

УДК 53.093:539.217
PACS 78.30.Jw

СТАН І СТРУКТУРА ВОЛОГИ В ГЕТЕРОГЕННИХ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМАХ

В. Кривцов¹, В. Гудь²

¹ Рівненський державний гуманітарний університет
вул. Остафова, 31, 33028 Рівне, Україна
e-mail: valek.krivtsov@gmail.com

² Національний університет водного господарства та
природокористування
вул. Соборна, 11, 33028 Рівне, Україна
e-mail: vovkchik@ukr.net

У роботі подано результати досліджень впливу водяної пари на структуру та властивості гідрофобних полімерів методами ІЧ-спектроскопії. Показано, що сорбційно-десорбційний гістерезис мікропористих полімерних систем обумовлений міжмолекулярною взаємодією сорбованої вологи з полімером. Доведено методами ІЧ-спектроскопії, що волога в ПММА перебуває у стані мономерів та димерів води, а сорбція водяної пари ПВХ і ПС супроводжується змінами їхньої структури.

Ключові слова: гідрофобні полімери, водяна пара, сорбція, ІЧ-спектроскопія.

Вступ

Методами молекулярної динаміки встановлено, що вода в полімерах має специфічні властивості, відмінні від її характеристик в матеріалах іншої фізико-хімічної природи [1,2]. Зокрема, це стосується перебігу процесів сорбції-десорбції водяної пари [3]. При цьому особливої актуальності набувають дослідження, пов'язані з вивченням закономірностей сорбції водяної пари найбільш поширеними (промисловими) гідрофобними полімерами та гетерогенними системами на їх основі [4]. Проте залишаються не встановленими особливості вологопоглинання такими полімерними матеріалами. Не вивчено також і стан вологи в гідрофобних полімерах, оскільки аналіз процесів сорбції до недавнього часу проводився, як правило, за результатами гравітаційних досліджень, які не дозволяють встановити надмолекулярну структуру вологи в сорбенті. Не з'ясовано умови виникнення сорбційно-десорбційного гістерезису в гідрофобних системах та зміни надмолекулярної структури полімерних

систем, які виникають при цьому. Таким чином, дослідження впливу сорбованої вологи на структурну релаксацію та фізичні властивості систем «полімер-волога» або «полімер-наповнювач-волога» дозволить розв'язати актуальну задачу в області фізики полімерів. Крім загальнонаукових, розв'язання даних питань має також важливе технічне значення, пов'язане зі створенням та експлуатацією нових полімерних матеріалів, зокрема: електричних ізоляторів, спроможних працювати в умовах підвищеного вологовмісту; активних елементів сенсорів інформаційно-вимірювальних систем; іонообмінних мембран паливних елементів. Відповідно, метою цієї роботи є встановлення закономірностей сорбції водяної пари гідрофобними полімерними системами, вивчення стану сорбованої вологи, дослідження впливу наповнювачів на сорбцію вологи полімерами.

Опис об'єктів та методів дослідження

Досліджували найбільш поширені у промисловості лінійні аморфні полімери, які відрізняються за полярністю, діелектричною проникністю, молекулярною масою, розміром і рухливістю бокових груп [5]. Це порошкоподібний полівінілхлорид (ПВХ) суспензійної полімеризації марки С-6359 М виробництва ЗАО «Каустик», листовий поліметилметакрилат (ПММА) марки PLEXIGLAS GS Clear 0F00 виробництва Evonik Rohm GmbH та гранульований полістирол (ПС) марки STYRON 678E виробництва Dow Chemical Company. Зразки для досліджень готували у вигляді плівок товщиною 90–130 мкм та діаметром 25 мм методом пресування в T - p режимі при $T > T_c$ та $p = 10^7$ Па з наступним охолодженням під тиском до кімнатної температури зі швидкістю 3 град./хв. Для отримання інформації про структуру вологи у вільному об'ємі полімерної матриці та її вплив на структурну релаксацію сорбенту використовували методи ІЧ-спектроскопії [6]. ІЧ-спектри пропускання досліджуваних зразків були отримані на спектрофотометрі SPECORD 75 IR (Carl Zeiss, Німеччина), вихід якого «до ЕОМ» з'єднано з аналого-цифровим перетворювачем ПК. Запис спектрів проводився в інтервалі частот $400 \div 4000$ см^{-1} з масштабом хвильового числа 30 $\text{мм}/\text{см}^{-1}$. Похибка відтворення хвильових чисел $< \pm 1$ см^{-1} .

Результати та їх обговорення

Спектри полімерів, які сорбували водяну пару в області валентних коливань молекул води, представлено на рис.1-3. Зміна ІЧ-спектру ПС в області 3200-3600 см^{-1} вказує на незначну концентрацію сорбованих полімером молекул води. При цьому характер зміни інтенсивності в області 3600-3800 см^{-1} вказує на наявність переважно мономерів води розміром 0,28 нм, хоча присутні й димери розміром 0,45 нм, що задовільно узгоджується з розмірами пор, визначеними за даними анігліяції позитронів у полімері [7].

В той же час, сорбція-десорбція вологи ПВХ (рис.2) супроводжується змінами в ІЧ-спектрі системи в області 3200-3700 см^{-1} , що свідчить про наявність трьох типів молекул води [8], які характеризуються різною надмолекулярною структурою.

Вода першого типу, про що свідчить поглинанням в області менше 3300 см^{-1} , містить молекули H_2O , які одночасно взаємодіють із трьома та більше молекулами

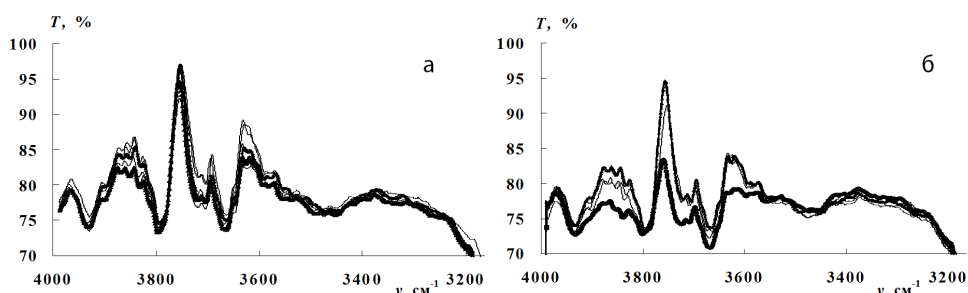


Рис. 1: ІЧ-спектри ПС, витриманого протягом доби при відносних змінах вологості 0% , 18% , 38% , 58% , 84% , 100% під час сорбції (а) та 100% , 84% , 60% , 40% , 19% , 0% під час десорбції (б).

води. Вода другого типу з поглинанням випромінювання в області між 3300 і 3500 см^{-1} містить молекули, які одночасно взаємодіють з двома сусідніми молекулами. Вода третього типу, поглинання ІЧ-випромінювання якої відбувається в області 3600 і 3800 см^{-1} , містить димери або вільні молекули H_2O , які слабо взаємодіють із сусідніми. Це вказує на те, що в ПВХ переважають пори, розмір яких більший за 0,67 нм. Це є характерним для тримеру води.

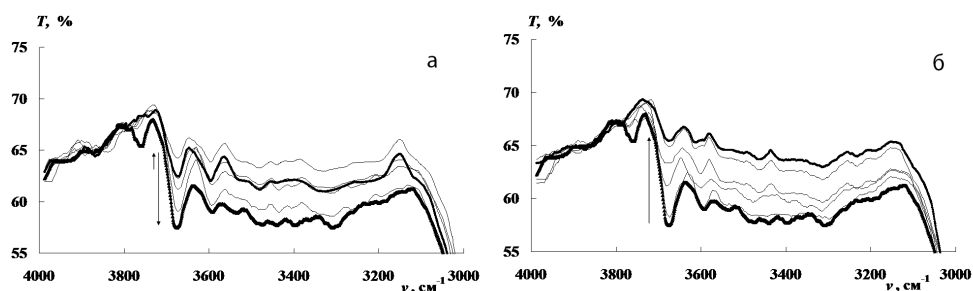


Рис. 2: ІЧ-спектри ПВХ, витриманого протягом доби при відносних змінах вологості 0% , 18% , 38% , 58% , 84% , 100% під час сорбції (а) та 100% , 84% , 60% , 40% , 19% , 0% під час десорбції (б).

Дослідження ІЧ-спектрів ПММА (рис. 3) показали, що на відміну від ПВХ сорбована полімером волога містить переважно димери та мономери води [8]. Це вказує на те, що пори полімеру повинні бути близькими за розміром до димеру води 0,45 нм. При цьому методом анігіляції позитронів встановлено [7], що ПММА містить пори розміром 0,52 нм.

Аналіз структурних змін полімерних систем проведемо з використанням закону Ламберта-Бера [9]:

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} = e^{-D}, \quad (1)$$

де T - величина пропускання, Φ_0 , Φ , - падаючий потік випромінювання і той потік, що пройшов крізь речовину, D - оптична густина досліджуваного середовища. За си-

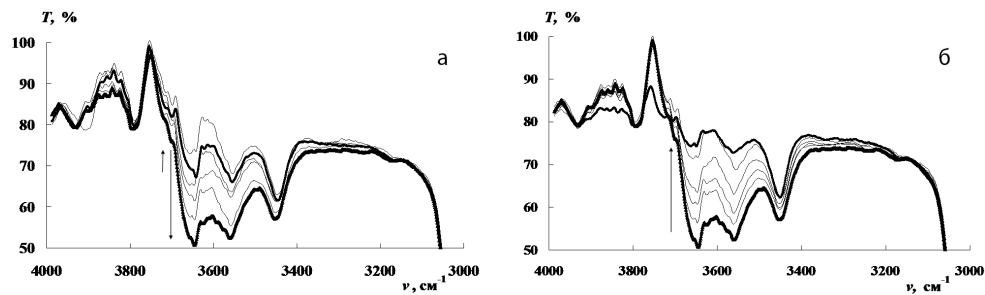


Рис. 3: ІЧ-спектри ПММА, витриманого протягом доби при відносних змінах вологості 0% , 18% , 38% , 58% , 84% , 100% під час сорбції (а) та 100% , 84% , 60% , 40% , 19% , 0% під час десорбції (б).

стеми полімер-сорбована волога вираз для оптичної густини представимо у вигляді суперпозиції:

$$D(\nu) = D_{\Pi}(\nu) + D_{\text{В}}(\nu) + D_{\text{ПВ}}(\nu) + K(\nu), \quad (2)$$

де $D_{\Pi}(\nu)$ - оптична густина вихідного полімеру, $D_{\text{В}}(\nu)$ - оптична густина сорбованої води, $D_{\text{ПВ}}(\nu)$ - зміна оптичної густини системи за рахунок взаємодії полімеру з водою, $K(\nu)$ - коефіцієнт, який враховує втрати на розсіювання і відбивання світла в зразку та спектрофотометрі. Для системи полімер-сорбована волога співвідношення (1) з врахуванням (2) набуває такого вигляду

$$T(\nu) = e^{-D_{\Pi}(\nu) - D_{\text{В}}(\nu) - D_{\text{ПВ}}(\nu) - K(\nu)}, \quad (3)$$

або

$$T(\nu) = T_{\Pi}(\nu) \cdot T_{\text{В}}(\nu) \cdot T_{\text{ПВ}}(\nu) \cdot T_{\text{К}}(\nu), \quad (4)$$

Розділивши $T_{\text{В}}(\nu)$ (3) на величину $T_{\Pi}(\nu) \cdot T_{\text{К}}(\nu)$, отримаємо аналітичний вираз для диференціального спектру:

$$T_{\text{Д}}(\nu) = \frac{T(\nu)}{T_{\Pi}(\nu) \cdot T_{\text{К}}(\nu)} = T_{\text{В}}(\nu) \cdot T_{\text{ПВ}}(\nu), \quad (5)$$

де $T_{\text{ПВ}}(\nu)$ - пропускання вихідного полімеру, $T_{\text{К}}(\nu)$ - зміна пропускання за рахунок розсіювання, яке враховували шляхом нормування інтегрального пропускання в області відсутності смуг поглинання компонентів системи. Таким чином, диференціальні ІЧ-спектри є результатом суперпозиції смуг поглинання води та структурних змін полімерної матриці під її дією. Враховуючи, що спектри вихідних полімерів мають достатньо складний і до кінця не з'ясований вигляд, а смуги їх поглинання накладаються на смуги поглинання сорбенту, детальний аналіз змін в структурі системи полімер-сорбована вода здійснюватимемо на основі диференціальних спектрів, отриманих шляхом математичних перетворень відповідно до співвідношення (5). В результаті досліджень диференціальних ІЧ-спектрів вологонасиченого ПС встановлено, що сорбція водяної пари супроводжується появою смуги пропускання області деформаційних коливань бензолного кільця ПС при 685 cm^{-1} , яка зникає

при десорбції (рис.4, а). Отже, сорбована полімером волога обмежує деформаційні коливання бензольного кільця макромолекули полімеру [10]. Характер залежності площі смуги S_D пропускання від активності водяної пари p/p_0 (рис. 4, б) вказує на те, що найбільш інтенсивної деформації зазнає полімер при активності до 0,2, що обумовлено високими значеннями сили міжмолекулярної взаємодії молекул води з макроланцюгом полімеру. При подальшому збільшенні вологості середовища до 80% змінюється характер деформації, обумовлений «розпиранням» полімеру сорбованими димерами води. При насиченні полімеру вологою відбувається часткова релаксація бензольного кільця до рівноважного стану [11].

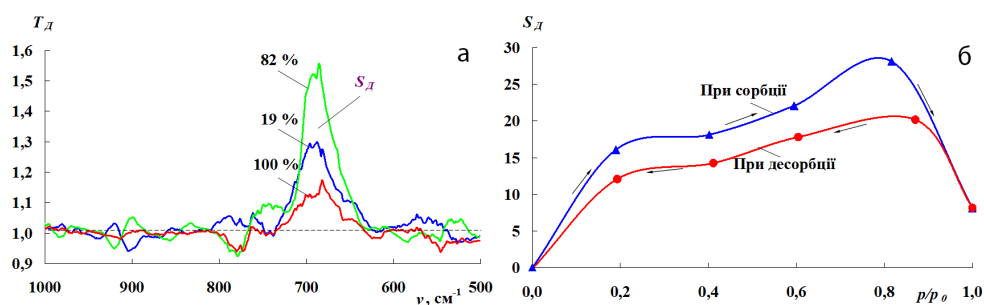


Рис. 4: Диференціальні ІЧ-спектри систем ПС-сорбована волога в області деформаційних коливань бензольного кільця S_D (а) та залежність площі піку від активності водяної пари p/p_0 (б)

Дослідження диференціальних ІЧ-спектрів ПВХ, показали, що окрім типових смуг поглинання води в області $1700-1800\text{ cm}^{-1}$ під час сорбції при активності водяної пари 0,6, спостерігається смуга випромінювання, інтенсивність якої зростає при насиченні полімеру (рис. 5, а). Однак, під час десорбції інтенсивність даної смуги зменшується лише частково (рис. 5, б).

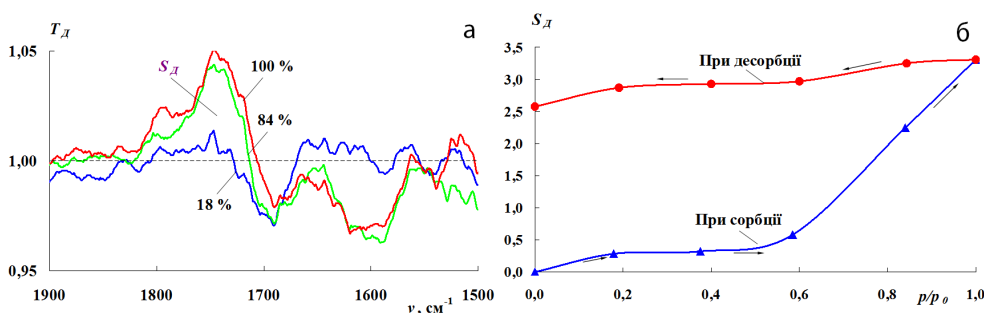


Рис. 5: Диференціальні ІЧ-спектри систем ПВХ-сорбована волога в області деформаційних коливань С=С зв'язків S_D (а) та залежність площі піку від активності водяної пари p/p_0 (б)

Дана область частот відповідає коливанням С=С зв'язків, які можуть утворюватися при деструкції ПВХ [9,11]. Отже, сорбована волога у ПВХ при відносній

вологості більше 60% впливає на зв'язки $C=C$, які утворюються при природньому ультрафіолетовому опромінуванні.

Дослідження диференціальних ІЧ-спектрів вологонасичених композитів ПВХ-каолін (рис. 6, а) показали, що вже при 2% каоліну в області валентних коливань О–Н-груп спостерігається поглинання, характерне для води в рідкому стані. Це вказує на розрихлення структури полімеру, що супроводжується утворенням макропористої структури, достатньої для об'єднання в асоціати не менше 57 молекул води [12].

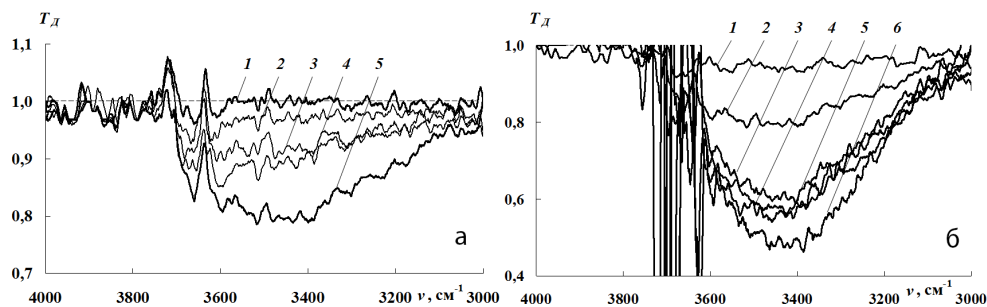


Рис. 6: Диференціальні ІЧ-спектри вологонасиченого, при відносних вологостях 20% – (1), 40% – (2), 60% – (3), 80% – (4) та 100% – (5), композиту ПВХ-каолін (2 мас.%) (а) та диференціальні ІЧ-спектри вологонасичених, при відносній вологості 100% композитів ПВХ-каолін з масовим вмістом наповнювача 0 мас.% – (1), 2 мас.% – (2), 5 мас.% – (3), 10 мас.% – (4), 15% – (5) та 20 мас.% – (6) каоліну (б)

Дослідження впливу вмісту наповнювача на вологопоглинання полімерів показує (рис.6, б), що при вмісті наповнювача до 5 мас.% спостерігається збільшення вологовмісту вологонасичених композитів. Це обумовлено збільшенням вільного об'єму полімеру за рахунок розрихлення полімеру та утворення межі полімер-наповнювач. При подальшому збільшенні вмісту наповнювача вміст води в полімері залишається сталим, що вказує на перехід системи з трикомпонентної полімер-граничний шар-наповнювач у двокомпонентний граничний шар-наповнювач [13].

Висновки

Отже, між величиною світлопропускання в ІЧ-діапазоні та часткою вільного об'єму (загальною пористістю) в полімері існує кількісний взаємозв'язок. Методи ІЧ-спектроскопії дозволяють визначати загальну пористість і вологопроникність таких полімерних матеріалів за лінійним законом $D = f(C)$. За цим принципом також можна визначити концентрацію практично будь-якого компоненту полімерної системи, якщо на ІЧ-спектрі не виявлено внеску нелінійних ефектів. У тому випадку, коли розмір пор, або інших включень, сумірний з довжиною хвилі падаючого електромагнітного випромінювання, в ІЧ-спектрах спостерігається ефект сильного розсіювання. При цьому спектр пористого матеріалу має характерний S-подібний вигляд. Нелінійні ефекти можуть проявлятися на ІЧ-спектрі полімерного матеріалу при введенні до його складу малих порцій наповнювача або пластифікатора. Спектр

ГЧ-поглинання таких систем не може бути представлений у вигляді лінійної комбінації спектрів їх компонентів у вільному вигляді, оскільки в сумарний ГЧ-спектр таких систем вносить вклад проміжний комплекс з переносом заряду, значно ускладнюючи процес дослідження диференціальним методом ГЧ-спектроскопії. В результаті проведених досліджень встановлено, що сорбційно-десорбційний гістерезис мікропористих полімерів обумовлений міжмолекулярною взаємодією між сорбованою вологою та полімером. Показано, що характер взаємодії сорбованих молекул води із полімером визначається вмістом вологи у сорбенті. На підставі ГЧ-спектрів вологонасичених ПС, ПВХ та ПММА встановлено, що сорбована полімерами вода перебуває в різних асоційованих станах. При цьому визначальний вплив на розміри асоціатів має величина пори сорбенту. Доведено, що вода, сорбована ПС, здійснює деформацію бензолного кільця мономерної ланки полімеру. Підтверджено можливість напрямленого регулювання процесу вологопоглинання мікропористими ПС, ПВХ та ПММА.

Список використаної літератури

1. *Роуланд С.* Вода в полимерах / С. Роуланд. – М.: Мир, 1984. – 555 с.
2. *Ронова И. А.* Влияние занятого и доступного объема на транспортные параметры стеклообразных полимеров / И. А. Ронина, А. Р. Хохлов, Б. В. Шукин // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2007. – Т.49. – №5. – С. 796-812.
3. *Михеев Ю. А.* О механизме абсорбции воды полимерами / Ю. А. Михеев, Г. Е. Заиков // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 1999. – Т.41. – №5. – С. 852-863.
4. *Гудь В. М.* Вплив вологовмісту на структуроутворення гетерогенних полімерних систем / В. М. Гудь, Б. С. Колупаєв, В. В. Кривцов // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2008. – №13. – С. 60-62.
5. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров./ А.А. Тагер. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
6. *Гудь В. Н.* ИК-спектроскопическое исследование воды, сорбированной аморфными полимерами / В. Н. Гудь, Б. С. Колупаев // Пластические массы. – 2011. – №3. – С. 44-47.
7. *Ямпольский Ю. П.* Химическая структура, свободный объем и предсказание мембранных свойств полимеров / Ю. П. Ямпольский, В. П. Шантарович // Высокомолекулярные соединения, Серия С. – 2001. – Т.43. – №12. – С. 2329-2349.
8. *Ide M.* Structure of Water Sorbed into Poly(MEA-co-HEMA) Films As Examined by ATR-IR Spectroscopy / M. Ide, T. Mori, K. Ichikawa, H. Kitano, M. Tanaka, A. Mochizuki, H. Oshiyama, W. Mizuno // Langmuir – 2003. – 19 (2). – Pp.429–435.
9. Инфракрасная спектроскопия полимеров / [И. Дехант, Р. Дани, В. Киммер, Р. Шмольке]. – М.:Химия, 1976. – 472 с.
10. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды / Г.В. Юхневич. – М.: Наука, 1973. – 208 с.

11. *Семенович Г.М.* Справочник по физической химии полимеров в 3-х томах. т.3. ИК и ЯМР спектроскопия полимеров / Г.М. Семенович, Т.С. Храмова – К.: Наукова думка, 1985. – 589 с.
12. *Зенин С.В.* Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды / С.В.Зенин, Б.В.Тяглов // Журнал физической химии. – 1994. – Т.68. – №4. – С. 636-641.
13. *Gud' V. N.* Investigation of the Sorptive Properties of Pigmented Polyvinyl Chloride / V. N. Gud' // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2009. – Vol. 82. – №6. – Pp. 1096–1101.

Стаття надійшла до редакції 02.07.2015
прийнята до друку 15.09.2015

STATE AND STRUCTURE OF WATER IN HETEROGENEOUS POLYMER SYSTEMS

V. Krivtsov¹, V. Gud'²

¹ *Rivne State Humanitarian University
Ostafov St., 31, 33028 Rivne, Ukraine
e-mail: valek.krivtsov@gmail.com*

² *National University of Water Management and Nature Resources Use
Soborna St., 11, 33028 Rivne, Ukraine
e-mail: vovkchik@ukr.net*

The paper presents investigation results of water vapour influence on structure and properties of hydrophobic polymers with the help of IR spectroscopy. It is shown that adsorption desorption hysteresis of microporous polymer systems is dependent on intermolecular interactions of hygroscopic water with polymer. With the help of IR spectroscopy it is proved that moisture in PMMA is in form of monomers and dimers of water and PVC and PS water vapour sorption goes along with changes in their structure.

Key words: hydrophobic polymers, water vapour, sorption, IR spectroscopy.

СОСТОЯНИЕ И СТРУКТУРА ВЛАГИ В ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

В. Кривцов¹, В. Гудь²

¹ Ровенский государственный гуманитарный университет
ул. Остафова, 31, 33028 Ровно, Украина
e-mail: valek.krivtsov@gmail.com

² Национальный университет водного хозяйства и
природопользования
ул. Соборная, 11, 33028 Ровно, Украина
e-mail: vovkchik@ukr.net

В работе представлены результаты исследования влияния водяных паров на структуру и свойства гидрофобных полимеров методами ИК-спектроскопии. Показано, что сорбционно-десорбционный гистерезис микропористых полимерных систем обусловлен межмолекулярным взаимодействием сорбированной влаги с полимером. Доказано методами ИК-спектроскопии, что влага в ПММА преобладает в виде мономеров и димеров воды, а сорбция водяных паров ПВХ и ПС сопровождается изменениями их структуры.

Ключевые слова: гидрофобные полимеры, водяной пар, сорбция, ИК-спектроскопия.