

УДК 543.422—678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЛЕНОК
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА*В. Н. Лебедева, Г. И. Дистлер, Е. И. Кортукова*

Структурные исследования, и в особенности электронномикроскопические методы, способствовали развитию новых взглядов на строение полимеров. Полимеры в блоке имеют сложную надмолекулярную структуру, состоящую из кристаллов и из менее упорядоченных «аморфных» частей, строение которых еще является в значительной степени дискуссионным. По всей вероятности, даже «аморфная» часть полимеров имеет весьма высокий порядок [1].

При исследованиях методами ИК-спектроскопии сложная надмолекулярная структура полимеров должна проявляться не только в отдельных «кристаллических» и «аморфных» полосах поглощения, но и во всем ИК-спектре [2, 3]. Изменения в положении, форме и интенсивности полос поглощения являются чувствительным индикатором изменения надмолекулярной структуры. Однако большинство полос поглощения полимеров — неразрешенные сложные полосы, связанные с существованием различных форм упорядоченности. Для разделения сложных полос поглощения полимеров весьма перспективны кинетические методы исследования [4], когда при помощи внешних воздействий (например, ориентации и термообработки при различных режимах) можно изменять характер упорядоченности.

Изучению ИК-спектров пленок поливинилового спирта (ПВС) посвящено много работ [5—11]. Особое внимание былоделено интерпретации полосы поглощения 1144 см^{-1} . Тодокоро с сотрудниками [5] показали кристаллическую природу этой полосы, интенсивность которой увеличивается с повышением степени кристалличности, определяемой независимыми методами. Кримм, Лянг и Сезерленд [6] утверждали, что полоса связана не с кристалличностью, а с образованием поперечных эфирных мостиков, образующихся между соседними цепями ПВС при нагревании. Кристалличность этой полосы позднее была подтверждена в работах [7—11].

Существенно новые данные были получены после синтеза изотактического и синдиотактического ПВС [12, 13], и установлены специфические особенности ИК-спектров стереорегулярных форм полимера по сравнению со спектром атактического ПВС [14, 15].

Цель этой работы — исследование методом ИК-спектроскопии процессов кристаллизации в пленках ПВС при термообработке и растяжении. Было изучено изменение полос поглощения в спектральной области $1300—700 \text{ см}^{-1}$, где наблюдаются наиболее характерные изменения спектров. Результаты спектральных исследований были сопоставлены с данными электронной микроскопии и электронной дифракции.

Экспериментальная часть

Исследовали пленки, приготовленные из промышенного ПВС щелочного омыления. Было произведено дополнительное омыление с целью максимального удаления ацетатных групп. Пленки, толщиной 4–5 μm , приготавливали из 1%-ного водного раствора залывкой на стекло при комнатной температуре. Более толстые пленки для растяжения готовили из 2%-ного раствора. Ориентированные пленки были получены растяжением в 3 раза при нагревании до 80° и растяжением в 2,5 раза при комнатной температуре с предварительным увлажнением, для чего пленки выдерживали 2 часа в эксикаторе в атмосфере насыщенного водяного пара. Термообработку пленок проводили в воздушном термостате при 160° в течение 1–2 час. При термообработке пленку зажимали либо между двумя пластиинками каменной соли, либо в специальных тефлоновых пильцах. Скорость понижения температуры до комнатной в случае медленного охлаждения составляла 2–3 час., и в случае быстрого — 15–20 мин.

Спектры поглощения записывали на регистрирующем двухпризменном спектрометре DS-301 при следующих условиях: спектральная ширина щели в области 1300–700 cm^{-1} , 4–2,5 cm^{-1} ; скорость сканирования 75 $\text{cm}^{-1}/\text{мин}$; время записи полной амплитуды 5 сек; масштаб регистрации спектров на бумаге 30 $\text{мм}/100 \text{cm}^{-1}$; точность записи пропускания 0,5%. Поляризационные спектры измеряли при одном положении поляризатора (из хлористого серебра) вращением образцов на 90°. Для удаления картин интерференции, которые в некоторых случаях накладываются на спектр поглощения, пленки ПВС прикрепляли к пластинкам из бромистого калия при помощи иммерсии — вазелинового масла.

Электронномикроскопические снимки и электронограммы были получены на электронном микроскопе Хитачи-11.

Экспериментальные результаты

При термообработке неориентированных пленок ПВС, которая приводит к кристаллизации [16], в спектральной области 1300–700 cm^{-1} происходят изменения во всех полосах поглощения (рис. 1, а). Особенно сильно увеличивается интенсивность полосы 1144 cm^{-1} , а также увеличивается интенсивность полос 1245, 890 и 850 cm^{-1} . Интенсивность полос 1093 и 916 cm^{-1} уменьшается. В зависимости от условий кристаллизации (быстро или медленного охлаждения после термообработки) имеют место различные изменения полос поглощения, что наиболее заметно на полосе 1093 cm^{-1} . При быстром охлаждении интенсивность в максимуме этой полосы сохраняется, только несколько сужается ее контур. При медленном охлаждении интенсивность полосы в максимуме уменьшается с одновременным сужением контура (рис. 1, б). В результате термообработки максимум поглощения этой полосы сдвигается в сторону высоких частот от 1093 до 1097 cm^{-1} и, кроме того, на краю полосы, соответствующем высоким частотам, исчезает перегиб в области 1124 cm^{-1} . Интенсивность полосы 916 cm^{-1} при обоих режимах термообработки уменьшается, а полосы 850 cm^{-1} увеличивается, причем контур последней полосы становится более резким.

Растяжение при нагревании пленок ПВС само по себе уже приводит к кристаллизации полимера и обусловливает сильный дихроизм всех полос поглощения (рис. 2, а). Дальнейшая термообработка (при медленном охлаждении) существенно изменяет характер дихроизма всех полос. Наблюдается сильное увеличение интенсивности полосы 1144 cm^{-1} при полной ее поляризации. Интенсивность поглощения обоих поляризованных лучей в полосе 1093 cm^{-1} уменьшается. Одновременно происходит сдвиг положения максимумов в перпендикулярной компоненте * от 1093 до 1097 cm^{-1} , а в параллельной — от 1093 до 1083 cm^{-1} (в некоторых случаях этот сдвиг может достигать 15 cm^{-1}). Изменяется контур полосы 1093 cm^{-1} в параллельной компоненте, при этом выявляется перегиб при 1124 cm^{-1} , почти не заметный до термообработки. Наблюдается увеличение дихроизма полос поглощения 1245, 916 и 850 cm^{-1} . Появляется слабая полоса 890 cm^{-1} . Наиболее четко увеличение интенсивности полосы 1144 cm^{-1} с одновременным

* Перпендикулярная компонента — поляризационная кривая поглощения, полученная при колебании электрического вектора, перпендикулярном оси растяжения.

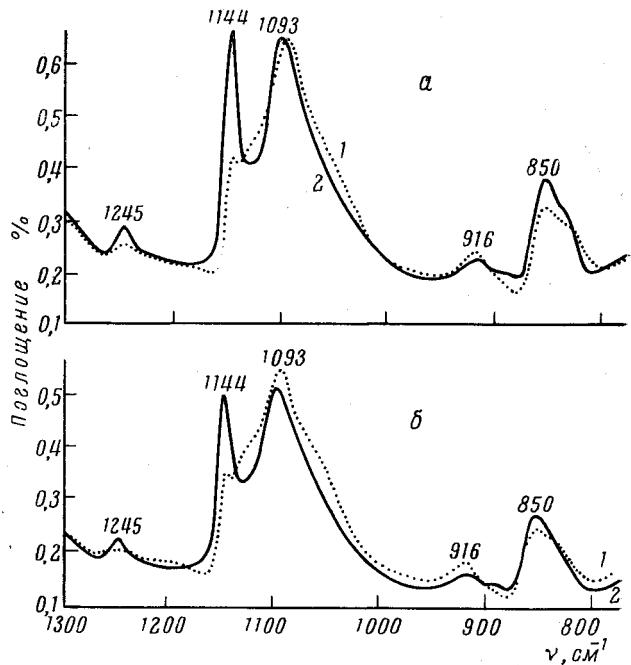


Рис. 1. ИК-спектры нерастянутой пленки ПВС до (1) и после термообработки (2) при 160° в течение часа при быстром (а) и медленном (б) охлаждении

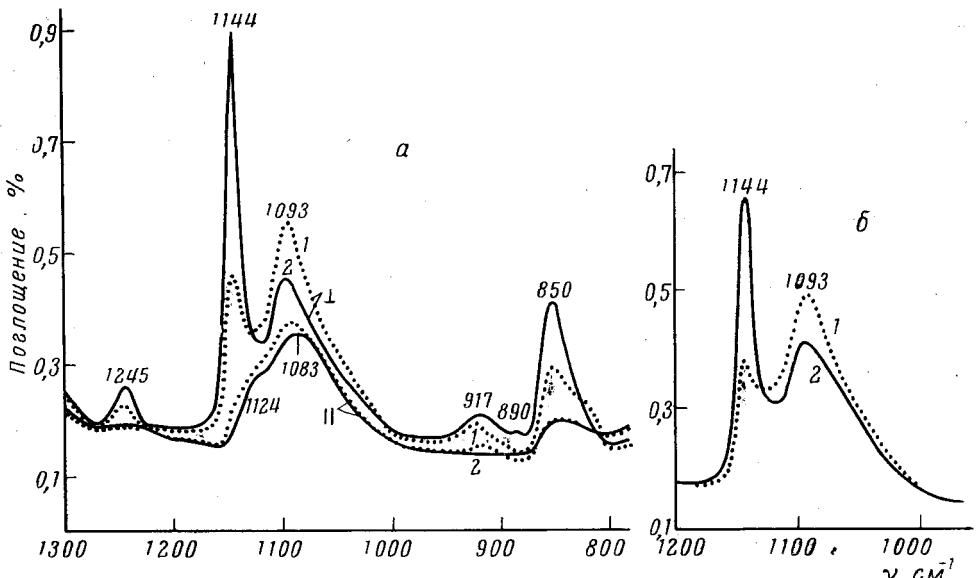


Рис. 2. Поляризованный ИК-спектр пленки ПВС, растянутой при нагревании (а), и область спектра (б) при пересчете интенсивности поглощения (см. текст):
1 — до термообработки; 2 — после термообработки при 160° в течение 1 часа при медленном охлаждении

резким уменьшением интенсивности полосы 1093 см^{-1} , происходящим при термообработке, заметно в растянутых пленках при пересчете общей интенсивности по формуле:

$$D = D_{\parallel} + 2D_{\perp}/3 \quad [17]$$

На рис. 3 приведены поляризованные ИК-спектры пленки ПВС, растянутой во влажном состоянии, которую затем подвергали термообработке с

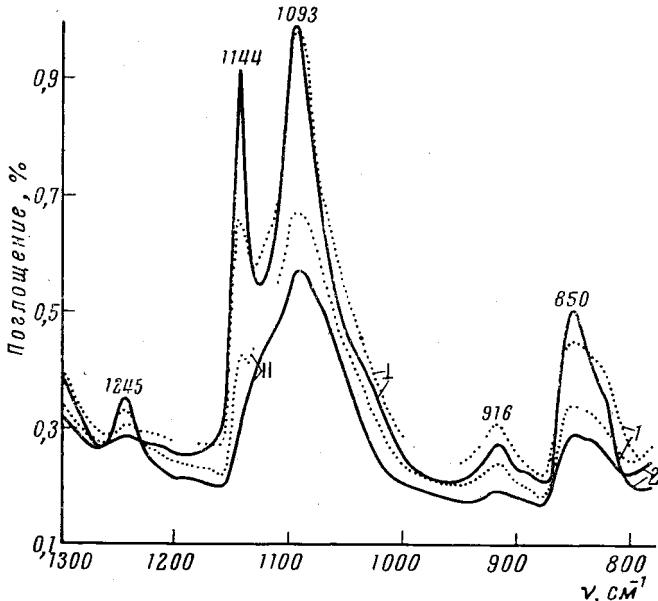


Рис. 3. ИК-спектры пленки ПВС, растянутой при увлажнении:

1 — до термообработки; 2 — после термообработки (1 час, 160°C) при быстром охлаждении

последующим быстрым охлаждением. Эти кривые характеризуются отсутствием изменения перпендикулярной компоненты полосы 1093 см^{-1} , а также изменением контура полосы 850 см^{-1} .

Обсуждение результатов

Отнесение ряда полос поглощения ПВС к определенным колебаниям молекулярных групп еще во многом спорно [10, 11]. Более уверенным является отождествление некоторых частот с определенными видами стереорегулярности [12—15]. Цепные молекулы могут содержать микроучастки с различной пространственной регулярностью — стереоблоки [18, 19]. Микроучастки, состоящие из небольшого числа звеньев одного вида тактичности, образуют определенные формы упорядоченности и кристалличности, что и обнаруживается методами инфракрасной спектроскопии [20—22].

В таблице систематизированы особенности поглощения различных стереоизомеров ПВС, а также установленные в данной работе изменения полос поглощения при кристаллизации.

Полоса 1144 см^{-1} связана с кристаллизацией цепных молекул ПВС синдио- и атактического строения [12, 14]. В изотактическом полимере, хотя он также может кристаллизоваться [13], эта полоса выражена слабо и ее интенсивность не увеличивается при термообработке. Сильное увеличение интенсивности полосы 1144 см^{-1} при термообработке как изотропных, так и ориентированных пленок технического ПВС свидетельствует о

Изменение полос поглощения поливинилового спирта при кристаллизации

Частоты полос поглощения см^{-1}	Наличие поглощения у различных стереоизомеров ПВС [12—15]	Изменения в интенсивности полос поглощения при кристаллизации
1245	Изо-, синдио- и атактический	Увеличение
1144	Синдио- и атактический	Сильное увеличение
1124	Изотактический	Уменьшение
перегиб		
1093	Изо-, синдио- и атактический	Уменьшение, смещение частоты
1085	—	Уменьшение (появляется в луче)
1040	Синдио- и атактический	Уменьшение
916	Синдио- и атактический	Тс же
890	—	Увеличение
850	Широкая в синдио- и атактическом полимере, узкая в изотактическом	Увеличение, сужение контура полосы
825	Синдио- и атактический	Уменьшение

том, что процесс кристаллизации в этих пленках протекает за счет синдио- и атактических микроучастков цепей. Аморфная часть пленки после кристаллизации, по-видимому, состоит преимущественно из изотактических микроучастков цепей, т. е. кристаллическая и аморфная части отличаются друг от друга не только характером упорядоченности, но также и некоторой преимущественной стереорегулярностью. Различие в стереорегулярности аморфных и кристаллических частей особенно резко выражено в тех случаях, когда способностью кристаллизоваться обладает только один из стереоизомеров, как это имеет место, например, для полипропилена и полистирола.

По данным работ [12—15] полоса 916 см^{-1} отсутствует в изотактическом ПВС. Поскольку интенсивность полосы 916 см^{-1} уменьшается при кристаллизации (это наиболее четко выражено у изотронных пленок), естественно связать эту полосу с аморфной частью, состоящей из синдио- и атактических микроучастков цепей.

Увеличение интенсивности и сужение контура полосы 850 см^{-1} (рис. 3) можно объяснить уменьшением интенсивности ее низкочастотного крыла, где имеется полоса 825 см^{-1} , которая по расчетам [14] отвечает участкам цепей с синдиотактической структурой. Уменьшение интенсивности полосы 825 см^{-1} при кристаллизации может служить доказательством ее аморфной природы. В изотактических образцах ПВС имеется узкая и резкая полоса 850 см^{-1} . В результате кристаллизации исследованных образцов контур полосы 850 см^{-1} приближается по форме к контуру полосы изотактического ПВС, что может свидетельствовать о сравнительно большом количестве изотактических микроучастков цепей в этих образцах.

Наиболее сложно для интерпретации уменьшение интенсивности полосы 1093 см^{-1} при одновременном резко выраженном увеличении интенсивности полосы 1144 см^{-1} (случай медленного охлаждения образцов после термообработки, см. рис. 1, б и 2, б). Полоса 1093 см^{-1} является сложной и состоит из полос: 1124, 1093, 1085 и 1040 см^{-1} . Уменьшение интенсивности ее низкочастотной части (рис. 1, б) можно связать с уменьшением интенсивности составной полосы 1040 см^{-1} , которая характерна только для синдио- и атактического ПВС [14]. Поскольку уменьшение интенсивности полосы 1040 см^{-1} идет параллельно с уменьшением интенсивности полос 916 и 825 см^{-1} , это позволяет считать полосу 1040 см^{-1} также чувствительной к содержанию аморфной части.

Таким образом, при кристаллизации пленок ПВС спирта сложным образом меняются все полосы поглощения, и поэтому ни одну из этих полос нельзя принимать в качестве неизмененного репера при изучении процессов кристаллизации, как это иногда делалось некоторыми авторами.

Из сравнения изменений, происходящих в ИК-спектрах при термообработке, видно, что характер кристаллизации пленок ПВС меняется в зави-

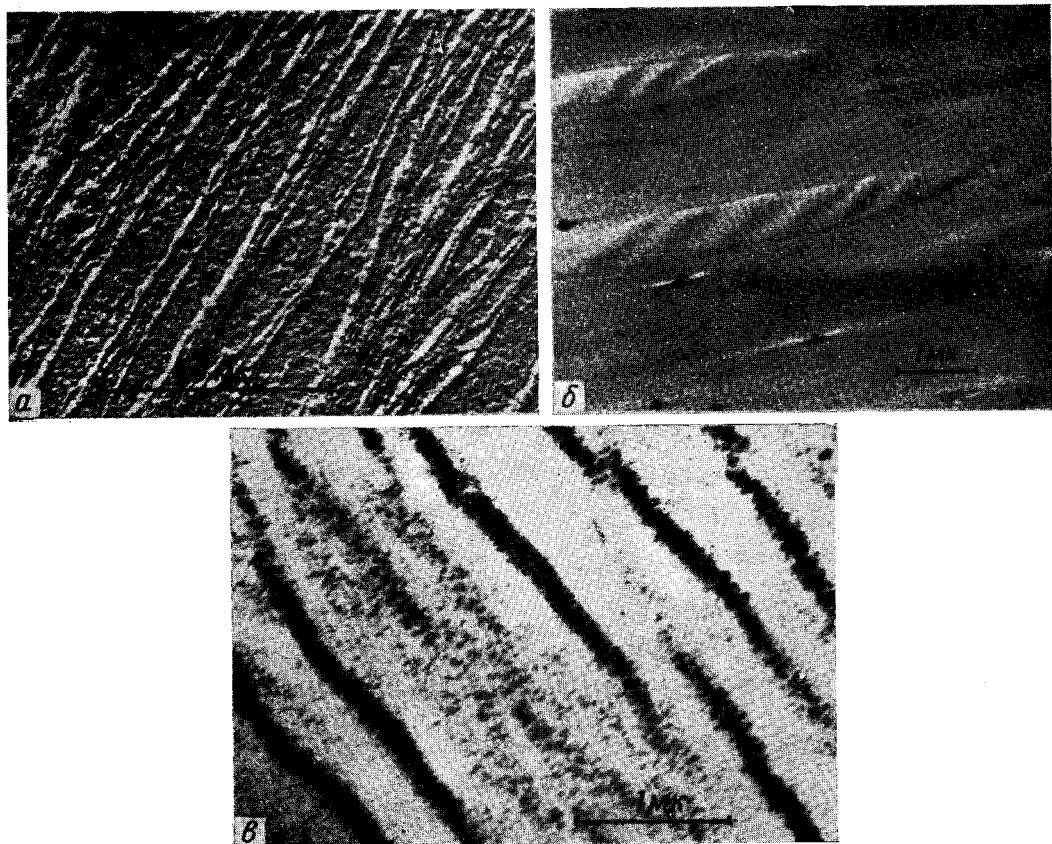


Рис. 4. Электронномикроскопические фотографии ПВС:

a — фибриллы ПВС, образовавшиеся в растворе; *б, в* — спиралевидные образования в растянутых пленках поливинилового спирта; *д* — реплика с травленой поверхности пленки; *е* — йодированная пленка при исследовании на просвет

сности от характера растяжения, нагрева и режима охлаждения. Кристаллизация носит сложный характер и определяется как предысторией образцов, так и условиями кристаллизации.

Строение пленок ПВС и процессы кристаллизации можно представить себе следующим образом. В пленках имеются микроучастки цепей различной стереорегулярности, которые образуют разные формы упорядоченности. Кристаллическая часть пленок состоит из кристаллов, построенных из синдио- и атактических микроучастков цепей. По данным работы [13], изотактический ПВС характеризуется слабой кристалличностью и не образует устойчивых кристаллов. Кроме того, отсутствуют данные о совпадении кристаллических структур изотактического и атактического ПВС. Поскольку изотактические микроучастки ПВС расположены среди хорошо кристаллизующихся синдио- и атактических микроучастков цепей и «замкнуты на себя» внутримолекулярными водородными связями, они образуют преимущественно аморфную часть полимера. Эти изотактические микроучастки могут существовать в значительной степени независимо от остальной конденсированной фазы, обусловливая экспериментально наблюдаемое «газовое рассеяние» на рентгенограммах [23].

Электронномикроскопическое исследование ориентированных пленок ПВС позволило непосредственно установить их сложное гетерогенное строение. В пленках имеются образования фибрillярного типа, возникающие еще в растворе и состоящие из периодически расположенных участков различной степени упорядоченности [24]. Эти фибрillы упаковываются определенным образом при формировании пленки (рис. 4, а) и представляют собой элементы надмолекулярной структуры, в значительной степени независимые от основной массы пленок. Кроме того, в пленках образуются спиралевидные микрообразования, наблюдаемые как на травленой поверхности образцов (рис. 4, б), так и при исследовании на просвет йодированных пленок поливинилового спирта (рис. 4, в).

Электронографические исследования ориентированных пленок ПВС подтвердили высокую степень кристалличности этих пленок. Были получены электронограммы (рис. 5), содержащие большое количество рефлексов, в том числе семь экваториальных, отражающих межмолекулярную упорядоченность. Наблюдаемые рефлексы соответствуют структуре ПВС, предложенной Банном [25]. Определить, однако, какая морфологическая структура является кристаллической, в настоящее время не представляется возможным. Совершенно очевидно, что в пленках имеется в значительном количестве аморфная часть, и именно она претерпевает изменения при растяжении и термообработке пленок. Как было показано, это регистрируется изменением «аморфных» полос поглощения в инфракрасном спектре.

Авторы благодарят Ю. М. Герасимова, А. В. Котова и П. С. Сотникова за помощь в проведении работы.

Выводы

1. Методами ИК-спектроскопии показано, что при кристаллизации пленок поливинилового спирта (ПВС) имеет место изменение всех полос поглощения в спектральной области $1300-700 \text{ см}^{-1}$.

2. Подтверждено, что полоса 1144 см^{-1} «кристаллочувствительна», установлено, что полосы 1040 , 916 и 825 см^{-1} «аморфочувствительны» и связаны с синдио- и атактическими участками цепей.

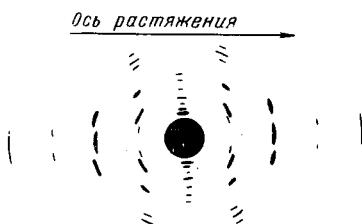


Рис. 5. Схема электронограммы от растянутой пленки ПВС

3. Показано, что пленки ПВС имеют сложную микрогетерогенную структуру. Кристаллическая часть пленок построена из микроучастков синдио- и атактического строения; аморфная часть в закристаллизованных пленках состоит, по всей вероятности, преимущественно из микроучастков изотактического строения.

Институт кристаллографии
АН СССР

Поступила в редакцию
28 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ка́ргин, А. И. Кита́йгородский, Г. Л. Слони́мский, Коллоидн. ж., 19, 1, 1957; В. А. Ка́ргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестне́ва, Докл. АН СССР, 144, 1089, 1962.
2. S. Krimm, J. Polymer Sci., C7, 3, 1964.
3. G. Zerbi, F. Ciampelli, V. Zamboni, J. Polymer Sci., C7, 144, 1964.
4. Г. И. Ди́стлер, П. С. Со́тников, Е. И. Ко́ртукова, Докл. АН СССР, 156, 652, 1964.
5. H. Todokoro, S. Seki, T. Nitta, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 559, 1955.
6. S. Krimm, C. Liang, G. Sutherland, J. Polymer Sci., 22, 227, 1956.
7. H. Todokoro, S. Seki, I. Nitta, J. Polymer Sci., 28, 244, 1958.
8. H. Todokoro, H. Nagai, S. Seki, I. Nitta, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1504, 1961.
9. H. C. Haas, J. Polymer Sci., 26, 391, 1957.
10. C. Y. Liang, F. G. Pearson, J. Polymer Sci., 35, 303, 1959.
11. S. Krimm, Fortschr. Hochpol. Forsch., 2, 51, 1960.
12. Т. Мурахаси, Х. Юки, Х. Тодокоро, Т. Эдзо, Химия и технол. полимеров, 1963, № 1, 32.
13. Р. Фудзи, Т. Матодзуки, С. Имото, Д. Укида, Химия и технол. полимеров, 1963, № 1, 78.
14. T. Shimanouchi, J. Polymer Sci., C7, 85, 1964.
15. K. Fujii, I. Ukiida, Makromolek. Chem., 65, 74, 1963.
16. М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Физика твердого тела, 6, 1333, 1964.
17. В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Б. З. Волчек, Ж. техн. физики, 25, 2486, 1955.
18. Д. Натта, Химия и технол. полимеров, 1957, № 1, 20.
19. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
20. Б. З. Волчек, Ж. Н. Роберман, Высокомолек. соед., 2, 1157, 1960.
21. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Докл. АН СССР, 148, 624, 1963.
22. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технол. полимеров, изд-во «Химия», 1965, стр. 393.
23. А. И. Кита́йгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехтеоргиздат, 1952, стр. 250.
24. Г. И. Ди́стлер, В. Н. Ле́бедева, Ю. М. Ге́расимов, Докл. АН СССР, 170, 880, 1966.
25. C. W. Bunn, Nature, 161, 929, 1948.

STUDY OF CRYSTALLIZATION OF FILMS OF POLYVINYLALCOHOL

V. N. Lebedeva, G. I. Distler, E. I. Kortukova

Summary

Crystallization of polyvinylalcohol films at thermal treatment and drawing has been studied by means of IR-spectroscopy. Change of all bands at 1300—700 cm^{-1} has been considered in terms of presence of microregions of chains with different stereoregularity in the polymer.