

УДК 541(64+14):539.2

## ВЛИЯНИЕ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ПОЛИКИСЛОТАМИ

© 1995 г. Т. Г. Лазарева\*, И. Ф. Алимов\*\*, И. А. Ильющенко\*

\*Институт общей и неорганической химии академии наук Беларуси  
220072 Минск, ул. Сураганова, 9

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

Поступила в редакцию 13.01.94 г.

Установлена возможность обратимого изменения физической структуры пленочных композиций на основе поливинилового спирта и поликислот при кратковременном УФ-облучении, отражающейся на стереорегулярности и молекулярной подвижности. Облучение обратимо изменяет также сорбционные свойства материалов. Возможность структурных изменений подобного типа связана с образованием в пленках так называемой жидкокристаллической фазы. Предполагается, что одним из путей получения управляемых пленочных жидкокристаллических структур является формирование композиций поливинилового спирта или другого полимера с поликислотами (полиметакриловой, полиакриловой, кремневольфрамовой, карбоксиметилцеллюлозой) или их солями.

Как было установлено, пленочные композиции ПВС с поликислотами – полиметакриловой (ПМК), кремневольфрамовой (КВК), карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ) – обладают электрочувствительностью в области определенных температур [1]. Проявление электрочувствительности зависит от вида кислоты и ее концентрации в композиции. Была установлена также связь релаксационных процессов с проявлением электрочувствительности для материалов данного типа. Для пленок на основе ПВС и поликислот электрочувствительность коррелирует с появлением процесса  $\alpha$ -релаксации вблизи 80 - 100°C, т.е. с подвижностью основной цепи в данной температурной области. На основании этого было предположено, что электрочувствительность аморфно-кристаллических полимеров такого типа связана с кооперативным движением сегментов в аморфной части полимерной матрицы.

В продолжение исследований было проведено изучение влияния различных внешних факторов с целью выявления закономерностей, позволяющих управлять их структурой и свойствами за счет активации их физическими воздействиями. Одним из таких воздействий является УФ-излучение.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали пленочные материалы на основе ПВС с КВК, ПВС с ПМК, ПВС с водорастворимой КМЦ. Содержание поликислоты в пленке варьировали от 1 до 10 мас. %. Пленки перед облучением подвергали стандартизации – осушке в эксикаторе над осушителем  $P_2O_5$  в течение 2 недель. Об-

лучение проводили полным спектром ртутно-кварцевой лампы СВД-120А с интенсивностью светового потока  $1.2 \times 10^{17}$  квант/см<sup>2</sup>. Дозу облучения варьировали продолжительностью воздействия. Оценку стереорегулярности и молекулярной подвижности проводили как и в работе [2]. Однако в данном случае, поскольку УФ-излучение затрагивает в основном поверхность пленок, стереорегулярность оценивали методом МНПВО. Спектры регистрировали при помощи активных элементов из KRS-5 с углами внутреннего отражения 45° (число отражения 14) и 55° (число отражения 10), дающих возможность регистрировать интересующую спектральную область на глубине 2.4 и 1.4 мкм от поверхности образца.

Оценку структуры проводили также диэлектрическим релаксационным методом на основании измерений температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  на частоте 1 кГц. Скорость подъема температуры при измерении составляла 0.5 град/мин.

Сорбционные свойства оценивали по величине относительного удлинения образца, длину которого измеряли до и после сорбции с помощью катетометра.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\tan \delta$  и  $\epsilon$  для композиции ПВС с ПМК в зависимости от содержания кислоты. Введение поликислоты изменяет молекулярную подвижность пленок в области процесса  $\alpha$ -релаксации ПВС (80 - 100°C), причем эффект зависит от вида и

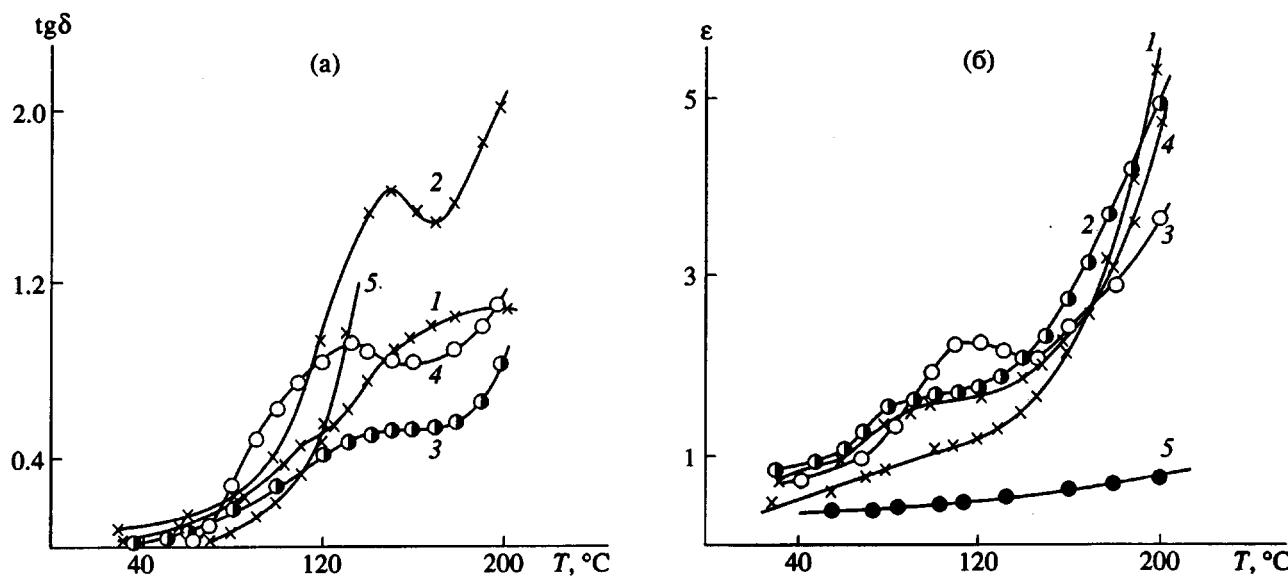


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (а) и диэлектрической проницаемости (б) для композиций ПВС с ПМК от содержания кислоты: 0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4) и 20 мас. % (5).

концентрации кислоты. Для ПМК оптимальным является интервал концентраций от 1 до 10 мас.%; дальнейшее увеличение концентрации поликислоты уменьшает поляризуемость структуры, оцениваемую по величине  $\epsilon$  (рис. 1б, кривые 2 - 5).

На рис. 2 приведены температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  и  $\epsilon$  для необлученных и облученных в течение разного времени пленочных материалов. Как следует из экспериментальных результатов, влияние УФ-облучения на молекулярную подвижность и электрочувствительность, оцениваемое по температурным зависимостям  $\text{tg}\delta$  и  $\epsilon$  соответственно, зависит от содержания поликислоты. Так, для композиции ПВС с ПМК при содержании кислоты 1 мас. % облучение в течение от 10 до 40 мин изменяет молекулярную подвижность в области процесса  $\alpha$ -релаксации, причем облучение в течение от 10 до 20 мин приводит к сдвигу процесса  $\alpha$ -релаксации к меньшим температурам, а дальнейшее облучение уменьшает молекулярную подвижность (рис. 2а).

Для образцов ПВС с ПМК при содержании кислоты 5 мас. % (рис. 2б и 2в) и 10 мас. % (рис. 2г и 2д) наблюдается аналогичная закономерность. Облучение в течение от 10 до 30 мин вызывает резкий рост молекулярной подвижности и подъем значений  $\epsilon$ . Однако увеличение значений  $\epsilon$  в зависимости от дозы происходит немонотонно. Имеется оптимальный интервал длительности облучения, приводящий к максимальному эффекту. Так, для образца ПВС с ПМК при содержании кислоты 5 мас. % – это 10 мин, для ПВС с ПМК при содержании кислоты 10 мас. % – от 20 до 30 мин. Аналогичные закономерности наблюдаются и для композиций ПВС с КВК. Однако

оптимальные интервалы доз облучения несколько иные.

Наблюдающиеся результаты можно связать с изменением физической структуры композиций в ходе облучения, системы их меж- и внутримолекулярных водородных связей. На рис. 3 представлены результаты относительного изменения стереорегулярности, оцененной методом МНПВО для пленок ПВС и композиций ПВС с водорасстворимой КМЦ при ее содержании в пленке 1 и 7.4 мас. %. Отмечается влияние УФ-излучения на стереорегулярность исследуемых материалов, причем можно сделать следующие выводы.

Для пленок ПВС наблюдается увеличение изофазы в интервале длительности облучения от 10 до 30 мин, дальнейший рост продолжительности облучения вызывает ее уменьшение. Обратная закономерность характерна для синдиофазы. Гетерофаза изменяется несущественно. Эти эффекты наиболее сильно проявляются на глубине слоя 1.4 мкм, на большем расстоянии от поверхности они менее существенны.

Введение добавки КМЦ усиливает влияние УФ-излучения на стереорегулярность ПВС, причем эффект зависит от концентрации добавки. Для пленок ПВС с КМЦ при содержании добавки 1 мас. % на глубине слоя 2.4 мкм содержание изофазы возрастает при продолжительности облучения до 30 мин, синхронно уменьшается при этом содержание синдиофазы. Дальнейшее увеличение дозы облучения приводит к уменьшению содержания изофазы и соответственно к увеличению концентрации синдиофазы, а содержание гетерофазы изменяется незначительно. Синхронно этому изменяются концентрации синдио- и изофаз на расстоянии 1.4 мкм от поверхности.

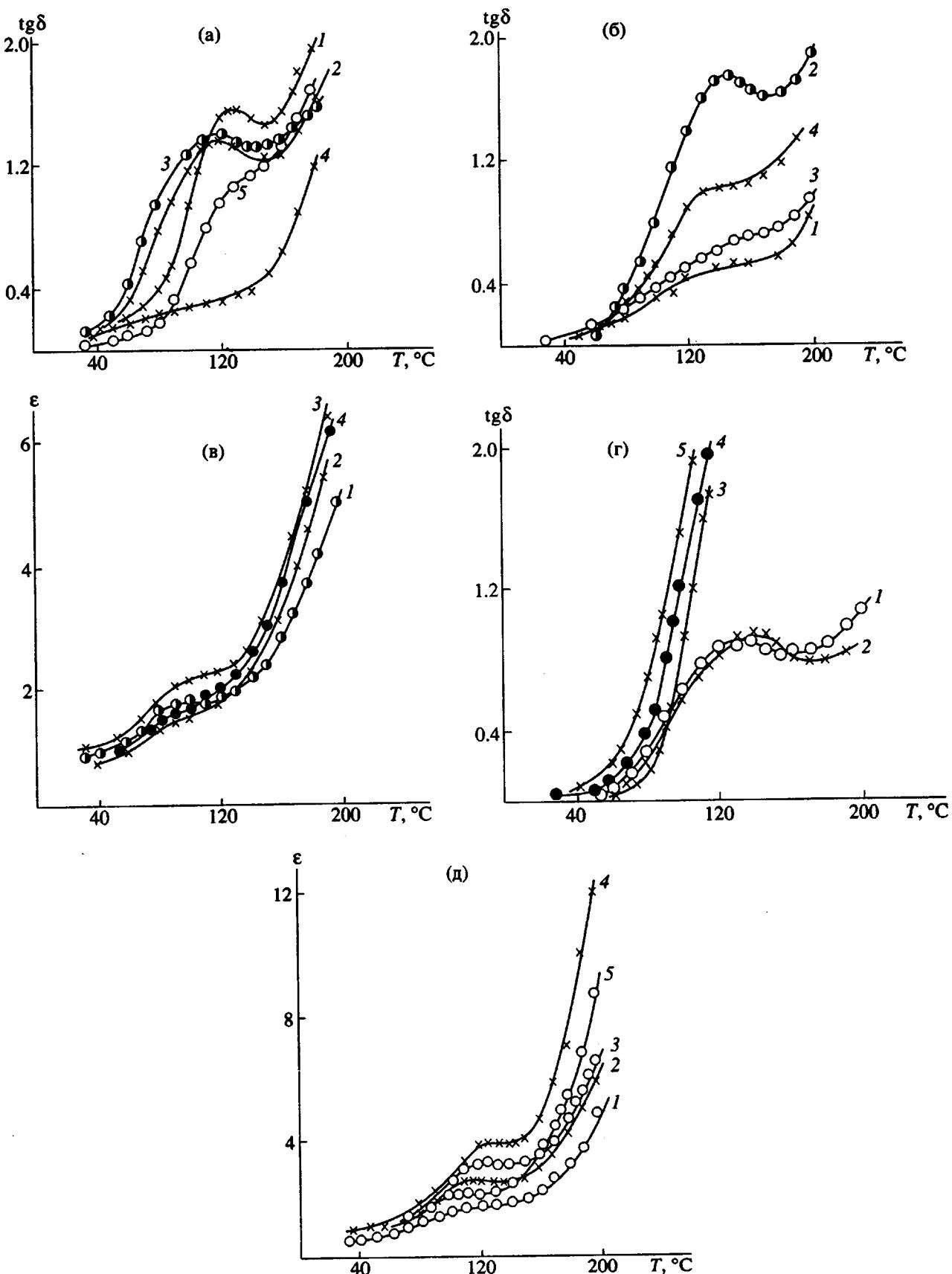


Рис. 2. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  и  $\epsilon$  для композиции ПВС с ПМК при длительности УФ-облучения 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 мин (5). Содержание поликислоты 1 (а), 5 (б, в) и 10 мас. % (г, д).

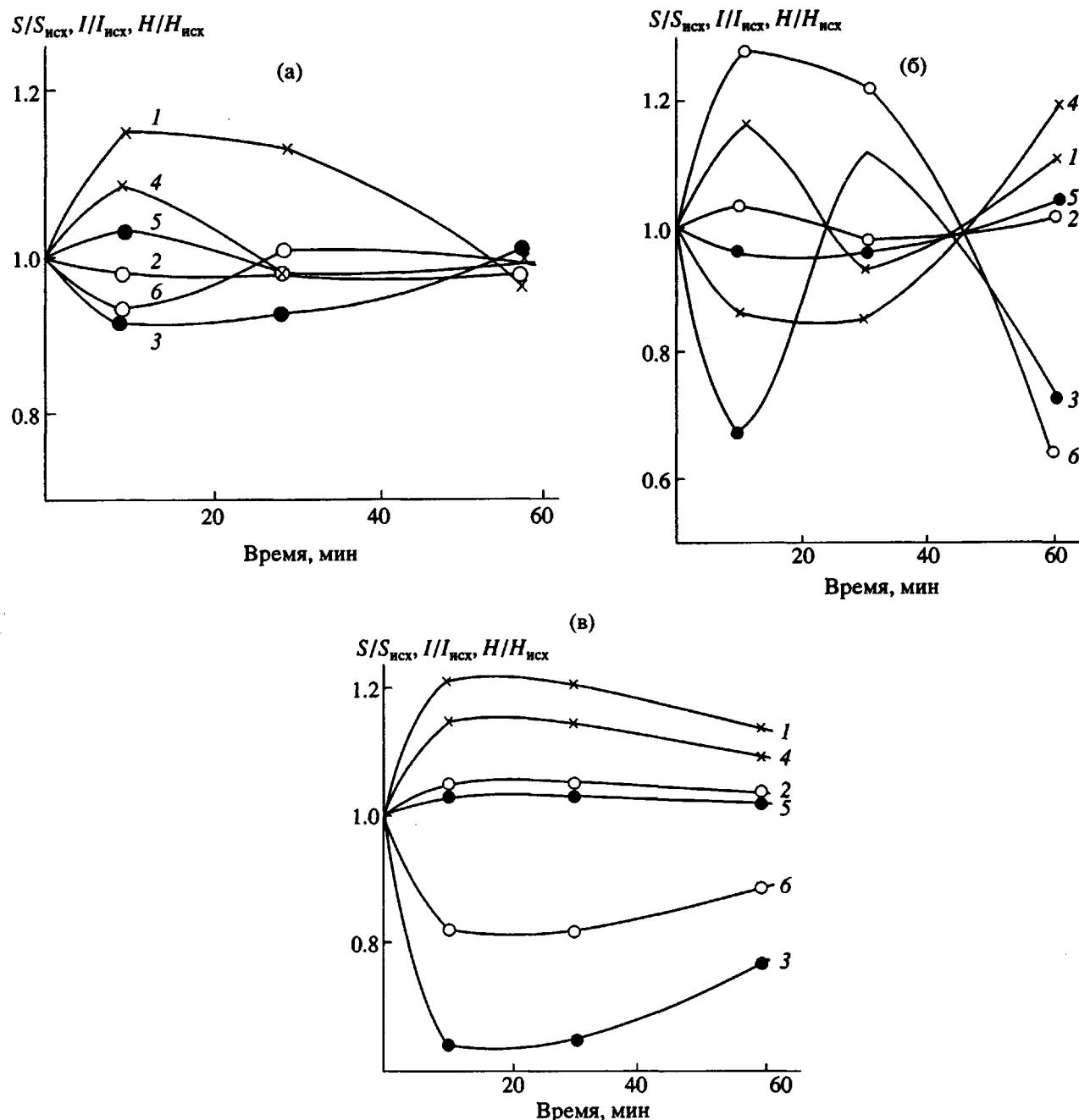


Рис. 3. Относительное изменение стереорегулярности, оцененное методом МНПВО, для пленок ПВС (а) и композиций ПВС с КМЦ 1 (б) и 7.4 мас. % (в) в зависимости от времени УФ-облучения. Кривые 1 - 3 характеризуют содержание синдио-  $S$ , изо-  $I$  и гетеротактических фаз  $H$  на глубине слоя пленки 1.4 мкм, а кривые 4 - 6 – соответственно на глубине слоя 2.4 мкм.

При содержании добавки поликислоты 7.4 мас. % закономерности влияния дозы облучения несколько иные. Стереорегулярность изменяется наиболее сильно при продолжительности облучения 10 - 20 мин, причем концентрация синдиофазы увеличивается и соответственно содержание изофазы уменьшается, наблюдаемые изменения также зависят от глубины слоя. При этом молекулярная подвижность исследованного образца уменьшается (рис. 4), что связано, по-видимому,

с увеличением доли синдиотактической фазы.

УФ-излучение в области исследуемых экспозиций влияет также на сорбционные свойства композиций ПВС с поликислотами. Для пленок чистого ПВС эффект активации сорбции УФ-излучением не проявляется. Более существенные изменения сорбционных свойств после облучения осущенных образцов выявляются при проведении сорбции при большой относительной упруго-

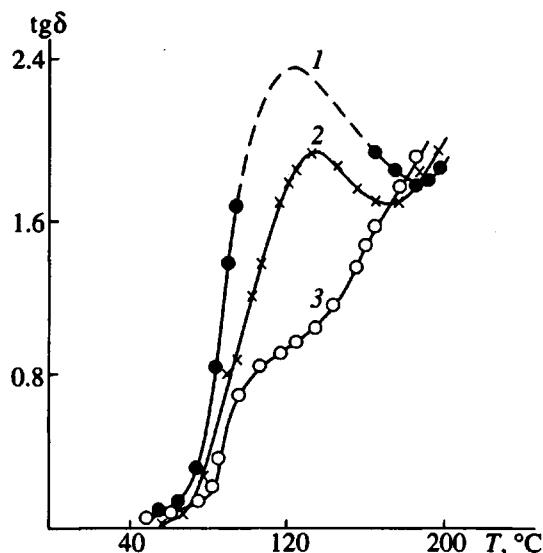


Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для композиции ПВС с КМЦ (7.4 мас. %) от продолжительности УФ-облучения для исходной композиции (1) и образцов после 10 (2) и 20 мин облучения (3).

сти водяного пара. Так, УФ-облучение осущеных образцов при проведении сорбции при 56%-ной относительной упругости водяного пара влияет в основном на кинетику сорбции, в то же

время при проведении сорбции при большей упругости водяного пара наблюдается также увеличение величины равновесной сорбции. Подобный факт мы уже отмечали ранее при изучении влияния УФ-активации монокарбоксилателлюзы на основе гидратцеллюзы на процесс ее набухания в воде и органических растворителях [3]. Наибольшие эффекты наблюдаются при сорбции в воде и полярных растворителях. При сорбции в неполярных растворителях (ацетоне, четыреххлористом углероде и т.п.) эффект активации не проявляется. По-видимому, это связано с тем, что УФ-облучение влияет на систему водородных связей более упорядоченных областей полимерной матрицы; выявить эти изменения можно в ходе сорбции наиболее диффундирующего в полимер вещества. При сорбции паров воды это происходит при большей относительной упругости водяного пара.

УФ-облучение оказывает влияние на структуру и соответственно сорбционные свойства при разном содержании КМЦ в полимере. Нами в этом плане были изучены материалы с содержанием КМЦ от 2 до 17 мас. %. Физико-механические свойства пленок с большим содержанием КМЦ оказываются неудовлетворительными, так что эти композиции не представляют интереса в качестве пленочных материалов. В зависимости от содержания добавки меняется доза облучения,

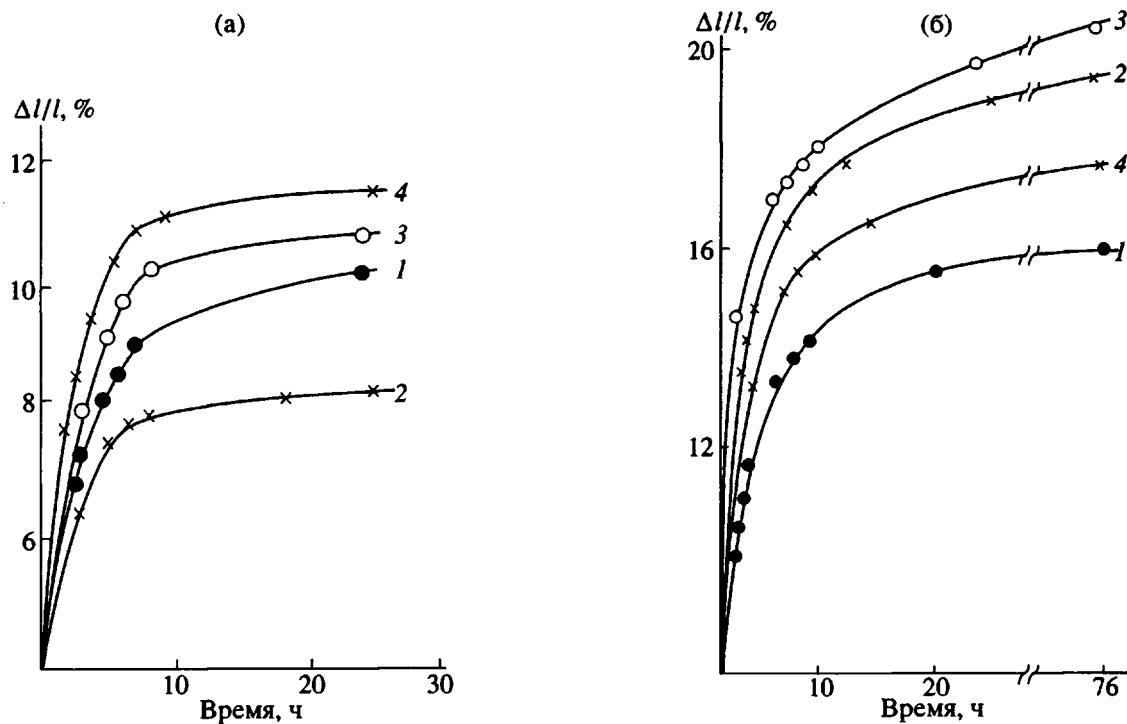


Рис. 5. Кинетика сорбции паров воды, оцениваемая по величине относительного удлинения при  $\phi = 93\%$ , для композиций ПВС, содержащих 2 (а) или 16.7 мас. % КМЦ (б). 1 – необлученные образцы, 2 – 4 – образцы, облученные в течение 10 (2), 20 (3) и 60 мин (4).

вызывающая оптимальные изменения сорбционной способности (рис. 5). Подобные закономерности наблюдаются и для других композиций ПВС с поликислотами (КВК, ПМК и т.п.).

Полученные результаты свидетельствуют о возможности управления структурой, в частности стереорегулярностью ПВС и его композиций с поликислотами путем их УФ-облучения. Эффект зависит от наличия добавки, ее концентрации, глубины слоя от поверхности. Наблюдающееся при этом изменение молекулярной подвижности, обусловленное иным внутри- и межмолекулярным связыванием полимерных цепей, отражается, по-видимому, и на электрочувствительности композиций, оцениваемой в данном случае по температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

Таким образом, УФ-активация может быть одним из методов управления структурой и электрочувствительностью исследуемых композиций. Регулирование структуры композиций подобного типа можно, по нашему мнению, связывать с образованием в них так называемой ЖК-фазы. В структурах такого типа возможны обратимые переходы, проявляющиеся в данном случае в изменении стереорегулярности и связанные с изме-

нением конформаций макромолекулярных цепей, а также внутри- и межмолекулярным взаимодействием. Обратимые изменения структуры происходят на участках полимерных цепей, сопоставимых с размерами кинетического сегмента. Об этом свидетельствует возможность регулирования процесса  $\alpha$ -релаксации путем физических воздействий (УФ-излучения и электрического поля).

Можно полагать, таким образом, что одним из путей получения регулируемых пленочных ЖК-структур является формирование композиционных материалов на основе ПВС и водорасстворимых поликислот (полиметакриловой, поликарболовой, кремневольфрамовой, карбоксиметилцеллюлозы) или их солей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазарева Т.Г., Алимов И.Ф., Петрович И.А., Ермоленко И.Н. // Докл. АН БССР. 1990. Т. 34. № 10. С. 908.
2. Лазарева Т.Г., Ильющенко И.А., Алимов И.Ф., Ермоленко И.Н. // Высокомолек. соед. (в печати).
3. Лазарева Т.Г., Ермоленко И.Н., Борисенко Е.М. // Вестник Бел. ун-та. 1987. № 1. Сер. 2. С. 18.

## The Effect of UV Irradiation on the Structure and Properties of Composites of Poly(vinyl Alcohol) with Polyacids

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

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

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

**Abstract** – The possibility is shown to reversibly change the physical structure of composite films based on poly(vinyl alcohol) and polyacids using short-time UV irradiation. The irradiation influences the stereoregularity and molecular mobility. The sorption properties also reversibly change upon irradiation. The possibility of such structural changes is associated with the formation of a liquid-crystal phase in the films. It is suggested that the formation of composites of poly(vinyl alcohol) (or another polymer) with polyacids [e.g., poly(methacrylic), poly(acrylic), or silicotungstic acids, or carboxymethylcellulose] or their salts is one possible method for preparing controlled liquid-crystal film structures.