

УДК 541.64:547.476

## ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИКИСЛОТ

© 1994 г. Т. Г. Лазарева\*, И. А. Ильющенко\*, И. Ф. Алимов\*\*

\*Институт общей и неорганической химии Академии наук Беларуси  
220072 Минск, ул. Сурганова, 9

\*\*Институт физики Академии наук Беларуси  
220072 Минск, пр. Скорины, 68

Поступила в редакцию 07.10.93 г.

**Методами ИК-спектроскопии и диэлектрической релаксации исследованы особенности структуры пленок на основе поливинилового спирта и ряда органических поликислот. Показано, что между молекулами поливинилового спирта и кислотной добавки образуются межполимерные комплексы. Оценены электрофизические свойства исследуемых композиций. Выявлены оптимальные по электрочувствительности составы. Наличие электрочувствительности связано с поляризационными процессами в аморфной фазе полимерной матрицы и молекулярными структурами с определенной стереорегулярностью и подвижностью.**

Композиционные материалы на основе ПВС и поликислот находят различное практическое применение – в качестве светочувствительных материалов [1], мембран [2 - 4], упаковочных материалов [5] и т.п. Известны композиции ПВС с разными поликислотами: карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ), полиметакриловой, поликариловой, полиглутаминовой и некоторыми другими [2 - 7]. Введение поликислот, как известно, изменяет структуру и физико-механические, сорбционные, фотографические свойства композиционных материалов. Композиции ПВС с поликислотами, в частности КМЦ, могут быть использованы и в качестве структурно-чувствительных к УФ-излучению и электрическому полю пленочных материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения пленок использовали 5%-ные водные растворы ПВС (16/1, где числитель обозначает среднее значение динамической вязкости 4%-ного раствора по высшему сорту, а знаменатель – среднее значение содержания ацетатных групп по высшему сорту) и 3%-ные водные растворы КМЦ (85/600, где числитель обозначает среднюю степень замещения (число замещенных групп в 100 ангидроглюкозных звеньях), знаменатель – степень полимеризации). Растворы ПВС и КМЦсливали при перемешивании и формовали пленку путем полива раствора на стеклянную поверхность. Пленки сушили на воздухе. Для исследования образцы пленок после формования выдерживали над осушителем в течение 2 недель. Были получены материалы, содержащие КМЦ в пленке от 2 до 16 мас. %.

Влияние добавок водорастворимой КМЦ на структуру ПВС исследовали методом ИК-спектроскопии на пропускание. Электрофизические, сорбционные, физико-механические свойства полимерных композиций в значительной степени определяются стерической структурой макромолекул, в частности стереорегулярностью и связанный с ней кристалличностью. Поэтому представляет интерес исследование также влияния добавок КМЦ на стереорегулярность ПВС.

Ранее [8] отмечалась связь полосы поглощения  $916 \text{ см}^{-1}$  с синдиотактической фазой стереорегулярности ПВС. Поэтому было оценено изменение оптической плотности данной полосы при введении добавки, отнесенной к оптической плотности этой же полосы для исходного ПВС (без добавки). Кроме того, был проведен расчет триад стереорегулярности по формулам

$$S = 60D_{916} + 12.58,$$

$$I = -78D_{916} + 51.75,$$

$$H = 18.7D_{916} + 35.75,$$

где  $S$ ,  $I$ ,  $H$  – процентный вклад синдио-, изо-, гетеростереорегулярных структур в полимере,  $D_{916}$  – оптическая плотность полосы при  $916 \text{ см}^{-1}$ . Оптическая плотность  $D_{916}$  нормирована по толщине образца. Формулы несколько видоизменены по сравнению с работой [9], где расчет триад осуществляли на основании индекса стереорегулярности  $D_{916}/D_{850}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изменения оптических плотностей полос  $D_{916}$  и  $D_{1143}$ , отнесенных к оптической плотности этих же полос в исходном образце ПВС

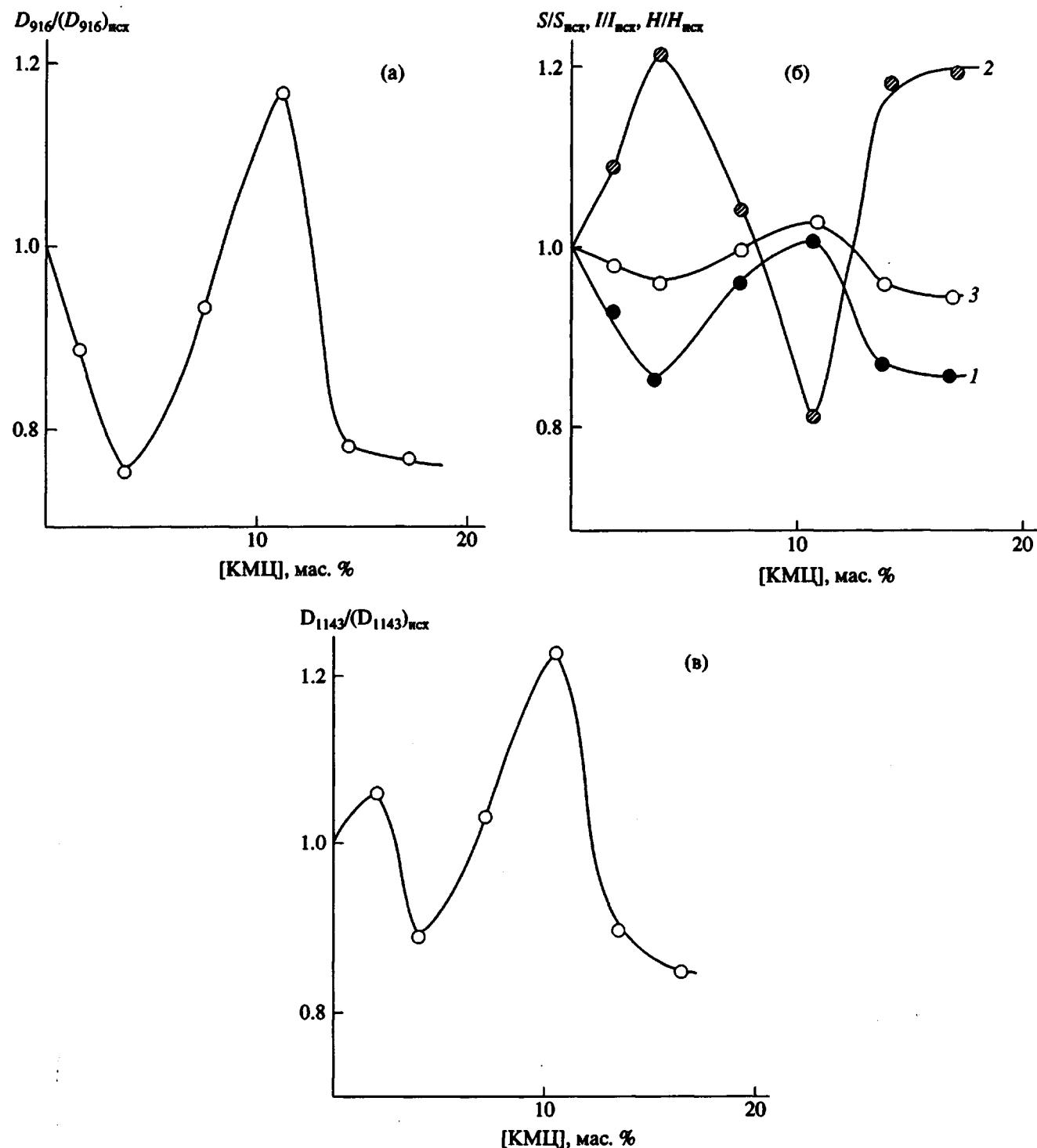


Рис. 1. Влияние содержания КМЦ в материале на основе ПВС на относительную оптическую плотность полосы 916 см<sup>-1</sup> (а), относительное содержание синдио- (1), изо- (2) и гетерофаз (3) (б), а также на относительную оптическую плотность полосы 1143 см<sup>-1</sup> (в).

приведены на рис. 1а и 1в, а изменения содержания синдио-, изо- и гетерофаз в пленочных материалах по отношению к исходному образцу в зависимости от содержания КМЦ – на рис. 1б.

Как следует из рис. 1а и 1в, при введении КМЦ в пленку до содержания около 5 мас. % наблюда-

ется уменьшение синдиофазы и существенное увеличение изофазы. Дальнейшее повышение содержания КМЦ до 10 мас. % приводит к некоторому росту синдио- и уменьшению изофазы. Изменение синдио- и изофаз происходит асинхронно: рост или уменьшение одной приводит к уменьшению

или росту второй. Гетерофаза изменяется незначительно при введении КМЦ в пленку.

Полоса 1143 см<sup>-1</sup> имеет несколько интерпретаций. В ряде работ отмечена связь данной полосы со степенью кристалличности [10], а также со степенью упорядоченности аморфной части полимерной матрицы [11] и со скелетными колебаниями плоской зигзагообразной цепи ПВС [12]. Как следует из рис. 1в, следуя интерпретации авторов работ [11, 12], можно полагать, что до 5 мас. % отмечается некоторое падение степени упорядоченности и степени кристалличности, при дальнейшем повышении содержания КМЦ отмечается значительное их увеличение до содержания КМЦ 10 мас. %.

Оценку структурных особенностей композиционных материалов проводили также диэлектрическим методом с помощью моста переменного тока типа Р5010, измерителя емкости цифрового Е7-8, позволяющих измерять величину емкости и тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg}\delta$  на частоте 1 кГц. Скорость подъема температуры при измерении составляла 0.5 град/мин. Частотную зависимость оценивали с помощью измерителя диэлектрической постоянной и угла потерь типа ТР-9701, селективного измерительного приемника ТТ-1301 и генератора звуковых частот З-33. Измерения осуществляли на воздухе на осущенных над осушителем образцах в интервале частот 0.1 - 200 кГц.

На рис. 2 представлена частотная зависимость  $\operatorname{tg}\delta$  для пленок ПВС и композиционных материалов, содержащих КМЦ. Введение КМЦ в матрицу ПВС изменяет ход зависимости и смещает основной процесс поляризации к меньшим частотам. Вырождение максимума в области 0.1 - 200 кГц наблюдается уже при малом содержании групп COOH (до 2 мас. %).

Рис. 3 отражает температурный ход зависимости  $\operatorname{tg}\delta$  на частоте 1 кГц в интервале 20 - 200°C, при котором еще не наступают деструктивные превращения с пленками ПВС и с композиционными материалами, содержащими КМЦ. Введение КМЦ меняет температурный ход кривых диэлектрических потерь, причем существенно в области концентрации КМЦ 6 - 8 мас. %. При этой концентрации наблюдается увеличение значений  $\operatorname{tg}\delta$  в области 80 - 100°C, начинает четко проявляться максимум диэлектрических потерь, свойственный и ПВС, однако менее выраженный. Увеличение содержания КМЦ выше 10 мас. % приводит к уменьшению значений  $\operatorname{tg}\delta$  во всем интервале исследуемых температур от 20 до 200°C и к вырождению данного максимума, как и максимума в области 180°C.

Проявление диэлектрической дисперсии в области 80 - 100°C для пленок ПВС и композиций ПВС с КМЦ можно связывать с дипольной поляризацией сегментов матрицы ПВС вследствие процесса расстекловывания, а выше 180°C вслед-

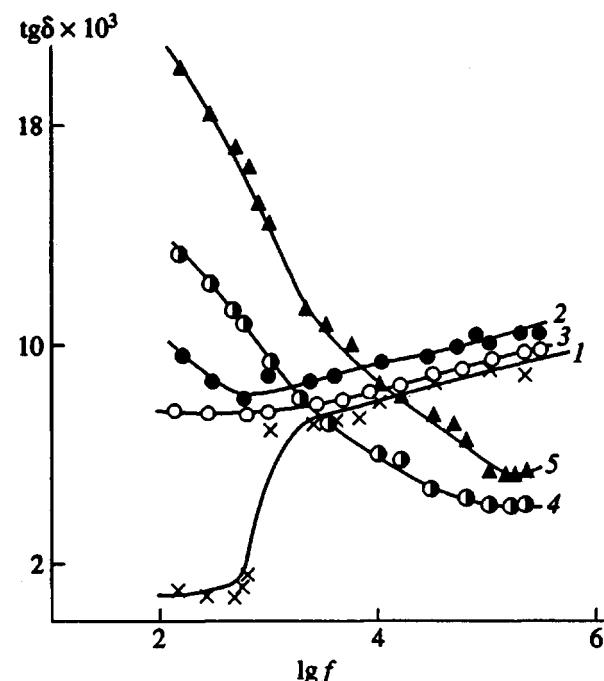


Рис. 2. Частотная зависимость  $\operatorname{tg}\delta$  для осущенных пленок ПВС (1) и его композиций с КМЦ при содержании КМЦ 2.0 (2); 3.8 (3); 7.4 (4) и 16.7 мас. % (5).

ствие плавления полимера. Из полученных результатов следует, что введение КМЦ в пленку ПВС существенно изменяет структуру материалов, причем по-разному в зависимости от концентрации вводимой добавки. Смещение поляризации в сторону меньших частот (рис. 2) при введении КМЦ свидетельствует, по нашему мнению, о возможности образования межполимерных комплексов ПВС и КМЦ, размеры которых превышают размеры поляризующихся фрагментов молекул ПВС. Это и приводит к реализации поляризации в области меньших частот.

В зависимости от концентрации КМЦ в ПВС меняется подвижность поляризующихся структур. В материалах с концентрацией КМЦ ~ 10 мас. %, как видно из температурных зависимостей  $\operatorname{tg}\delta$  и  $\epsilon$ , существенно уменьшается способность к поляризации (рис. 3). В то же время при промежуточных концентрациях КМЦ в пределах 6 - 8 мас. % происходит усиление поляризационных процессов в области 80 - 100°C. Это свидетельствует об усилении молекулярной подвижности определенных фрагментов композиций, а также и об усилении поляризационной способности в электрическом поле.

Возможность образования межполимерных комплексов между поликислотами или их солевыми формами и ПВС ранее была предположена в ряде работ [13, 14] на основании изучения вискозиметрических и кондуктометрических свойств соответствующих растворов полимеров,

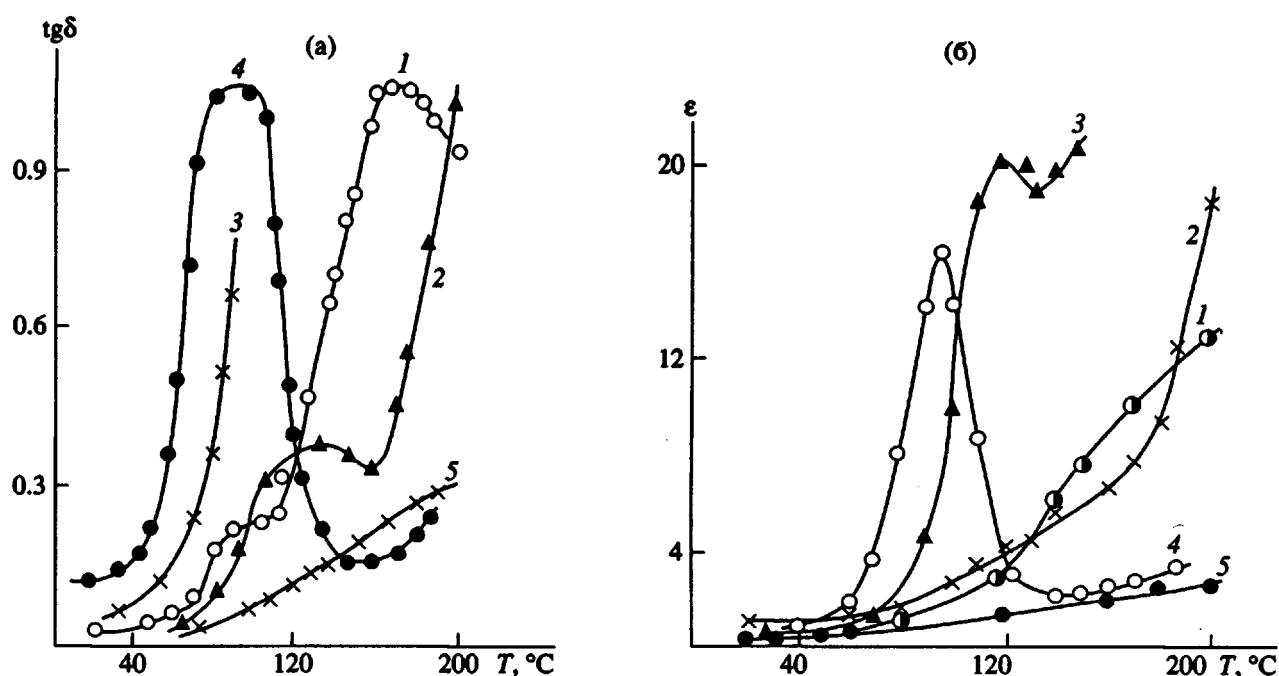


Рис. 3. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  (а) и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (б) для осущенных пленок ПВС (1) и композиций ПВС с КМЦ при содержании КМЦ 2.0 (2); 6.0 (3); 7.4 (4); 10.7 мас. % (5). Расчет проводили по формуле  $\epsilon = C/C_0$ , где  $C$  – емкость конденсатора с измеряемым образцом,  $C_0$  – емкость конденсатора с вакуумированным пространством между пластинами.

а также ряда пленочных материалов. Полученные нами результаты также могут быть объяснены с этих же позиций, причем они свидетельствуют об изменении структурной упорядоченности и молекулярной подвижности комплексов в зависимости от концентрации вводимой добавки, что, по-видимому, связано с изменением системы межмолекулярных взаимодействий поляризующихся структур.

Как следует из данных ИК-спектроскопии, материалы с большей поляризуемостью и молекулярной подвижностью имеют более высокое содержание изофазы (рис. 1б, кривая 2) и уменьшенное содержание синдиофазы (рис. 1а, 1б, кривые 1), а также характеризуются меньшей степенью упорядоченности (рис. 1в). Можно полагать, что материалы с большей чувствительностью к поляризации обладают меньшей энергией межмолекулярного взаимодействия (изотактическая фаза характеризуется большей энергией внутримолекулярных водородных связей, а синдиотактическая фаза – большей энергией межмолекулярных водородных связей). Межполимерные комплексы в интервале содержаний КМЦ от 6 до 8 мас. % обладают большей электрочувствительностью.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о существенном изменении структуры ПВС при введении в него КМЦ. При этом можно полагать, что образование межполимерных комплексов с различно проявляющимся взаимодействием и свойствами зависит от концент-

рации добавки. Причем в интервале концентраций КМЦ 6 - 8 мас. % подобные структуры обладают большей электрочувствительностью, что связано, по-видимому, со способностью пленок данного состава увеличивать молекулярную подвижность аморфной части полимерной матрицы в области 80 - 100°C.

Введение поликислот типа полиакриловой или полиметакриловой также приводит к увеличению подвижности в области определенных содержаний добавок. Это способствует, в частности, увеличению  $\text{tg}\delta$  в области температуры стеклования (80 - 90°C). При содержании добавки 5 - 10 мас. % на температурной зависимости диэлектрической проницаемости вблизи 110 - 120°C заметен перегиб, что указывает на усиление поляризации в этом температурном интервале. Однако данный эффект менее выражен, чем для композиций на основе ПВС и КМЦ.

Введение в структуру ПВС неорганических поликислот, в частности кремневольфрамовой кислоты (КВК), как и органических, приводит к увеличению значений  $\text{tg}\delta$  в области температуры стеклования по сравнению с пленками ПВС. Это свидетельствует об усилении молекулярной подвижности в пленочной матрице и о вовлечении в процесс поляризации вблизи 80 - 100°C большего числа фрагментов полимерной цепи. Для образцов, содержащих КВК, оптимальные результаты проявляются при ее содержании от 2 до 10 мас. %. Дальнейшее увеличение содержания КВК приводит, по-видимому, к упорядочению структуры

пленочных материалов, что отражается на исчезновении релаксационного максимума в области 80 - 100°C и приводит к уменьшению поляризуемости материала.

Были исследованы также композиции ПВС с другими водорастворимыми полимерами, совмещающимися с ним, но не содержащими кислотных групп, в частности оксипропилцеллюлозой и метилцеллюлозой. Установлено, что введение этих полимеров в небольших концентрациях (в пределах 2 - 10 мас. %) увеличивает подвижность макромолекул ПВС, что отражается в появлении более выраженного релаксационного перегиба вблизи 80 - 100°C (в области стеклования ПВС). В то же время обнаружить перегиб на температурной зависимости диэлектрической проницаемости данных композиций не удалось.

Обобщая изложенное выше, можно отметить, что введение поликислот, как органических, так и неорганических, в структуру ПВС способствует повышению электрочувствительности материалов, оцениваемой по величине диэлектрической проницаемости. Однако ее температурный интервал зависит от содержания и вида поликислоты. Характерной особенностью материалов данного типа является связь релаксационного перехода и его усиления при введении поликислоты с проявлением электрочувствительности. Для пленок на основе ПВС и поликислот электрочувствительность в основном коррелирует с проявлением процесса  $\alpha$ -релаксации вблизи 80 - 100°C, т.е. с подвижностью основной цепи пленочных композитов в области данных температур. Усиление молекулярной подвижности, захватывающее большее количество звеньев цепи полимера при введении поликислоты, приводит к проявлению электрочувствительности. Наблюдается также корреляция электрочувствительности с наличием изотактической фазы стереорегулярности. Однако необходимым условием проявления электрочувствительности для ПВС является также введение электроотрицательного диполя — кислотной группы, отсутствие которой в случае ком-

позиции с оксипропилцеллюлозой и метилцеллюлозой не приводит к усилению поляризуемости макромолекул.

Подводя итог, можно полагать, что электрочувствительность пленок на основе ПВС и поликислот связана с поляризационными процессами в аморфной части полимерной матрицы и зависит от стереорегулярности, молекулярной подвижности, а также от наличия кислотных групп в композиции.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермоленко И.Н., Савастенко Г.Н., Комарь В.В., Лазарева Т.Г., Шпилевская Л.Е., Герасимов А.В. Светочувствительные материалы на основе полимеров с кислотными группами. Минск, 1988.
2. Fang S.B., Wang X.X., Lu H., Yang Y.Y. // J. Macromol. Sci. A. 1987. V. 24. № 3/4. P. 167.
3. Nguyen T.G., Essamri A. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 8. S. 1973.
4. Голенищева С.А., Клубникова Л.Е., Бондаренко В.М. // Диффузные явления в полимерах. Черноголовка, 1985. С. 28.
5. Пат. 4692494 США.
6. Заявка 61-204254. Япония.
7. Горбатова К.А., Беляцкая О.Н., Булатникова Л.И. // Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 1. С. 75.
8. Kiyoshi Fujii, Takami Mochizuki, Saburo Imotoo // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. P. 2327.
9. Kenney J.F., Willcockson G.W. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. № 3. P. 679.
10. Kenney J.F., Willcockson G.W. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. № 4. P. 79.
11. Tadacoro H., Kozai K., Seki S. // J. Polym. Sci. 1957. V. 26. P. 391.
12. Tadacoro H., Nagai H., Seki S., Nitta J. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1961. V. 34. P. 1504.
13. Chatterjee S.K., Malhotra A. // Ang. Makromol. Chem. 1984. B. 26. S. 153.
14. Nagura Masanobu, Tsuchiya Yoshihira // Kobunshi Ronbunshi. 1984. V. 41. № 5. P. 301.
15. Барфут Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. М.: Мир, 1970.

## Film Composite Materials Based on Poly(vinyl Alcohol)and Polyacids

T. G. Lazareva\*, I. A. Il'yushenko\*, and I. F. Alimov\*\*

\*Institute of General and Inorganic Chemistry, Belarussian Academy of Sciences,  
ul. Surganova 9, Minsk, 220072 Belarus'

\*\*Institute of Physics, Belarussian Academy of Sciences, pr. Skorinyi 68, Minsk, 220072 Belarus'

**Abstract** — The structure of composite films based on poly(vinyl alcohol) and a series of organic polyacids was studied by IR spectroscopy and dielectric relaxation method. The interaction between poly(vinyl alcohol) and acid additive was shown to produce interpolymer complexes. Electrophysical properties of the composites were characterized. The optimal compositions providing the best dielectric susceptibility were revealed. The existence of dielectric susceptibility was shown to be related to the occurrence of polarization processes in the amorphous phase of polymer matrix and the existence of molecular structures with a certain stereospecificity and mobility.