

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПЛЕНКАХ ТЕРМООБРАБОТАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

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

*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 05.05.94 г.

Установлено влияние кратковременной термообработки в интервале температур 130 - 200°C на стереорегулярность и молекулярную подвижность в пленках ПВС. Показано, что в ходе такой термообработки уменьшается доля синдио- и гетероструктур и увеличивается доля изотактических триад, а также молекулярная подвижность сегментов полимерной цепи.

Пленочные материалы на основе термообработанного ПВС находят практическое применение в качестве мембран, сепараторов в химических источниках тока и т.п. [1]. Известно, что в ходе термообработки могут происходить как структурные превращения полимера, связанные с изменением степени кристалличности, так и более глубокие деструктивные и окислительно-восстановительные процессы, в ходе которых образуются новые связи (процесс дегидратации), функциональные, в частности карбоксильные группы, изменяется степень полимеризации и ММ полимера в вакууме. Окислительные и деструктивные процессы проявляются при температурах выше 250°C, а при обработке на воздухе – уже при 170 - 220°C [2 - 4]. При 250°C увеличивается степень внутри- и межмолекулярного водородного связывания вследствие упорядочивания структуры ПВС [5]. Углеродистая структура начинает образовываться при температурах выше 500°C [2].

В настоящей работе изучено влияние температуры и времени термообработки (в интервале 100 - 200°C) пленок ПВС на их структуру, стереорегулярность и молекулярную подвижность. Кроме того, проведена оценка сорбционных и электрофизических характеристик пленок. Пленки формировали методом полива из 5%-ных водных растворов ПВС. Использовали промышленный ПВС со степенью гидролиза 98% и $M = 4.0 \times 10^4$. Пленки сушили на воздухе и затем в экскаваторе над осушителем в течение двух недель. Содержание воды в осущенных образцах пленок составляло 2 - 3 мас. %.

Влияние термообработки на структуру ПВС исследовали методом ИК-спектроскопии. При этом следили за изменением в ходе термообработки полосы поглощения при 916 см^{-1} , которую

относят к синдиотактическим последовательностям ПВС [6]. Выраженные в процентах доли синдио- (S), изо- (I) и гетеротактических (H) триад в полимере рассчитывали по формулам [7]

$$S = 60D_{916}/D_{850} + 7, I = -78D_{916}/D_{850} - 59, \\ H = 18.7D_{916}/D_{850} + 34,$$

где D_{916}/D_{850} – индекс стереорегулярности, рассчитанный на основании оптических плотностей полос. Кроме того, оценивали изменение в ходе термообработки оптической плотности полосы 1143 см^{-1} , которая связана со степенью кристалличности [8] и со степенью упорядоченности аморфной части полимерной матрицы (9), а также со скелетными колебаниями цепи ПВС [10].

Молекулярную подвижность характеризовали диэлектрическим методом [11, 12] с помощью моста переменного тока типа Р 5010 и цифрового измерителя емкости, позволяющих измерять тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ на частоте 1 кГц. Скорость подъема температуры при измерении составляла 2.0 град/мин. Сорбционные свойства характеризовали величиной относительного удлинения $\Delta l/l$, где $\Delta l = l_1 - l$, l_1 и l – длина образца после и до сорбции соответственно. Длину образцов измеряли с помощью катетометра. Образцы выдерживали при относительной влажности 52 и 93%.

На рис. 1 представлены данные по влиянию температуры и времени термообработки на микроструктуру (микротактичность) ПВС, а также относительные изменения оптических плотностей полос поглощения 1143 и 916 см^{-1} . Максимальные изменения стереорегулярности наблюдаются при 180°C, причем при обработке в инертной атмосфере эти изменения больше, чем таковые в случае обработки на воздухе. В ходе термообработки доли синдио- и гетеротактических триад существенно уменьшаются, а доля изотактических

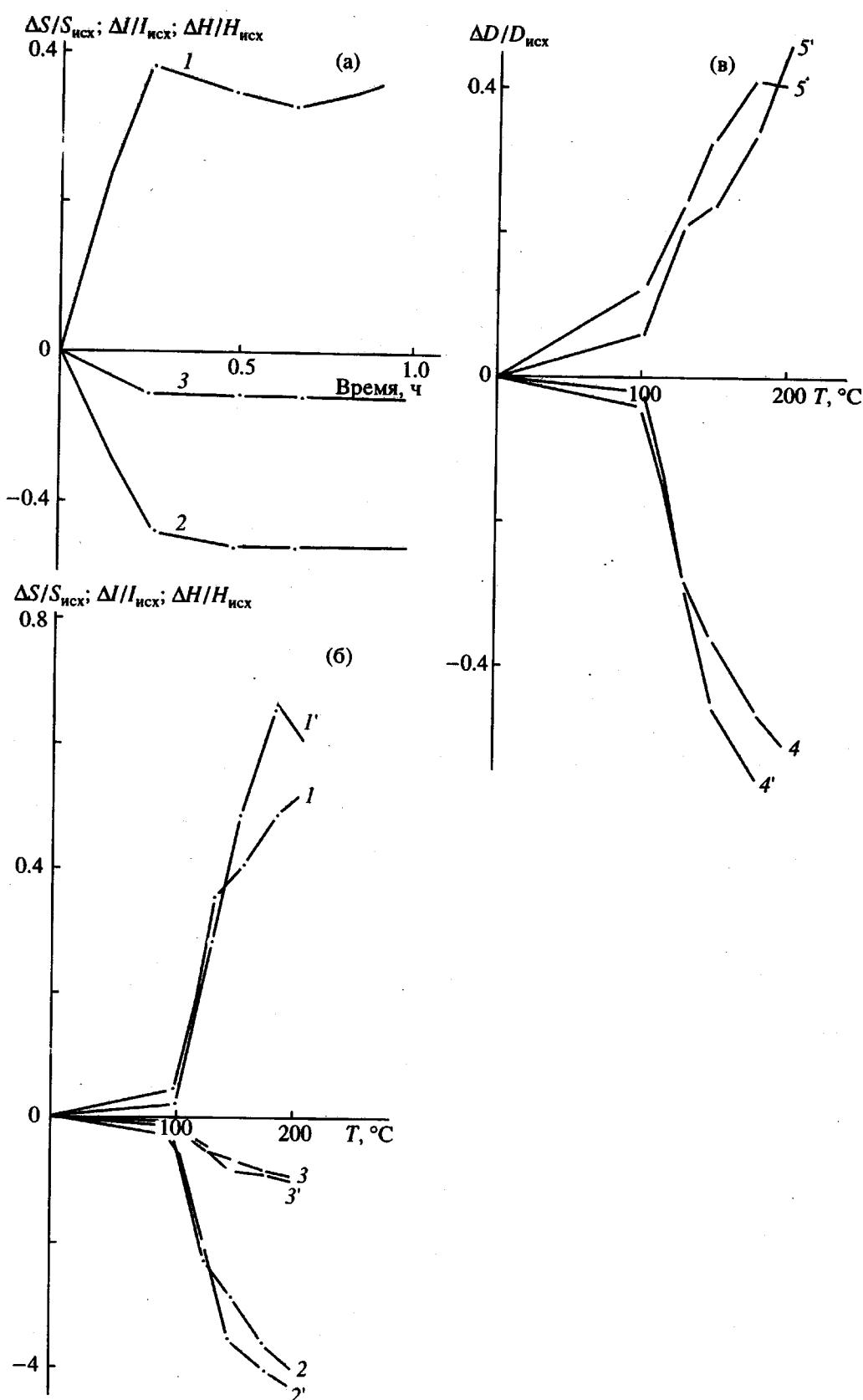


Рис. 1. Зависимости доли изо- ($1, 1'$), синдио- ($2, 2'$) и гетеротактических триад ($3, 3'$) от времени (а) и температуры термообработки (б); в – относительное изменение оптической плотности полос 916 ($4, 4'$) и 1143 cm^{-1} ($5, 5'$). 1–4 – термообработка на воздухе, $1'-4'$ – термообработка в инертной атмосфере.

триад увеличивается. Кроме того, увеличивается степень кристалличности. На основании полученных результатов можно полагать, что в ходе термообработки происходят химические превращения в макромолекулах ПВС, приводящие к изменению конфигурации мономерных звеньев, а также ослабляются межмолекулярные взаимодействия и усиливаются внутримолекулярные, обусловленные водородными связями. Изотактическая фаза характеризуется большей энергией внутримолекулярных водородных связей, а синдиотактическая большей энергией межмолекулярных водородных связей.

Как следует из температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 2), кратковременный процесс термообработки (30 мин) осущеных пленок ПВС в интервале 130 - 220°C способствует увеличению молекулярной подвижности в пленках в области 80 - 100°C. В этой области проявляется, как известно, процесс α -релаксации, связанный с молекулярной подвижностью сегментов и переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние ($T_c = 85^\circ\text{C}$). Полученные результаты свидетельствуют, таким образом, об изменении молекулярной подвижности сегментов полимерной цепи в ходе термообработки.

Кратковременная термообработка осущеных пленок ПВС влияет и на их гидрофильность. Сорбционная способность обработанных пленок несколько выше, чем у исходных пленок (рис. 3). Этот эффект проявляется при различных упругостях водяного пара. Наибольшее увеличение сорбционной способности наблюдается при низких температурах термообработки (130°C). В данном случае, например, величина равновесного влагопоглощения, оцененная по величине относительного удлинения, увеличивается с 8 до 13%. Повышение температуры термообработки до 200°C несколько снижает сорбционную способность, однако она все же остается более высокой, чем у необработанных пленок ПВС.

Насыщение термообработанных пленок ПВС водяным паром с последующей десорбицией вызывает дополнительное увеличение их сорбционной способности. Наблюдающиеся закономерности связаны, по-видимому, с изменением стереорегулярности полимера, системы меж- и внутримолекулярных водородных связей и связанной с ними молекулярной подвижности в термообработанных пленках ПВС. Можно полагать, что насыщение пленок водяным паром влияет на молекулярную подвижность (рис. 2) и приводит к более чувствительной к парам воды структуре полимера с несколько иным соотношением изо- и синдиотриад.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности управления структурой пленок ПВС, изменения стереорегулярность

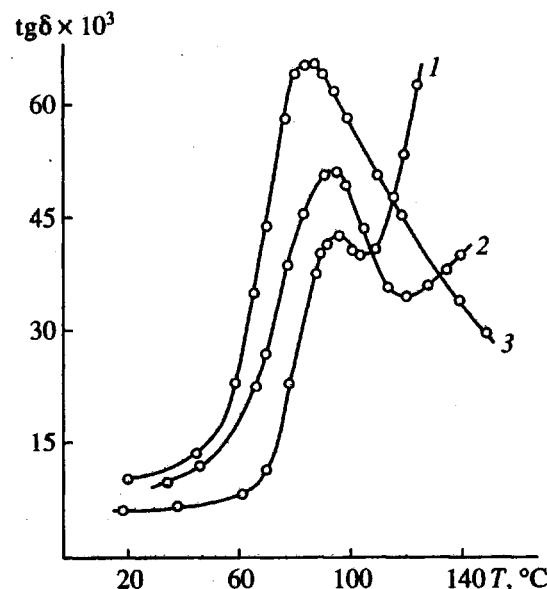


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ для исходных (1) и термообработанных при 130 и 220°C пленок ПВС (2, 3).

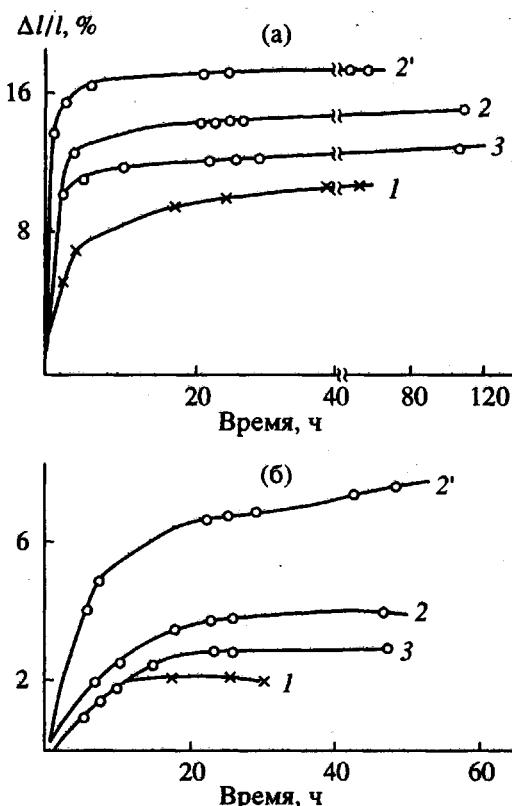


Рис. 3. Кинетика сорбции паров воды, оцениваемая по величине относительного удлинения, в исходных (1), а также термообработанных при 130 (2, 2') и 150°C (3) пленках ПВС. Измерения проводили при относительной влажности 93 (а) и 52% (б) без активации (1 - 3), а также после активации образцов в циклах сорбция-десорбция (2').

полимера и молекулярную подвижность сегментов, путем кратковременной термообработки пленок в интервале 130 - 200°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 4515653 США.
2. Самойлов В.С., Пищеничkin П.А. Изучение пиролиза поливинилспиртовых волокон методом ЭПР // Тр. Всесоюз. науч.-исслед. и проектно-технол. ин-та эг. уг. изделий. 1972. Т. 2. С. 144.
3. Смирнов В.П., Платонова Н.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1967. Т. 7. № 1. С. 94.
4. Дистлер Г.Н., Сотников П.С., Кортунова Е.И. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 3. С. 652.
5. Thangavei V., Harimurthi K. // Thermochim. 1983. V. 60. № 3. P. 383.
6. Figui K., Mochizuki T., Imotoo S. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. P. 2327.
7. Kenney J.F., Willcockson G.W. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. № 3. P. 679.
8. Kenney J.F., Willcockson G.W. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. № 3. P. 79.
9. Tadacoro H., Kozai K., Seki S. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. № 4. P. 391.
10. Tadacoro H., Nagai H., Seki S., Nitta J. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1961. V. 31. P. 1504.
11. Методы исследования целлюлозы / Под ред. Карливана. Рига: Зинатне, 1981. С. 96.
12. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. С. 743.

Molecular Mobility in Heat-Treated Poly(vinyl Alcohol) Films

T. G. Lazareva*, I. A. Il'yushenko*, I. F. Alimov**, and I. N. Ermolenko†

* 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 effect of short-term heat treatment at temperatures in the range of 130 - 200°C on stereoregularity and molecular mobility in poly(vinyl alcohol) (PVA) films was established. As a result of the heat treatment, the fraction of syndiotactic and heterotactic structures decreased, and the fraction of isotactic triads increased. The segmental mobility of the polymer chain also increased.

†Deceased.