

УДК 541.64.536.7:546.56

## ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ-ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

© 1993 г. А. В. Волков, М. А. Москвина, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119899, Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 25.02.92 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа исследованы совместимость и фазовое состояние пленкообразующей полимерной смеси на основе водорастворимых полимеров ПВС и ПАК до и после введения в нее ионов меди. Смесь ПВС-ПАК совместима, о чем свидетельствует наличие только одной температуры стеклования во всей области составов. При содержании ПАК в смеси <30% система ПВС-ПАК является микрогетерогенной, в которой роль дисперсной фазы играет фаза, близкая по составу к чистому ПВС. Присутствие ионов меди в смеси с содержанием ПАК до 30% способствует образованию гомогенной системы. Введение ионов меди в гомогенную смесь ПВС-ПАК с содержанием ПАК выше 45%, наоборот, стимулирует процесс фазового разделения (две области стеклования), приводит к резкому ухудшению механических свойств и потере прозрачности пленочных образцов.

Интерес к полимерным системам, содержащим ионы переходных металлов, обусловлен их широким практическим применением прежде всего в катализе и связан с созданием полимерных металлокомплексных иммобилизованных катализаторов [1]. Кроме того, такие системы можно рассматривать как промежуточные для получения полимерных композиций, содержащих неорганические соединения, например, сульфиды переходных металлов, обладающих часто очень интересными и важными в практическом отношении полупроводниковыми, фотокатализическими и электрооптическими свойствами [2 - 4].

Цель настоящей работы – получение и исследование водоустойчивых пленочных полимерных композиций на основе смеси водорастворимых пленочных полимеров – поливинилового спирта (ПВС) и полиакриловой кислоты (ПАК), содержащих в своей структуре ионы меди. Выбор компонентов смеси обусловлен тем, что ПВС обладает хорошими пленкообразующими свойствами, а ПАК, содержащая карбоксильные группы, является отличным сорбентом для ионов меди.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерные пленки ПВС-ПАК получали поливом 4%-ного водного раствора, содержащего ПВС и ПАК в различном соотношении, с последующим высушиванием образцов при комнатной температуре. Введение ионов меди в полимерные матрицы осуществляли набуханием пленок ПВС-ПАК в насыщенном растворе  $\text{CuSO}_4$  до равновесного состояния при комнатной температуре. Концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в образцах, определенная методом ТГА, для смесей с содержани-

ем ПАК 14, 30, 45, 55, 62 и 77 мас. % составляла соответственно 1.3; 3.1; 4.8; 6.1; 7.5 и 9.1 мас.%.

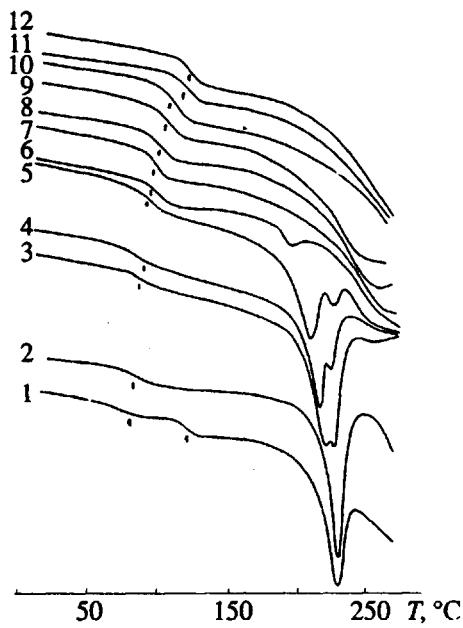
Динамический механический анализ (DMA) пленок проводили на приборе "Rheometrics" (RSA II) со скоростью сканирования 5 град/мин, степенью деформирования  $\leq 0.5\%$  на частоте 5 Гц. Теплофизические свойства исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler TA 4000" с приставкой для ТГА со скоростью нагревания 5 и 20 град/мин. Пленки для испытаний вакуумировали при 100°C в течение 2 ч. Кроме того, для исключения влияния влажности на регистрируемые методом ДСК значения температур стеклования использовали метод двойного сканирования (нагрев до 180°C, охлаждение и повторный нагрев до 280°C в ячейке калориметра). Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре URD-6, излучение  $\text{CuK}_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.154$  нм), фильтрованное никелем. Размер кристаллитов ПВС оценивали по формуле Шерпера из полуширины рентгеновского рефлекса. Степень кристалличности ПВС рассчитывали по данным ДСК с использованием теплоты плавления кристаллов ПВС  $\Delta H = 142.4$  Дж/г [5]. В работе использовали ПВС с  $M_n \sim 6 \times 10^4$  и содержанием ацетатных групп 0.14% и ПАК с  $M_n \sim 3 \times 10^5$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

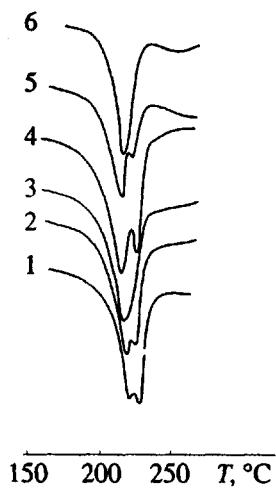
Остановимся сначала на характеристике полимерной системы ПВС-ПАК, затем проанализируем, как меняются ее свойства после введения в полимерную матрицу ионов меди.

На рис. 1 приведены калориметрические кривые для пленок исходных полимеров и их смесей

## ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ



**Рис. 1.** Калориметрические кривые механической смеси 55% ПВС и 45% ПАК (1), пленок ПВС (2), ПАК (12) и ПВС – ПАК с содержанием ПАК 8 (3), 14 (4), 30 (5), 45 (6), 55 (7), 62 (8), 77 (9), 87 (10) и 94% (11).



**Рис. 2.** Калориметрические кривые плавления пленок ПВС – ПАК с содержанием ПАК 8 (1 - 4) и 14% (5, 6). Скорость сканирования 20 (1 - 3, 5, 6) и 5 град/мин (4). 1 – исходный образец; 2 – образец после предварительного нагревания до 190°C и последующего охлаждения; 3 – образец, отожженный при 190°C в течение 20 мин; 5, 6 – кривые плавления исходного образца (5) и образца после хранения в течение трех месяцев (6).

при различном соотношении компонент. Для всех композиций независимо от состава смеси наблюдается одна температура стеклования  $T_c$ , что характерно для совместимых полимерных систем [6]. Механическая смесь ПВС и ПАК, как и следо-

вало ожидать, характеризуется двумя областями стеклования, соответствующими индивидуальным компонентам (рис. 1, кривая 1). На кривой ДСК чистого ПВС при 231°C наблюдается резкий эндотермический пик плавления. При увеличении содержания ПАК в области плавления ПВС имеется два пика. С уменьшением доли ПВС в композиции положение высокотемпературного максимума почти не меняется, низкотемпературный же смещается в сторону низких температур.

Основными причинами, определяющими температуру плавления кристаллитов высокомолекулярных соединений в полимерной смеси, являются состав аморфной фазы, окружающей кристаллы, и их размер (термодинамический и морфологический факторы) [6]. Появление кристаллов разного размера (ламелей разной толщины) в полимере, приводящее к присутствию на кривых ДСК двух и более эндотермических пиков плавления, может быть обусловлено в свою очередь рядом причин. Наиболее распространенной причиной множественности процесса плавления является реорганизация и рекристаллизация неравновесных кристаллов при медленном нагревании в калориметре [7]. При этом с уменьшением скорости сканирования возрастает относительная интенсивность высокотемпературного пика. Для системы ПВС-ПАК снижение скорости сканирования приводит, наоборот, к росту относительной интенсивности низкотемпературного пика (рис. 2, кривая 4), что позволяет исключить влияние этого фактора на появление двух пиков плавления ПВС. Возникновение ламелей двух преимущественных размеров вследствие фракционирования молекул разной длины при кристаллизации также маловероятно, поскольку отжиг при температуре ниже  $T_{\text{пл}}$  полимера в таком случае должен приводить к росту толщины ламелей и усилию относительной интенсивности высокотемпературного пика [7]. В нашем же случае прогревание при 190°C (в ячейке калориметра) вызывает рост относительной интенсивности низкотемпературного пика (рис. 2, кривые 2 и 3).

Появление двух пиков плавления ПВС можно связать, на наш взгляд, с гетерофазностью полимерной смеси. Высокомолекулярный пик, максимум которого почти не сдвигается при изменении состава, связан, по-видимому, с плавлением кристаллитов в фазе, близкой по составу к чистому ПВС. Низкотемпературный пик, положение которого зависит от состава смеси, обусловлен плавлением кристаллитов ПВС в фазе ПАК-ПВС. Наличие одной температуры стеклования и двух пиков плавления позволяет отнести смесь ПВС-ПАК (в областях составов с содержанием ПАК меньше 30%) к микрогетерогенным структурам. При размере микрообластей дисперсной фазы менее ~15 нм достаточно хорошо совместимые системы обнаруживают только одну  $T_c$ , при-

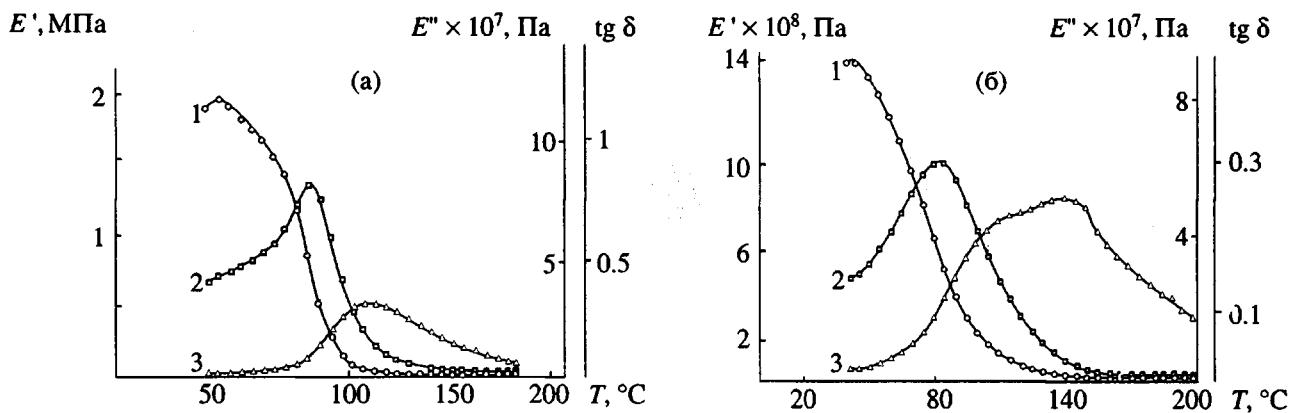


Рис. 3. Температурная зависимость динамических модулей  $E'$  (1),  $E''$  (2) и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  (3) пленок ПВС-ПАК (а) и ПВС-ПАК- $\text{Cu}^{2+}$  (б) с содержанием ПАК 30%.

надлежащую непрерывной фазе [6]. Рост относительной интенсивности низкотемпературного пика плавления ПВС при отжиге и при снижении скорости сканирования можно объяснить увеличением совместимости компонент смеси с повышением температуры. Рост температуры приводит к снижению содержания дисперсной фазы, близкой по составу к чистому ПВС.

С увеличением количества ПАК содержание фазы чистого ПВС в смеси снижается, о чем свидетельствует уменьшение, а затем и полное исчезновение при содержании ПАК 45% высокотемпературного пика. Это обусловлено, вероятно, уменьшением размера частиц дисперсной фазы ПВС. Изменение состава смеси (при переходе от чистого ПВС к композиции ПВС-45% ПАК) способствует снижению степени кристалличности ПВС с 53 до 15% и размера его кристаллитов с 5 до 2 нм, что может быть связано с образованием достаточно прочных водородных связей между макромолекулами ПВС и ПАК.

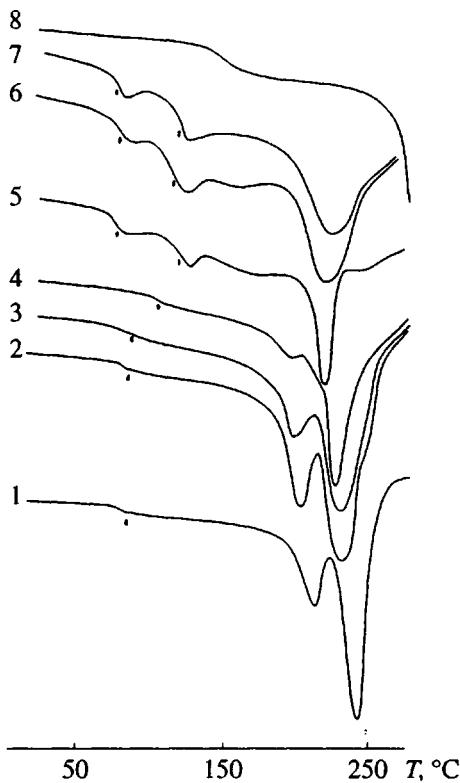
Выдерживание пленок ПВС-ПАК (с содержанием ПАК  $\geq 14\%$ ) в течение трех месяцев при комнатной температуре приводит к исчезновению высокотемпературного пика плавления ПВС (рис. 2, кривые 5 и 6). Относительная интенсивность пиков плавления ПВС для образца с меньшим содержанием ПАК (8%) при этом не меняется. Приведенные данные указывают на то, что система ПВС-ПАК, полученная из общего растворителя (испарением воды при комнатной температуре), при достаточно высоком содержании ПАК является метастабильной, и при комнатной температуре в ней медленно протекает процесс гомогенизации полимерной смеси.

При регистрации стеклования методом ДМА размер микрообластей дисперсной фазы может быть меньше, чем в случае ДСК [6]. Другим важным преимуществом метода ДМА является то, что этот метод с высокой чувствительностью

позволяет изучать различные релаксационные процессы, не ограничиваясь стеклованием. На рис. 3 представлены температурные зависимости релаксационных модулей (модуля упругости  $E'$  и модуля потерь  $E''$ ) и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  для системы ПВС-30% ПАК. Наличие одного максимума на кривых  $E''$  и  $\operatorname{tg} \delta$  свидетельствует о существовании только одной  $T_c$  в этой системе. Максимум на температурной зависимости  $E''$  совпадает с перегибом на кривой  $E'$ . Отметим хорошее соответствие значений  $T_c$ , определенных методами ДСК и ДМА (по положению максимума  $E''$ ). Обычно наблюдаемое небольшое смещение пика  $\operatorname{tg} \delta$  относительно  $E''$  в высокотемпературную область вызвано несколько отличающимися временами релаксации, которые определяют условия существования этих максимумов [8]. Достаточно сильный сдвиг (20-35°C) релаксационных максимумов  $\operatorname{tg} \delta$  и  $E''$  относительно друг друга для смеси ПВС-ПАК объясняется, по-видимому, влиянием водородных связей между компонентами смеси на распределение времен релаксации в полимерной системе. Таким образом, данные ДМА подтверждают вывод, полученный методом ДСК, о существовании в системе ПВС-ПАК одной области стеклования, что обусловлено достаточно хорошей совместимостью компонент полимерной смеси.

Известно, что макромолекулы ПАК и ПВС связывают ионы меди путем образования достаточно прочных ионно-ковалентных связей с участием карбоксильных и гидроксильных групп данных полимеров [1]. При обработке пленок ПВС-ПАК водным раствором  $\text{CuSO}_4$  они, не растворяясь, сорбируют ионы меди, окрашиваясь при этом в синий цвет. Пленки чистого ПВС в таких же условиях приобретают лишь очень слабую окраску. Данные весового анализа, а также усиление интенсивности окрашивания пленок с ростом содержания ПАК свидетельствуют о том, что в мат-

## ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ



**Рис. 4.** Калориметрические кривые пленок  $\text{PVC}-\text{Cu}^{2+}$  (1),  $\text{PAK}-\text{Cu}^{2+}$  (8) и  $\text{PVC}-\text{PAK}-\text{Cu}^{2+}$  с содержанием ПАК 14 (2), 30 (3), 45 (4), 55 (5), 62 (6) и 77% (7).

рице  $\text{PVC}-\text{PAK}$  ионы меди связаны в большей степени с поликислотой.

Рассмотрим по данным ДСК и ДМА фазовое состояние полимерной системы  $\text{PVC}-\text{PAK}$ , содержащей ионы меди. Для системы  $\text{PVC}-\text{PAK}-\text{Cu}^{2+}$  с содержанием ПАК от 0 до 45% (как и для смеси, не содержащей ионов меди) на калориметрических кривых регистрируется только одна  $T_c$ , величина которой слабо возрастает с увеличением количества ПАК (рис. 2 и 4). Введение ионов меди в матрицу  $\text{PVC}-\text{PAK}$  практически не меняет ее температуру стеклования (рис. 2). Это обусловлено недостаточно высоким содержанием ионов меди (выполняющих роль узлов полимерной сетки), а следовательно, и низкой плотностью сшивки в системах с содержанием ПАК до 45%. В случае чистой ПАК введение ионов меди приводит уже к заметному росту  $T_c$  на 20°C (рис. 2).

В этом же диапазоне составов в области 200 - 280°C можно наблюдать два эндотермических пика (рис. 4). Низкотемпературный пик отвечает плавлению  $\text{PVC}$ . Высокотемпературный максимум связан с термическими реакциями в системе  $\text{PVC}-\text{PAK}-\text{Cu}^{2+}$ , что согласуется с данными по потере массы, полученными методом ТГА. При содержании ПАК в смеси больше 45% пик плав-

ления исчезает полностью, и остается только максимум, обусловленный термическими реакциями. Эти реакции, по-видимому, катализируются ионами меди, так как в образцах  $\text{PVC}-\text{PAK}$ , не содержащих  $\text{Cu}^{2+}$ , интенсивные пики на кривых ТГА, соответствующие термическим превращениям, наблюдаются при температуре выше 300°C.

Температура плавления, степень кристалличности  $\text{PVC}$  и размер его кристаллитов в системе  $\text{PVC}-\text{PAK}-\text{Cu}^{2+}$  понижаются с ростом доли ПАК (от 0 до 45%), оставаясь ниже аналогичных величин для исходной смеси соответственно на 5 - 10°C, 10 - 20% и 0.5 - 0.7 нм. Такое влияние меди на параметры, характеризующие кристаллическую фазу  $\text{PVC}$ , может быть следствием комплексообразования между ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и OH-группами  $\text{PVC}$ .

Одна температура стеклования и один пик плавления  $\text{PVC}$  в системе  $\text{PVC}-\text{PAK}-\text{Cu}^{2+}$  (с содержанием ПАК до 45%) указывает на то, что введение ионов меди в микрогетерогенную смесь  $\text{PVC}-\text{PAK}$  приводит к ее фазовой однородности. По-видимому, при обработке пленки  $\text{PVC}-\text{PAK}$  раствором  $\text{CuSO}_4$  происходит координация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с макромолекулами  $\text{PVC}$  и ПАК, что препятствует в дальнейшем при высыпывании пленок выделению фазы, близкой по составу к чистому  $\text{PVC}$ . Таким образом, присутствие ионов меди при содержании ПАК в смеси до 45% способствует образованию гомогенной системы  $\text{PVC}-\text{PAK}-\text{Cu}^{2+}$ .

Введение ионов меди в гомогенную смесь  $\text{PVC}-\text{PAK}$  с содержанием ПАК выше 45%, наоборот, стимулирует процесс фазового разделения. Это находит отражение в появлении на кривых ДСК двух областей стеклования с  $T_c = 80$  и 125°C (рис. 4). Такая гетерогенность внешне проявляется в помутнении образцов. Механические свойства их ухудшаются – в сухом состоянии они становятся очень хрупкими, а во влажном – теряют упругость и форму.

На температурной зависимости релаксационных моделей ( $E'$  и  $E''$ ) и  $\text{tg } \delta$  процесс стеклования в системе  $\text{PVC}-\text{PAK}-\text{Cu}^{2+}$  проявляется очень отчетливо (рис. 3б). Один пик на кривой  $E''$  (максимум которого совпадает с областью наиболее быстрого падения  $E'$ ) подтверждает вывод, полученный методом ДСК, об одной  $T_c$  для полимерной смеси  $\text{PVC}-\text{PAK}-\text{Cu}^{2+}$  (с содержанием ПАК до 45%). На кривой  $\text{tg } \delta$  можно наблюдать два релаксационных максимума, один из которых (низкотемпературный) принадлежит стеклованию, другой, на наш взгляд, связан с релаксационным процессом в узлах полимерной сетки (перестройка или даже разрушение узлов). В качестве узлов могут выступать области, включающие в себя участки макромолекул, координированные с ионами меди.

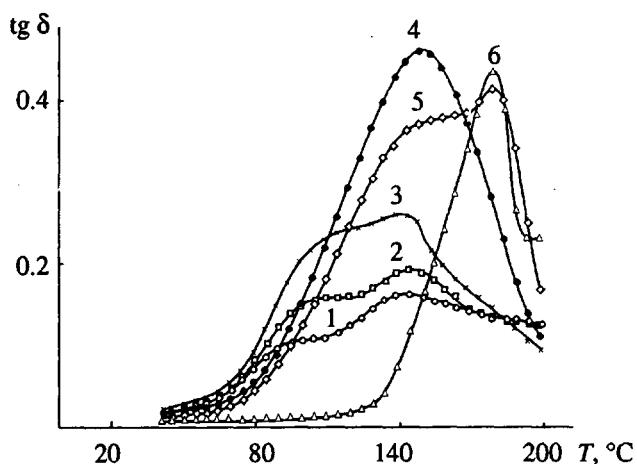


Рис. 5. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь пленок ПВС-ПАК- $\text{Cu}^{2+}$  с содержанием ПАК 0 (1), 14 (2), 30 (3), 45 (4), 55 (5) и 62% (6).

С увеличением содержания ПАК в системе ПВС-ПАК- $\text{Cu}^{2+}$  от 0 до 45% низкотемпературный пик, соответствующий стеклованию, сдвигается в сторону более высоких температур, что соответствует росту  $T_c$  (рис. 5). Положение высокотемпературного пика при этом почти не меняется (структура узлов сохраняется), что приводит к сближению максимумов, и при содержании ПАК 45% пики перестают разрешаться.

При содержании ПАК в смеси 55% на кривой  $\text{tg } \delta$  появляется максимум при 180°C (рис. 5, кривая 5). Появление нового пика (наряду с присутствием прежнего ~150°C, проявляющегося в виде плеча) является следствием фазового разделения, протекающего в системе с достаточно высоким содержанием ПАК, что согласуется с результатами, полученными методом ДСК (рис. 3б, кривые 5 - 7). Для пленок состава ПВС-62% ПАК- $\text{Cu}^{2+}$  наблюдается уже только один пик  $\text{tg } \delta$  при 180°C. Другая фаза с более низкой  $T_c$  в данном случае не проявляется. Это связано, по-видимому, с тем, что фаза с низкой  $T_c$  (для состава с содержанием ПАК 62%) является дисперсной, а расстекловывание более мягкой дисперсной фазы в жесткой стеклообразной матрице может не вызывать значительного изменения механических характеристик. Следует еще раз подчеркнуть, что максимум  $\text{tg } \delta$ , отвечающий стеклованию, в исследуемых системах из-за достаточно сильного межмолекулярного взаимодействия сильно сдвинут относительно пика  $E''$  в высокотемпературную область. Поэтому можно полагать, что двум пикам при 180 и 150°C на кривой  $\text{tg } \delta$  соответствуют две фазы с температурами стеклования 145 и 90°C, определенными по максимуму на температурной зависимости  $E''$ .

Сдвиг пика  $\text{tg } \delta$  при 150°C относительно максимума  $E''$  (90°C) при этом составляет 60°C. Это связано с тем, что пик  $\text{tg } \delta$  при 150°C, как уже указывалось, представляет собой наложение двух пиков, отвечающих стеклованию и релаксационным процессам в узлах полимерной сетки. Неразрешающийся пик стеклования на кривой  $\text{tg } \delta$  при этом должен находиться при ~120°C, что дает разницу с положением максимума  $E''(90^\circ\text{C})$  ~30°C. Некоторое несоответствие между значениями  $T_c$ , определенными методами ДСК (80 и 125°C) и ДМА (90 и 145°C), для систем с фазовым расслоением ПВС-ПАК- $\text{Cu}^{2+}$  с содержанием ПАК > 45% обусловлено, по-видимому, разной спецификой этих методов и условиями съемки кривых.

Фаза с  $T_c = 145^\circ\text{C}$  (на кривой  $\text{tg } \delta$  ей отвечает пик при 180°C) представляет, как можно полагать, состав, обогащенный ПАК, в котором часть карбоксильных групп связана с ионами меди. Такая интерпретация подтверждается данными ДСК и ИК-спектроскопии. По данным ДСК  $T_c$ -системы ПАК- $\text{Cu}^{2+}$ , полученной выдерживанием пленки ПАК в растворе  $\text{CuSO}_4$ , составляет 145°C (рис. 4, кривая 8). Данные ИК-спектроскопии подтверждают, что только часть карбоксильных групп ПАК (полоса 1710  $\text{cm}^{-1}$ ) в такой системе координируется с ионами меди.

Таким образом, данные двух методов – ДСК и ДМА свидетельствуют о том, что система ПВС-ПА- $\text{Cu}^{2+}$  при содержании ПАК  $\leq 45\%$  гомогенна, тогда как при высоких содержаниях ПАК ( $> 45\%$ ) начинается процесс фазового разделения, сопровождающийся резким ухудшением механических свойств полимерного образца.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы М.: Наука, 1988.
- Pelizzetti E. // Advances in Colloid and Interface Science. 1990. V. 32. P. 271.
- Nicolau Y.F., Dupru M. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. N. 9. P. 2915.
- Сонин А.С., Василевская А.Г. Электрооптические кристаллы. М.: Атомиздат, 1971.
- Nishio Y., Haratani T., Takahashi T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1990. V. 28. P. 355.
- Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 1.
- Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физике полимеров. Л.: Химия, 1990.
- Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. Л.: Химия, 1972.

# Effect of Copper Ions on Phase State in Polymer Blend Based on Poly(vinyl Alcohol) and Poly(acrylic Acid)

A. V. Volkov, M. A. Moskvina, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Lenin Hills, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract -** By means of differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis, the effect of copper ions on the compatibility and phase state of a film-forming polymer blend based on water-soluble polymers PVA and PAA was studied. The PVA/PAA blend is characterized by good compatibility between the components as evidenced by a single transition temperature in the entire range of blend compositions. When PAA concentration in the blend is not higher than 30%, the PVA/PAA system appears to be microheterogeneous, and the composition of the dispersed phase is close to that of pure PVA. With PAA content less than 30%, the presence of copper ions in the blend favors the formation of a homogeneous system. The introduction of copper ions into a homogeneous PVA/PAA blend with a PAA concentration higher than 45% results in the opposite behavior: the introduction of copper ions induces phase separation (two temperature regions of glass transition) and, hence, is accompanied by a concomitant deterioration of the mechanical properties and by the loss of transparency of the films studied.