмического декремента затухания Δ [8]. Погрешность при опре-

Рис. 1. Вакуумная установка для определения вязкоупругих свойств полимеров и параметров сорбции – десорбции ими паров растворителей: 1 – образцы, 2 – генератор паров, 3 – рубашки для термостатирования образцов и генератора паров, 4 – прямой крутильный маятник с автоматической записью колебаний, 5 – пружинные весы сорбционной установки



делении изменения веса образцов в процессе сорбции – десорбции составляла 1%, а относительных показателей вязкоупругих свойств 16%.

Температурные зависимости вязкоупругих свойств пленок, содержащих заданное количество сорбированной воды (до 50 вес.-%), определяли с помощью обратного крутильного маятника МК-1 [8] в диапазоне температур $-150 - +100^\circ$. Образец с заданным содержанием воды быстро охлаждали в маятнике до -150° , выдерживали при этой температуре в течение 10 мин и определяли изменение динамических механических свойств при повышении температуры со скоростью 2 град/мин. Погрешность при определении экспериментальных величин составляла 6%.

Кристаллическую структуру пленочных образцов исследовали методом рентгеноструктурного анализа в области больших углов (2θ от 10 до 35°) с помощью установки ДРОН-3 (анод – Си). Степень кристалличности оценивали по соотношению площадей пика кристалличности и аморфного гало [10] с точностью 10%.

Исследования проводили на образцах двух типов. Образцы первого типа перед испытанием сушили в термошкафу при 100° в течение 1 ч (исходно сухие образцы), а второго – выдерживали в кипящей воде в течение 30 мин (исходно набухшие образцы). В исходно сухих образцах ПВС имел аморфно-кристаллическую структуру со степенью кристалличности $65 \pm 5\%$. Содержание воды в них не превышало 1,5%. Сорбцию – десорбцию воды проводили при различной активности паров (0,3–1,0) и температуре ($20 - 50^\circ$). Исходно набухшие образцы имели аморфную структуру и содержали $70 \pm 2\%$ воды. Десорбцию – сорбцию паров воды в них также проводили при различной активности паров (0,3–1,0) и температуре ($20 - 50^\circ$).

На рис. 2 приведены равновесные изотермы сорбции – десорбции воды (кривые 1, 2) и степени кристалличности Φ_{kp} (кривые 3, 4) исходно сухих и исходно набухших пленочных образцов. Образцы выдерживали при заданной активности паров и температуре до достижения равновесного состояния (до 45 сут), после чего снимали рентгенограмму. Параллельно определяли изотермы сорбции – десорбции воды пленочных образцов с помощью вакуумной сорбционной установки в аналогичных условиях. Согласно полученным данным, сорбция паров воды исходно сухими образцами редкосетчатого ПВС при 20° сопровождается незначительным уменьшением степени кристалличности вследствие частичного разрушения кристаллической структуры или других структурных превращений только при активности паров $>0,8$ и содержании воды $>15\%$. При этом изотермы сорбции – десорбции совпадают друг с другом во всем исследованном интервале активностей паров и процесс установления равновесного содержания воды, в том числе сопровождающийся структурными превращениями ПВС, в исходно сухих образцах является обратимым. При установлении равновесного содержания воды в образцах, предельно набухших предварительно в кипящей воде, в процессе десорбции воды происходят необратимые изменения структуры во всем исследованном интервале температуры и активности паров воды. Наибольшие изменения наблюдаются в интервале активностей паров 0,8–1,0 (рис. 2, кривые 2, 4).

О необратимости структурных превращений в этих условиях свидетельствует резкое отклонение изотерм десорбции и кристалличности при удалении воды из исходно набухших образцов при активности паров $>0,8$ от изотерм сорбции и кристалличности, полученных при повторном насыщении водянымиарами этих же образцов (рис. 2, кривые 2, 2' и 4, 4').

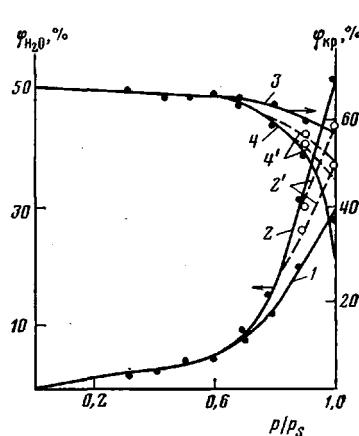


Рис. 2

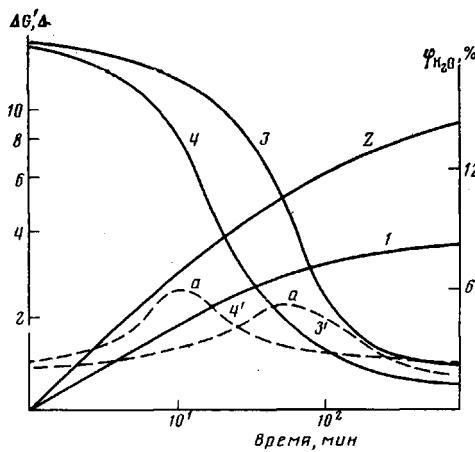


Рис. 3

Рис. 2. Изотермы сорбции воды исходно сухим (1) и десорбции ее из исходно набухшего (2) редкосетчатого ПВС и соответствующие изменения степени кристалличности исходного сухого (3) и исходного набухшего (4) образцов после выдержки при заданной активности паров в течение 45 сут при 20°. Штриховыми линиями показаны изотермы сорбции (2') и изменение степени кристалличности (4') исходно набухших образцов, подвергнутых повторной сорбции паров воды после достижения равновесия при десорбции

Рис. 3. Кинетические кривые сорбции воды (1, 2) и изменения вязкоупругих свойств $\Delta G'$ (3, 4) и Δ (3', 4') исходно сухого сетчатого ПВС при 30° и при активности паров 0,75 (1, 3) и 0,84 (2, 4)

Изотермы десорбции — сорбции и кривые, характеризующие изменение степени кристалличности исходно набухших образцов при активности паров $<0,8$, близки к соответствующим изотермам исходно сухих образцов в том же интервале активностей. Изотермы сорбции и кристалличности для исходно набухших образцов, предварительно выдержаных при активности паров $<0,8$, а затем повторно выдержаных при активности $>0,8$, также близки к соответствующим изотермам исходно сухих образцов (рис. 2, кривые 1, 3).

Типичные кривые изменения вязкоупругих свойств исходно сухих и предельно набухших в кипящей воде образцов непосредственно в процессе сорбции паров воды и ее десорбции в изотермических условиях при различной температуре и активности паров приведены на рис. 3 и 4 соответственно. Поскольку в первом случае сорбция — десорбция воды при активности паров $<0,8$ не сопровождается заметными структурными превращениями в ПВС, изменение его вязкоупругих свойств в изотермических условиях может быть обусловлено пластифицирующим действием воды и релаксационными переходами, связанными с замораживанием — размораживанием сегментальной или других форм теплового движения в аморфных областях. Поэтому очевидно, что наиболее резко выраженное изменение вязкоупругих свойств исходно сухих образцов, наблюдаемое при поглощении 7–8% воды, связано с расстекловыванием аморфных областей ПВС. При этом на кривой механических потерь проявляется пик, а на кривой жесткости — ее ступенчатое изменение (рис. 3, пики *a*). Структурные превращения в кристаллических областях, наблюдаемые при активности паров $>0,8$, проявляются в некотором возрастании пика механических потерь и более резком падении жесткости (рис. 3, кривые 4, 4'), очевидно, вследствие возрастания доли аморфной фазы.

Десорбция паров воды из исходно набухших образцов сопровождается более сложными изменениями вязкоупругих свойств, обусловленными возможностями прохождения в редкосетчатом ПВС как релаксационных, так и фазовых превращений (рис. 4, кривые 3, 3', 4, 4'). Вследствие зарождения квазикристаллических областей, служащих дополнительными узлами сетки при сохранении эластичного состояния аморфных областей, появ-

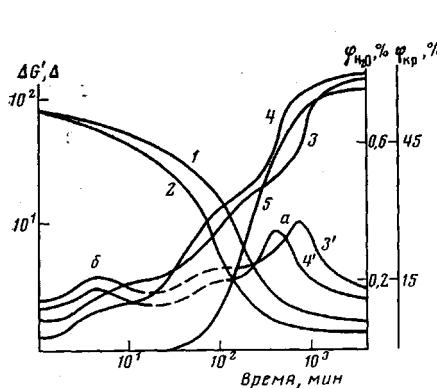


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые десорбции воды (1, 2), изменения вязкоупругих свойств $\Delta G'$ (3, 4) и $\Delta(3', 4')$ и степени кристалличности φ_{cr} (5) предельно набухшего редкосетчатого ПВС при активности паров 0,4 и температурах 30° (1, 3, 5) и 40° (2, 4)

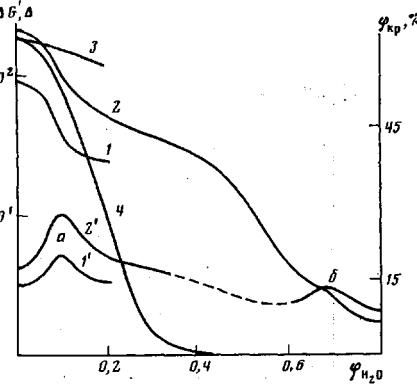


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость вязкоупругих свойств $\Delta G'$ (1, 2) и $\Delta(1', 2')$ редкосетчатого ПВС и степени кристалличности φ_{cr} (3, 4) от концентрации воды φ_{H_2O} в редкосетчатом ПВС при ее сорбции (1, 3) и десорбции (2, 4) из исходно сухого и набухшего полимера при 30° и при активности паров 0,84 (1, 3) и 0,4 (2, 4)

ляются размытые пики механических потерь (рис. 4, пик 6) и незначительное ступенчатое изменение жесткости. По мере увеличения объема кристаллической фазы имеет место неустойчивое изменение показателей механических потерь (показано штриховыми линиями на соответствующих кривых рис. 4) и резкое возрастание жесткости. При дальнейшем уменьшении содержания воды наблюдается стеклование аморфных областей ПВС, что сопровождается проявлением резко выраженного пика механических потерь и ступенчатого возрастания относительной жесткости.

Используя кинетические кривые изменения вязкоупругих свойств при изотермической сорбции – десорбции паров воды при различных активностях, получили изотермы вязкоупругих свойств исходно сухого и набухшего редкосетчатого ПВС в координатах свойства – содержание воды (рис. 5). Эти изотермы обобщенно характеризуют взаимосвязь вязкоупругих свойств системы редкосетчатый ПВС – вода в основных физических состояниях с ее составом, а также основные фазовые и релаксационные превращения в ней при изменении состава.

На динамических термомеханических кривых двух исходно сухих образцов редкосетчатого ПВС, содержащих 1–1,5 и 24% влаги (рис. 6, кривые 1, 1', 2, 2' соответственно), видно, что температура стеклования аморфных областей (рис. 6, α-пик на кривых 1', 2') резко снижается с повышением содержания сорбированной воды (от 80° при $\varphi_{H_2O}=1-1,5\%$ до –10° при $\varphi_{H_2O}=24\%$). В системе ПВС – вода проявляется дополнительный релаксационный переход в стеклообразном состоянии (рис. 6, β-пик на кривых 1', 2'). Этот переход обычно связывают со стеклованием сорбированной воды [6], и его температура еще более резко, чем температура α-перехода, зависит от содержания воды ($T_\beta=0^\circ$ при $\varphi_{H_2O}=1-1,5\%$ и $T_\beta=-100^\circ$ при $\varphi_{H_2O}=24\%$). Увеличение содержания сорбированной влаги до $\geq 30\%$ (рис. 6, кривые 3, 3') приводит к раздвоению α-пика на два плеча: в области 0°, соответствующего плавлению кристаллов воды, выделившимся в самостоятельную фазу, и –30°, соответствующего стеклованию системы редкосетчатый ПВС – вода. При этом положение β-пика изменяется незначительно. По-видимому, при содержании воды $<30\%$ количество несвязанной воды мало и процесс плавления кристаллов выражен слабо.

Изотермы вязкоупругих свойств позволили определить зависимости высокотемпературных превращений (студнеобразования, кристаллизации и стеклования) системы ПВС – вода в зависимости от ее состава, а температурные зависимости этих же свойств при фиксированных концентрациях

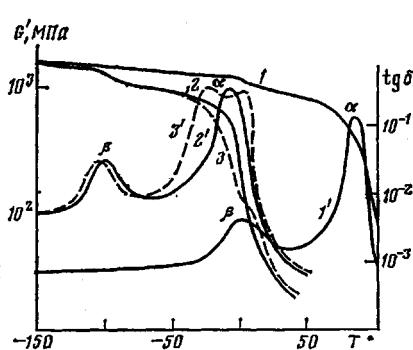


Рис. 6

Рис. 6. Динамические термомеханические кривые — G' (1–3) и $\operatorname{tg} \delta$ (1'–3') — редкосетчатого ПВС при содержании воды 1–1,5 (1, 1'), 24 (2, 2') и 30% (3, 3')

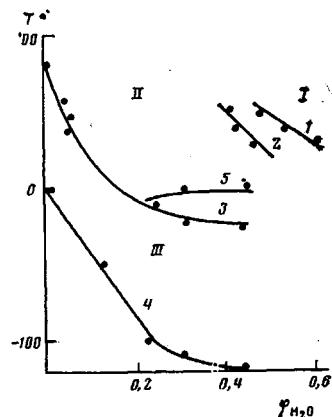


Рис. 7

Рис. 7. Диаграмма фазовых и релаксационных состояний системы редкосетчатый ПВС — вода. Линии переходов: 1 — зарождение кристаллов или студнеобразование, 2 — начало интенсивной кристаллизации, 3 — стеклование, 4 — β -переход, 5 — плавление кристаллов несвязанной воды; области состояний: I — аморфно-эластическое, II — аморфно-кристаллическое эластическое, III — аморфно-кристаллическое стеклообразное

сорбированной воды — данные для низкотемпературных переходов. Температуры и составы, соответствующие характерным пикам на изотермах и термомеханических кривых, образуют в координатах температура — состав диаграмму фазовых и релаксационных состояний системы редкосетчатый ПВС — вода в диапазоне температур -150 — $+100^\circ$ и в широком диапазоне концентраций (рис. 7), которая достаточно хорошо согласуется с известными диаграммами состояний подобных систем [7]. В сочетании с изотермами вязкоупругих свойств (рис. 5) по таким диаграммам можно оценивать свойства и физическое состояние систем полимер — растворитель в широком интервале температур и составов.

Таким образом, исходно сухой редкосетчатый ПВС, имеющий близкую к предельной степень кристалличности, при температуре ниже критической ($\sim 100^\circ$) и любой активности паров воды ведет себя как квазиравновесная система, обратимо сорбирующая и десорбирующая воду преимущественно аморфными областями. Структура кристаллических областей и их доля изменяются незначительно. Изменение вязкоупругих свойств при сорбции — десорбции паров воды также обратимо и обусловлено преимущественно пластификацией водой аморфных областей ПВС и релаксационными превращениями в них. При наличии несвязанной воды на изменении вязкоупругих свойств может сказываться ее кристаллизация.

Исходно набухший в кипящей воде редкосетчатый ПВС при температуре $< 100^\circ$ находится в неравновесном состоянии, и при любой активности паров воды наблюдается ее десорбция, обусловленная эффектом синерезиса и сопровождающаяся необратимым в данных условиях переходом полимера в более равновесное аморфно-кристаллическое состояние. После достижения степени кристалличности, близкой к предельной, система в процессе сорбции — десорбции воды начинает вести себя как квазиравновесная. При десорбции воды из исходно набухшего ПВС наиболее резкое изменение вязкоупругих свойств связано с необратимыми при заданных условиях процессами кристаллизации ПВС и обратимым стеклованием набухших в воде аморфных областей. Полученные изотермы вязкоупругих свойств и диаграмма фазовых и релаксационных состояний позволяют обобщенно характеризовать реологические свойства системы редкосетчатый ПВС — вода. Очевидно, что предложенные методы и установленные закономерности применимы к любым системам полимер — растворитель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разумова Л. Л., Шаталова О. В., Шашкин Д. П., Булатникова Л. И., Быкова Л. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 10, с. 767.
2. Peppas N. A., Hansen P. J. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, p. 4787.
3. Peppas N. A. Europ. Polymer J., 1976, v. 12, p. 495.
4. Кленина О. В., Кленин В. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1277.
5. Miyagi Z., Tanaka K. Colloid Polymer Sci., 1979, v. 257, p. 259.
6. Fujii H. J. Sci. Hiroshima Univ. A, 1974, v. 38, № 1, p. 103.
7. Зарудаева С. С., Рабинович И. Б. В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, с. 82.
8. Практикум по полимерному материаловедению/Под ред. Бабаевского П. Г. М.: Химия, 1980, 256 с.
9. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, 304 с.
10. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. М.: Химия, 1972, с. 96.

Московский авиационный технологический
институт им. К. Э. Циолковского

Поступила в редакцию
20.VI.1984

WATER EFFECT ON PHYSICAL TRANSFORMATIONS AND VISCOELASTIC PROPERTIES OF THIN-NETWORK POLYVINYL ALCOHOL

Babaevskii P. G., Kozlov N. A., Trostyanskaya Ye. B.

Summary

The influence of sorption-desorption of water in initially dry and maximally swollen thin-network PVA on the change of its viscoelastic properties has been studied for various vapors activities and temperatures. The water effect on the phase and relaxational transformations of PVA generalized in the form of the diagrams of the state was shown by X-ray analysis method.