

УДК 541(64+183)

СОРБЦИЯ ВОДЫ ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ¹

© 2007 г. Г. С. Кулагина, А. Е. Чалых, В. К. Герасимов, К. А. Чалых, Т. П. Пуряева

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 11.07.2006 г.
Принята в печать 26.10.2006 г.

Методами статической сорбции в широком интервале активностей пара получены изотермы сорбции воды поливиниловым спиртом. Методами ДСК, РСА и физико-механических испытаний исследованы свойства поливинилового спирта при различной относительной влажности. Показано, что для корректного термодинамического анализа изотерм сорбции сложно организованных полимерных сорбентов необходимо привлекать результаты независимых структурных исследований. Предложен способ учета влияния осмотического давления на сорбционную емкость полимера. Полученные в результате анализа парные параметры взаимодействия сопоставлены с известными из литературы.

Сорбция низкомолекулярных веществ полимерными сорбентами различного состава, природы и термической предыстории является одним из наиболее эффективных методов определения термодинамических параметров взаимодействия растворителей с полимерами, свободной энергии смешения компонентов полимерного сорбента и химического потенциала полимерного материала [1]. В работах [2–4] показано, что привлечение экспериментальных данных к анализу различных теорий растворов позволяет получать помимо термодинамической еще и структурную информацию о сорбенте – долю пор и их распределение по размерам, долю неравновесного свободного объема, природу и количество активных центров, степень кристалличности. В то же время многие вопросы, связанные с интерпретацией поведения сорбентов, имеющих сложную фазовую структуру и надмолекулярную организацию, изменяющуюся в процессе сорбции, остаются открытыми. Это касается, в частности, ПВС.

Сорбцию паров воды ПВС исследовали многие авторы [5–9], однако при интерпретации экспериментальных данных практически никем не учитывалось то, что ПВС частично кристалличе-

ский, стеклообразный и ограниченно набухающий полимер, структурные характеристики которого меняются по мере увеличения концентрации сорбата [10].

Цель настоящей работы – комплексное исследование сорбции воды ПВС с применением различных структурно-морфологических методов исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил ПВС в виде пленок и порошков с $M = (16–150) \times 10^3$ и степенью гидролиза 98–100%. Степень кристалличности образцов изменялась от 20 до 30%. Пленки готовили по традиционной методике [11] из 5%-ных водных растворов. Сушку проводили при комнатной температуре до постоянной массы, затем при 80–85°C образцы вакуумировали при остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. Предварительными исследованиями методом ТГА было показано, что при таких условиях сушки остаточное содержание воды достигает 3–4 мас. %, что соответствует содержанию связанной воды (так называемая прочно связанная мода) [12].

Десорбция связанной моды растворителя происходит в интервале 130–135°C при скорости нагревания 5–10 град/мин. Приготовленные таким образом образцы содержали 0.5 мас. % воды.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32491а и 05-03-32503).

E-mail: vladger@mail.ru (Герасимов Владимир Константинович).

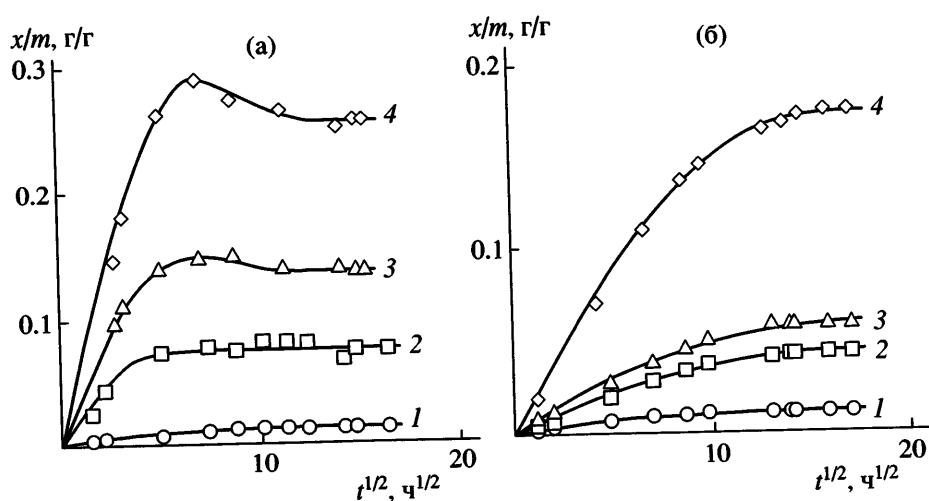


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции воды пленками (а) и порошками (б) ПВС ($M = 16 \times 10^3$) при $p/p_s = 0.4$ (1), 0.67 (2), 0.74 (3) и 0.95 (4).

Сорбционные измерения ПВС проводили в изобарно-изотермических условиях ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) экспираторным методом при разной активности паров воды (0.2–0.98), создаваемой растворами серной кислоты соответствующей концентрации [13]. Набухали пленки в воде при соотношении полимер : вода, равном 1 : 200. Изменение массы образцов в том и другом случаях фиксировали гравиметрически. Растворимость ПВС в воде определяли рефрактометрически.

Рентгеновские исследования осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α -излучением. Съемку проводили в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ$ – 50° . Для измерений использовали высущенные, обводненные при разных p/p_s и набухшие в воде порошки и пленки ПВС. Для определения степени кристалличности полимера полученные дифрактограммы обрабатывали по методу Германса и Вейдингера. Размеры кристаллитов рассчитывали по методу [14].

Температуру стеклования и плавления увлажненных образцов ПВС находили методом ДСК на приборе “DSC 204 F1 Phoenix” (“Netzsch”, ФРГ) при скорости нагревания 50 град/мин.

Деформационно-прочностные характеристики пленок получали при их одноосном растяжении на разрывной машине “Instron 1121”. Скорость деформации 5 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные интегральные кинетические кривые сорбции паров воды представлены на рис. 1. Для сравнения на рис. 2 показана кинетическая кривая набухания того же образца в воде. Несмотря на то, что образцы ПВС находятся в стеклообразном состоянии, все кинетические кривые имеют нормальный фиксовский вид. Для пленок фиксовский характер кривых сохраняется в интервале значений относительной влажности до 0.7. При $p/p_s \geq 0.75$ на кинетических кривых сорбции

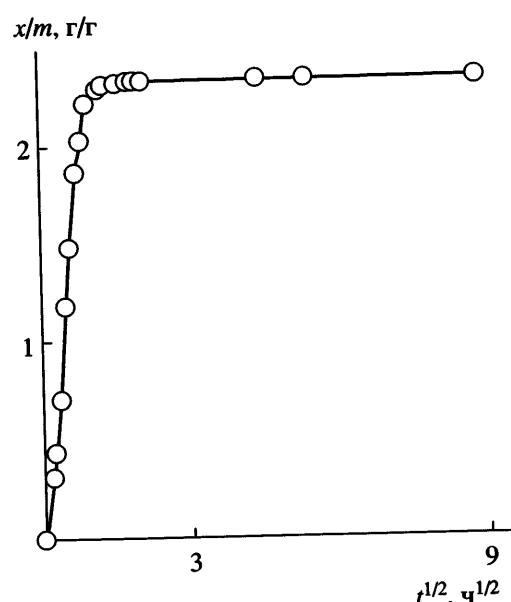


Рис. 2. Кинетическая кривая набухания пленки ПВС ($M = 16 \times 10^3$) в воде.

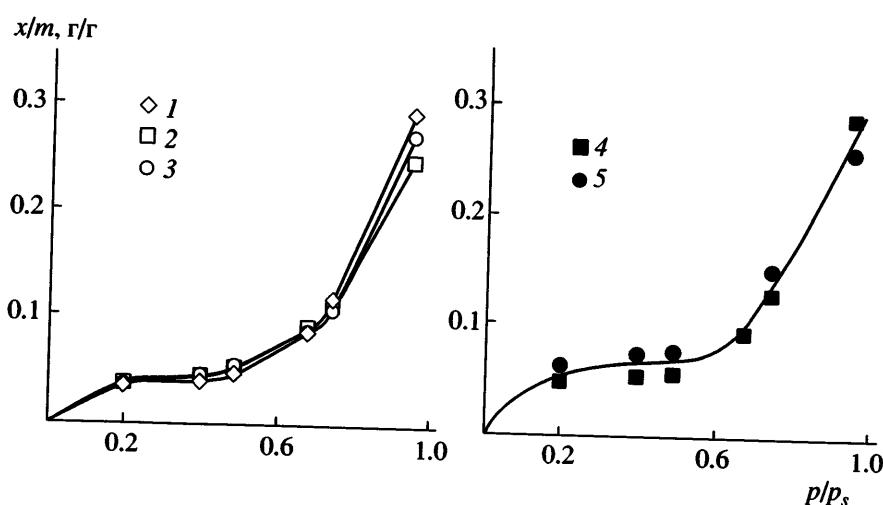


Рис. 3. Изотермы сорбции воды порошками (1–3) и пленками (4, 5) ПВС с $M \times 10^{-3} = 16$ (1), 87 (2, 4), 150 (3, 5).

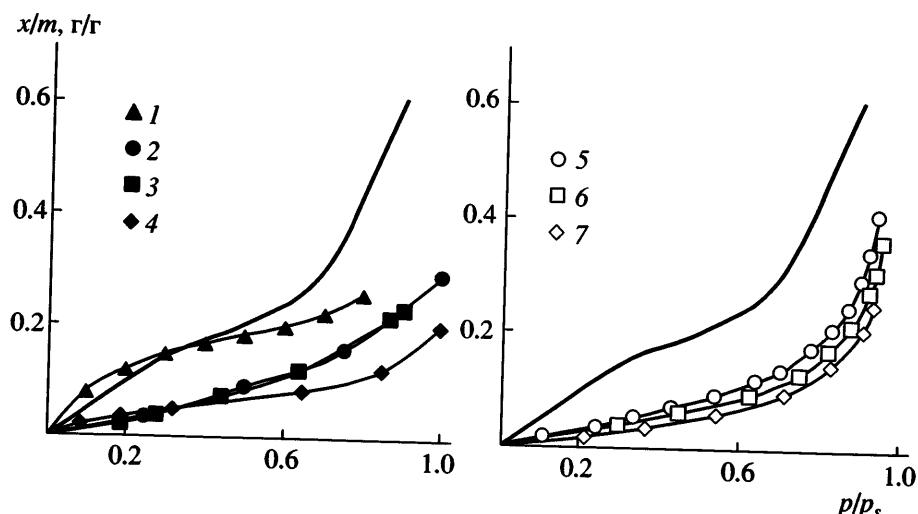


Рис. 4. Изотермы сорбции воды ПВС по литературным данным: 1 – [5], 2 – [6], 3 – [7], 4 – [8], 5–7 – [9]; полужирная кривая – расчет по групповым вкладам [22].

появляются максимумы, которые вырождаются при повторных циклах сорбция–десорбция. Как показано в работах [15–17], этот эффект связан с неравновесностью исходного состояния сорбента и самопроизвольными процессами доупорядочения и вторичной кристаллизации. Такое поведение ПВС отличает его от других стеклообразных полимеров, в которых при сорбции низкомолекулярных веществ проявляются различные аномалии кинетики установления сорбционного равновесия типа S-образности, псевдоэкспоненциальной и двустадийной сорбции [2, 18].

По равновесным участкам кинетических кривых были построены изотермы сорбции паров во-

ды порошкообразными и пленочными сорбентами (рис. 3). Для сравнения на рис. 4 представлены данные, заимствованные нами из работ Тагер [7, 8], Азизова [5], Заикова [6] и Ушакова [9]. Анализ полученных и литературных изотерм сорбции воды позволяет сделать несколько выводов. Во-первых, в соответствии с классификацией Rogers [19] все изотермы можно отнести к двум типам: вогнутые (III тип) и S-образные (IV тип) изотермы. Вогнутые изотермы характерны для образцов, подвергнутых многократным циклам сорбции–десорбции, и образца ПВС марки “Mowiol” [9]. S-образные изотермы наиболее часто встречаются для пленочных образцов после сушки. С формальной точки зрения S-образные изотермы

можно представить как суперпозицию изотерм Лэнгмюра и вогнутой изотермы. Лэнгмюровский тип превалирует при низкой активности пара, второй – при высокой.

Во-вторых, ММ сорбента слабо влияет на сорбционную емкость ПВС во всем интервале активности пара. Отмеченный в работе [9] эффект зависимости сорбционной емкости от ММ полимера марки "Mowiol", по нашему мнению, связан с различающейся степенью кристалличности сорбентов.

В-третьих, для всех изотерм сорбции в интервале значений активности пара 70–80% наблюдается резкое увеличение сорбционной емкости. Например, эффективный коэффициент растворимости² σ , рассчитанный при $p/p_s < 0.7$, изменяется более чем на порядок при $p/p_s > 0.8$. Существенно, что интервал влажности, в котором происходит резкое изменение σ , не зависит от сорбционной емкости образцов, изменяющейся в этом интервале p/p_s в достаточно широких пределах – от 5% для порошков до 15% для пленок. Это свидетельствует о различной структурной организации полимерных сорбентов и, как следствие, о разной доступности функциональных групп.

При контакте с водой все исследованные нами образцы ограниченно набухали в воде. Их степень набухания значительно превышала сорбционную емкость полимеров при $p/p_s = 1$. Таким образом, эффект Шредера наблюдается не только для гидрофобных сорбентов [3], но и для гидрофильных полимеров. Следует отметить, что, согласно рефрактометрическим измерениям, растворения ПВС в воде не происходило (показатель преломления воды до и после набухания ПВС оставался постоянным).

Как было отмечено выше, ПВС является стеклообразным, частично кристаллическим полимером. Диаграмма фазового состояния системы ПВС–вода представлена на рис. 5 [11, 20, 21]. Точки на линиях ликвидуса и концентрационной зависимости температуры стеклования получены в настоящей работе. Там же нанесена линия (изотерма), по которой перемещается фигуративная точка системы в процессе сорбции. Видно, что она находится ниже линии ликвидуса и

² Коэффициент растворимости оценивали как производную от сорбционной емкости по относительному давлению пара [2].

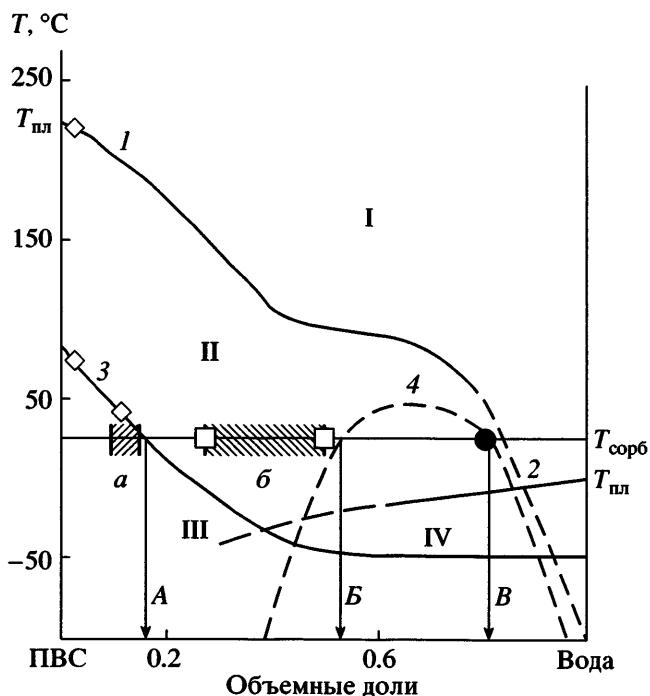


Рис. 5. Диаграмма фазового состояния системы вода–ПВС: 1 – линия ликвидуса ПВС, 2 – линия ликвидуса воды, 3 – концентрационная зависимость температуры стеклования растворов, 4 – кривая равновесного набухания. I – область истинных растворов, II – область кристаллизации ПВС, III – стеклообразное состояние, IV – область кристаллизации воды. $T_{\text{сорб}}$ – траектория движения фигуративной точки системы в процессе сорбции. Темная точка – равновесное набухание ПВС в воде; A, B, a, б – описаны в тексте.

пересекает две пограничные кривые, одна из которых характеризует концентрационную зависимость температуры стеклования, а другая – линию равновесного набухания частично кристаллического полимера (соответственно точки A и Б на рис. 5).

Концентрация воды, отвечающая точке A, близка к точке начала интенсивного увеличения сорбционной емкости ПВС с повышением относительного давления паров (рис. 5, область a). Такой результат позволяет предполагать, что резкое изменение коэффициента растворимости для первоначально стеклообразного гидрофильного полимера следует связывать с расстекловыванием его аморфной части. Прямыми доказательством этого является изменение модуля упругости и газопроницаемости на различных участках изотермы сорбции (рис. 6).

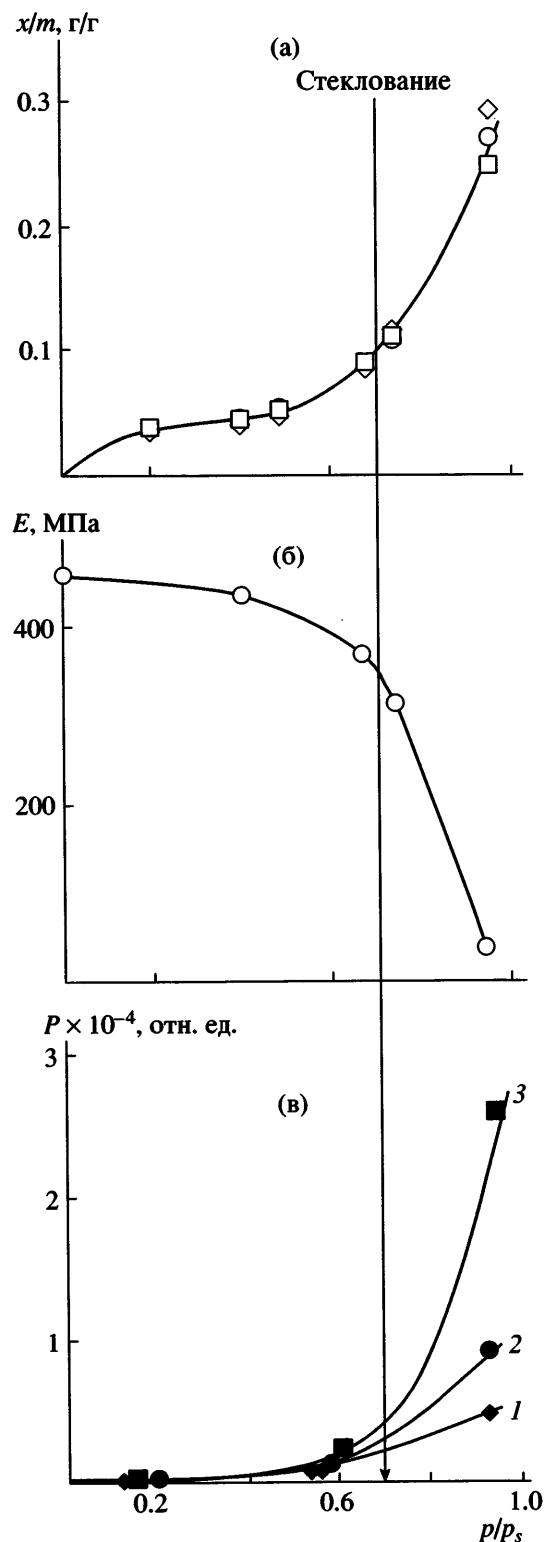


Рис. 6. Зависимости изменения сорбционной емкости порошков (на основании рис. 3) (а), модуля упругости при одноосном растяжении (б) и паропроницаемости при разных температурах (в) от относительной влажности. $T = 46$ (1), 36 (2) и 26°C (3). Вертикальной линией отмечено расстекловывание системы.

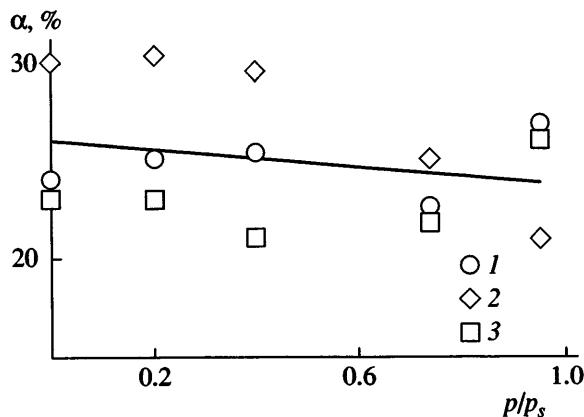


Рис. 7. Зависимость степени кристалличности от относительной влажности паров воды для ПВС с $M \times 10^{-3} = 16$ (1); 87 (2) и 150 (3).

Экспериментальные значения сорбционной емкости при $p/p_s = 1$ (рис. 5, область б) отличаются от положения точки *Б*. Ближе всего к ней расположена точка, соответствующая изотерме, рассчитанной по методу групповых вкладов [22] в предположении полной доступности гидроксильных групп мономерных звеньев ПВС и степени кристалличности $\alpha = 0$. Наиболее удаленная точка на изотерме сорбционного процесса отвечает содержанию воды в аморфной фазе порошкообразного ПВС с $M = 150 \times 10^3$ и начальной $\alpha = 23\%$. Данные по остальным сорбентам, включая литературные, занимают промежуточное положение.

Точка *Б* на изотерме соответствует равновесной степени набухания в воде. Из представленных выше результатов следует, что в данной системе отсутствует аморфное расслоение, поскольку в этом случае точка *Б* находилась бы под куполом бинодальной кривой.

Вид диаграммы означает, что все изотермы сорбции относятся к водным растворам частично кристаллического полимера. Действительно, выполненное нами определение степени кристалличности оводненных образцов на различных участках изотермы сорбции показало (рис. 7), что в процессе сорбции у образцов ПВС несколько снижается степень кристалличности, оставаясь при этом довольно значительной.

Традиционно считается, что кристаллиты полимеров не участвуют в процессе сорбции [23], а сорбционная емкость кристаллизующихся полимеров аддитивно меняется с содержанием аморф-

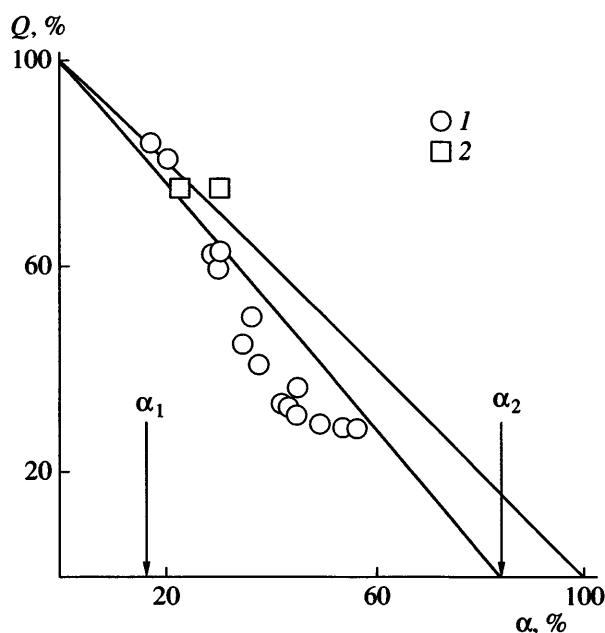


Рис. 8. Зависимость равновесной степени набухания ПВС в воде от его степени кристалличности: 1 – данные работы [24], 2 – наши данные. α_1 и α_2 – переключение переходы.

ной фазы $S = S_a(1 - \alpha)$. Действительно, такой эффект имеет место и в системе ПВС–вода, что подтверждают данные, полученные в работе [24] и дополненные нашими измерениями (рис. 8). Следует обратить внимание на то, что при построении аддитивной модели в качестве кристаллической фазы с нулевой сорбционной емкостью, по нашему мнению, необходимо принимать степень кристалличности не 1, а 0.84, что, согласно теории протекания [25], соответствует образованию монокристалла с дефектами-включениями, которые становятся недоступными для сорбата. Видно, что основная масса экспериментальных точек находится вблизи аддитивной кривой. Некоторое отклонение в меньшую сторону наблюдается только в средней области степеней кристалличности. Это, как мы считаем, связано с тем, что зависимость $S(\alpha)$ строили по начальной степени кристалличности ПВС, которая изменяется в процессе сорбции воды.

Если следовать изложенной выше идеологии, то экспериментально полученные изотермы должны быть близки к изотерме сорбции, рассчитанной из групповых вкладов с учетом степени кристалличности реальных образцов. Результаты расчетов представлены на рис. 9. Видно, что

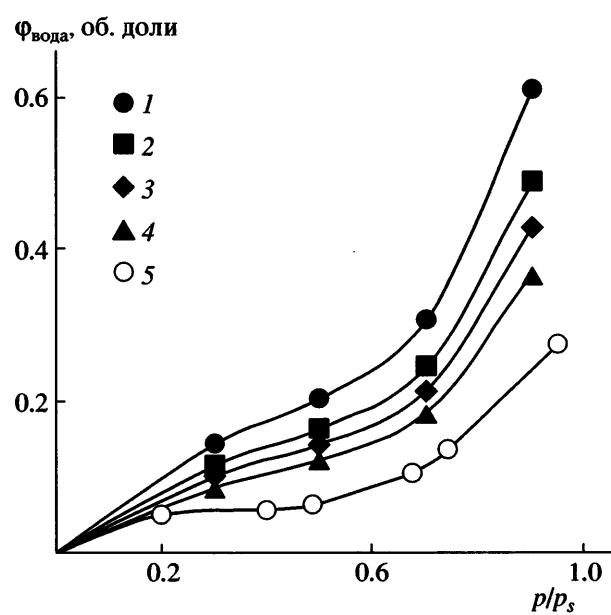


Рис. 9. Изотермы сорбции, рассчитанные по методу групповых вкладов (1–4) и экспериментальная (5) для ПВС с $M = 150 \times 10^3$. Начальная степень кристалличности 0 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 23 (5).

учет кристаллитов как недоступной для растворителя фазы не позволяет согласовать между собой теоретические и экспериментально полученные данные. Как правило, сорбционная емкость аморфной фазы реальных образцов ниже рассчитанных практически во всем диапазоне относительной влажности. Исключение составляет только изотерма сорбции, опубликованная в работе [5], которая соответствует изотерме сорбции аморфного ПВС. Однако такой результат вызывает удивление, поскольку в этой же работе приводятся данные для других температур в интервале 40–80°C, которые при экстраполяции к температуре 20°C дают совершенно иные результаты. Расхождение по сорбционной емкости достигает одного десятичного порядка.

Столь существенное расхождение между экспериментальными и теоретическими изотермами сорбции для частично кристаллического ПВС заставляет предположить наличие сетки поперечных связей, узлами которой являются кристаллиты, зацепления, водородные связи. Впервые такое предположение было выдвинуто в работах [26, 27] и апробировано на системах целлюлоза–вода и гексан–ПЭ.

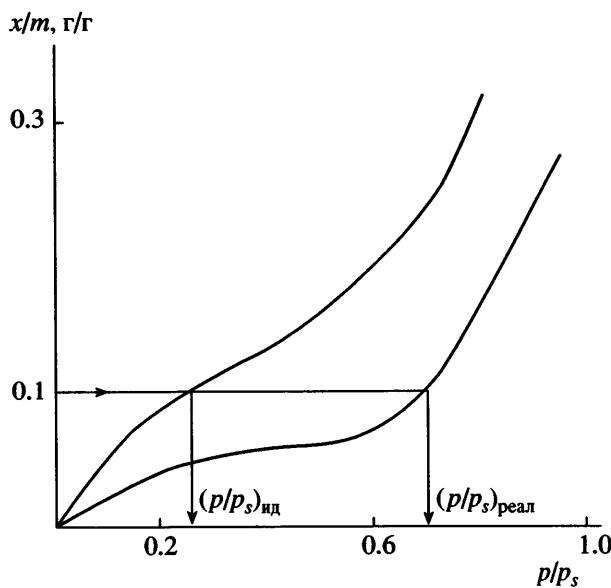


Рис. 10. Схема расчета осмотического давления. Пояснения в тексте.

В отличие от Simha и Rogers [27], которые трансформировали уравнение Флори–Ренера для описания процессов сорбции в полимерах при $T > T_c$, мы полагаем, что при $T < T_c$ следует использовать более простой и более общий способ расчета параметров сетчатых структур. В основе расчета лежит предположение о том, что разница между реальной изотермой сорбции и теоретической изотермой сорбции, полученной методом групповых вкладов с учетом влияния кристаллитов, не связанных в сетку, определяется осмотическим давлением набухшего полимера.

Тогда при одной и той же сорбционной емкости разница между химическими потенциалами базовой и реальной изотермами соответствует осмотическому давлению π , обусловленному наличием сетки. Для оценки этой величины мы воспользовались разностью химических потенциалов, отвечающих одной и той же сорбционной емкости обеих изотерм (рис. 10):

$$\pi = \frac{1}{V}(\Delta\mu_p - \Delta\mu_n) = \frac{RT}{V} \left[\ln\left(\frac{p}{p_s}\right)_p - \ln\left(\frac{p}{p_s}\right)_n \right]$$

Результаты расчетов для изотерм сорбции, показанных на рис. 3 и 4, представлены на рис. 11. Видно, что в области p/p_s , соответствующих стеклообразному состоянию, значения осмотического давления изменяются от 40 до 200 МПа. После

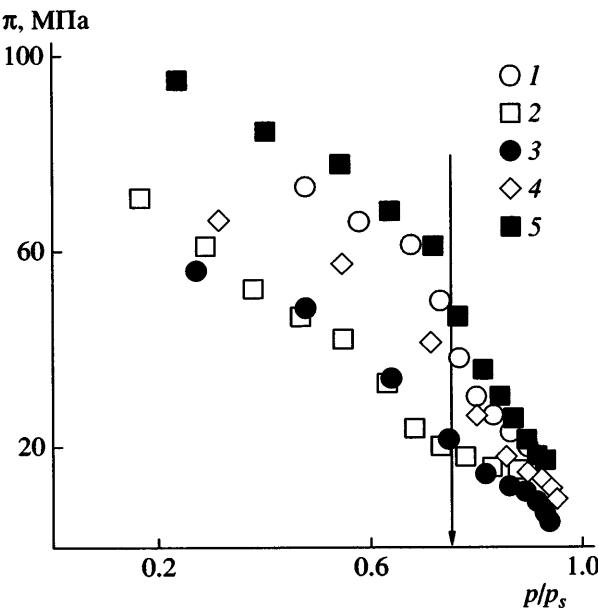


Рис. 11. Зависимость осмотического давления от относительной влажности, рассчитанная по изотермам сорбции: 1 – наши данные, 2 – [7], 3–5 – [9]. Стрелкой отмечена область расстекловывания.

расстекловывания (на рисунке отмечено стрелкой) пластифицированного полимера данная величина уменьшается до 10–30 МПа. Следует отметить, что осмотическое давление в соответствии с классическими представлениями [12] в высокоэластической области является линейной функцией содержания воды.

Из сказанного выше следует относительно простой алгоритм обработки изотерм сорбции для получения информации о термодинамических параметрах взаимодействия стеклообразных полимеров с растворителями, в частности ПВС с водой, результаты применения которого показаны на рис. 12.

Помимо собственно изотермы сорбции (рис. 12, кривая 1) для корректной интерпретации необходимы независимые данные о степени кристалличности и ее изменении при изменении относительной влажности (рис. 7) и зависимости модуля упругости от активности пара (рис. 6). Расчет проводили в такой последовательности.

Воспользовавшись экспериментальной зависимостью модуля упругости и полученными значениями деформации сорбента по количеству сорбированной воды, оценивали напряжение

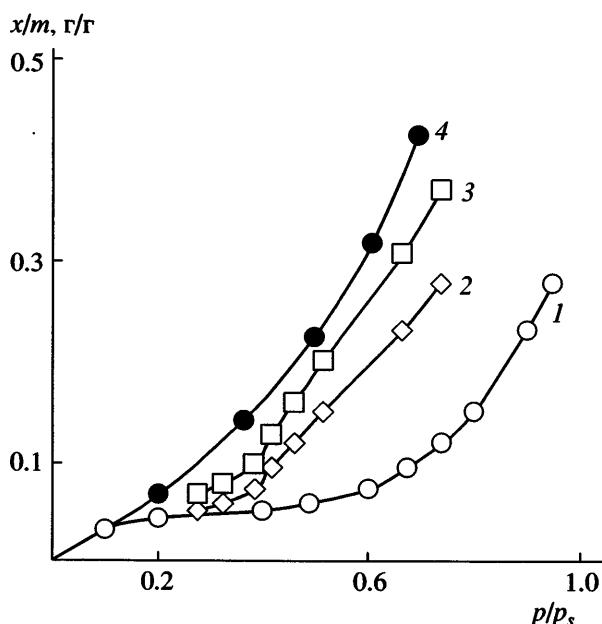


Рис. 12. Влияние на сорбционную емкость кристалличности и осмотического давления. Пояснения в тексте.

сжатия сеткой узлов различной природы. Предполагая равенство осмотического давления напряжению сжатия, оценивали смещение изотермы сорбции по шкале относительных влажностей, т.е. определяли положение изотермы сорбции для ненапряженного сорбента (рис. 12, кривая 2).

Далее учитывали изменение сорбционной емкости, связанное с наличием кристаллической фазы, т.е. рассчитывали сорбционную емкость ненапряженного аморфного сорбента (рис. 12, кривая 3).

Затем восстановленную изотерму обрабатывали с помощью уравнений теории полимерных растворов Флори–Хаггинса и находили численные значения парного параметра взаимодействия для каждой активности пара. Учитывая экспериментальные ошибки и большое количество предположений, проводили усреднение значений. Полученная таким образом величина χ равна 0.35 ± 0.10 , что находится в хорошем соответствии с данными парного параметра взаимодействия 0.485 [28] и 0.49 при 30°C [29] для этой системы, определенными для разбавленных растворов. Эти оценки принципиально отличаются от полученных в работах [3, 5, 6] и изменяющихся в интервале от 1 до 3. В заключение отметим, что вос-

становленная изотерма сорбции близка к рассчитанной по значению $\chi = 0.49$ полностью аморфной изотерме сорбции (рис. 12, кривая 4). Оценки парного параметра взаимодействия показывают, что система ПВС–вода однофазна по аморфному расслоению.

Таким образом, в случае сложных по структурно-морфологической организации сорбентов для интерпретации механизма сорбции и расчета термодинамических параметров смешения данные по изотермам сорбции должны быть дополнены результатами прямых структурно-морфологических и физико-механических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976.
3. Гребенников С.Ф. Дис. ... д-ра хим. наук. Л.: Институт текстильной и легкой пром-сти, 1985.
4. Krakov B.Э. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1986.
5. Азизов Ш.А., Махмудов Р.Х., Магрупов М.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 752.
6. Jordanskii A.L., Rudakova T.E., Zaikov G.E. Interaktion of polymers with Bioactive and corrosive media. Utrecht, The Netherlands: VSP, 1994.
7. Тагер А.А., Аникеева А.А., Адамова Л.В., Андреева В.М., Кузьмина Т.А., Цилипопкина М.В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 3. С. 659.
8. Тагер А.А., Адамова Л.В., Крякунов А.А., Гринишпан Д.Д., Савицкая Т.А., Капуцкий Ф.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 593.
9. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960.
10. Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984.
11. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
12. Вода в полимерах / Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984.

13. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974.
14. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
15. Разговорова В.М., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Фельдштейн М.М. // Сб. статей "Структура и динамика молекулярных систем". Казань: Унипресс, 1999. Вып. VI. С. 15.
16. Щипачева Н.А., Орлова С.П., Чалых А.Е., Васенин Р.М. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 9. С. 2065.
17. Белокурова А.П., Бурмистров В.А., Щербина А.А., Росин М.В., Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 6. С. 42.
18. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979.
19. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229.
20. Чалых К.А., Бабаевский П.Г., Герасимов В.К. // Сб. статей "Структура и динамика молекулярных систем". Йошкар-Ола: Изд-во Мариийского гос. техн. ун-та, 2005. Вып. XII. Т. 2. С. 300.
21. Rault J. // Polymer. 1995. V. 36. № 8. P. 1655.
22. Van Krevelen D.B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
23. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
24. Lee P.I. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 12. P. 3077.
25. Фракталы в физике / Под ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М.: Мир, 1988.
26. Rowen J.W., Simha R. // J. Phys. Coll. Chem. 1949. V. 53. P. 921.
27. Конструкционные свойства пластмасс / Под ред. Бэра Э. М.: Химия, 1967.
28. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
29. Polymer Data Handbook. Oxford: Oxford Univ. Press, 1999.

Sorption of Water by Poly(vinyl alcohol)

G. S. Kulagina, A. E. Chalykh, V. K. Gerasimov, K. A. Chalykh, and T. P. Puryaeva

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prospect 31, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: vladger@mail.ru

Abstract—The isotherms of water sorption by poly(vinyl alcohol) have been obtained by static sorption methods in a wide range of vapor activities. The properties of poly(vinyl alcohol) at various values of relative humidity have been studied by DSC, X-ray diffraction analysis, and mechanical testing. It has been shown that the correct thermodynamic analysis of sorption isotherms for sorbents with complex organization requires knowledge of their structural features. A method of allowing for the effect of osmotic pressure on the polymer sorption capacity is proposed. The pair interaction parameters estimated in this study are compared with the published data.