

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ И ПЛЕНКАХ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

**E. Н. Губенкова, Л. Н. Верхотина, Г. Ф. Микульский,
C. A. Гликман**

Растворы поливинилового спирта (ПВС) являются неоднородными, неустойчивыми системами, содержащими надмолекулярные частицы, что обнаруживается при изучении их физико-химических свойств [1—6].

Цель этой работы — изучение влияния молекулярного веса фракций ПВС на процессы гелеобразования в растворах методом дилатометрии. Для характеристики процессов структурообразования в пленках были использованы методы двойного лучепреломления и ИК-спектроскопии.

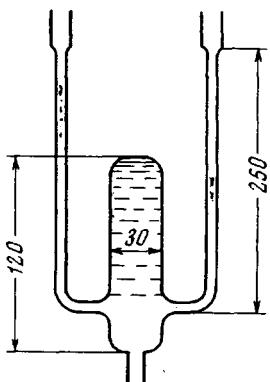


Рис. 1

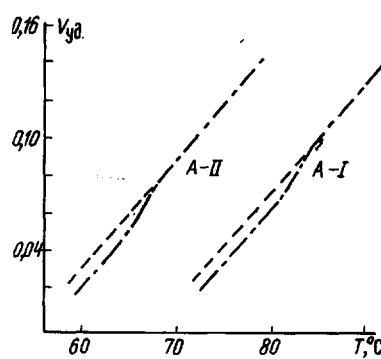


Рис. 2

Рис. 1. Схема дилатометра

Рис. 2. Зависимость удельного объема V_{ud} 10%-ных водно-глицериновых растворов фракций ПВС А-І и А-ІІ от температуры

Применили двухкапиллярные дилатометры емкостью 50—70 см³ с радиусом капилляров 0,03—0,04 см, снабженные отростком для заполнения, который перед началом опыта запаивали (рис. 1). Объем в зависимости от температуры измеряли при помощи ртути, заполнившей основание дилатометра и капилляры. При расчетах кривых объем — температура вводили поправку на тепловое расширение ртути.

Для исследования были взяты фракции ПВС, сильно отличающиеся по молекулярному весу А-І и А-ІІ ($[\eta] = 0,84$ и $[\eta] = 0,37$ соответственно), но близкие по содержанию остаточных ацетатных групп (~1,2%).

Перед началом опыта дилатометры с 10%-ными водно-глицериновыми (2 : 3 по объему) растворами ПВС прогревали при температуре растворения 90—100° в течение 2—3 час., после чего термостатировали при последовательно понижающихся температурах до установления равновесного объема системы, на что требовалось от 24 до 100 час. Результаты представлены на рис. 2 и 3.

Из рис. 2 видно, что раствор высокомолекулярной фракции А-І имеет более высокую температуру гелеобразования (84°), чем низкомолекулярной А-ІІ (68°). Приведенные результаты подтверждают высказанные ранее предположения относительно природы процесса гелеобразования [7].

Особенно интересны кинетические кривые, снятые для тех же систем (рис. 3), характеризующие понижение уровня измерительной жидкости в капиллярах дилатометра во времени. Изотермы при температурах

гелеобразования 68 и 84° (для образцов А-II и А-I соответственно) лежат ниже изотерм, полученных для тех же образцов при других температурах. Кроме того, кривые при температурах гелеобразования проходят через участки «вторичного сжатия», начало которых отмечено точками *a*, после

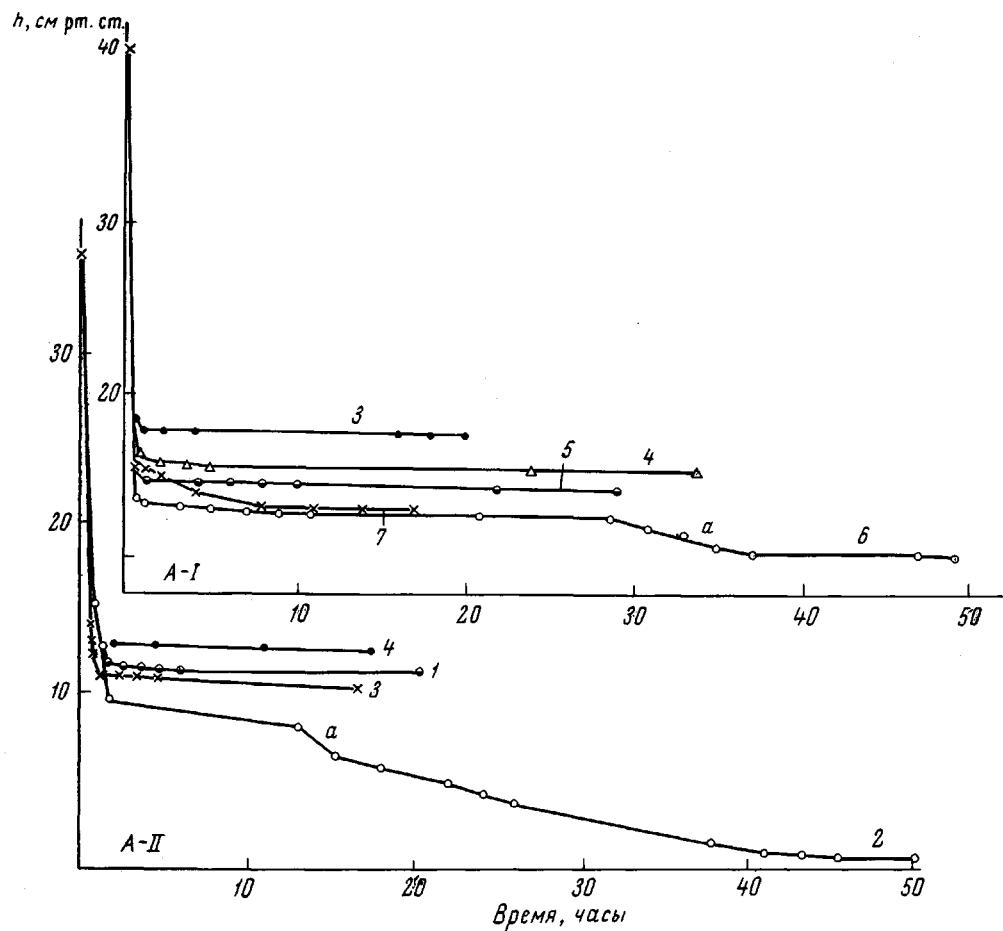


Рис. 3. Изменение объема систем ПВС — (вода — глицерин) (А-I) и (А-II) в зависимости от времени при температурах:

1 — 64, 2 — 68, 3 — 72, 4 — 76, 5 — 80, 6 — 84, 7 — 88°

чего длительное термостатирование не дает значительных изменений объема.

Существенное различие наблюдается в форме кинетических кривых водно-глицериновых растворов высоко- и низкомолекулярной фракций. Если у растворов низкомолекулярной фракции (А-II) при температуре гелеобразования вторичное, дополнительное сжатие происходит через 12—13 час., то у растворов высокомолекулярной фракции (А-I) подобное явление наблюдается только через 29—30 час. после начала опыта.

Можно предположить, что описанный выше сложный ход кинетических кривых характеризует начало процессов частичной кристаллизации. Вследствие меньшей подвижности макромолекул с большим молекулярным весом ориентация и кристаллизация затруднены и начинаются значительно позже, чем в растворах низкомолекулярной фракции.

Поэтому в другой серии опытов, где водно-глицериновые растворы исследуемых трех фракций (Б-I, $[\eta] = 1,03$, ацетатных групп 2,0%; Б-II, $[\eta] = 0,69$, ацетатных групп 2,4%; Б-III, $[\eta] = 0,36$, ацетатных

групп 1,80%) выдерживали при каждой температуре в течение только двух час., дилатометрические исследования (в таких неравновесных условиях) обнаружили обратную зависимость температуры гелеобразования от молекулярного веса (рис. 4). Растворы низкомолекулярной фракции имели более высокую температуру гелеобразования (60°) и больший объемный

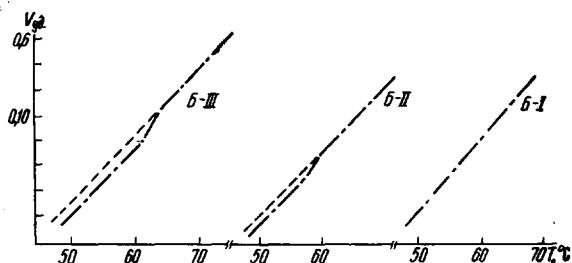


Рис. 4. Зависимость удельного объема систем (V_{uk}) ПВС — (вода — глицерин) фракций Б-I, Б-II, Б-III от температуры

эффект, тогда как высокомолекулярная фракция при данных условиях эксперимента не показывала значительных изменений объема при температуре гелеобразования 50° .

Особенности молекулярной структуры фракций ПВС исследовали методом ИК-спектроскопии. Установлено, что пленки образцов Б-I и Б-III имели приблизительно одинаковую кристалличность, возникшую уже в процессе пленкообразования при комнатной температуре. Однако эти образцы заметно отличаются по степени регулярности, измеренной по методу Фуджи [8], где предлагается мерой синдиотактичности считать величину отношения $D_{916\text{см}^{-1}}/D_{850\text{см}^{-1}}$: чем больше это отношение, тем более регулярную синдиотактическую структуру имеет образец. Оно оказалось равным 0,37 для высокомолекулярной фракции Б-I и 0,30 для фракции Б-III.

Двойное лучепреломление изучали на установке, описанной ранее [9]. Толщина компенсатора $\delta = 0,07 \lambda$, где λ — длина волны монохроматического света, равная 546 мк. Исследовали пленки толщиной 30—40 мк, полученные испарением с поверхности стекла 4%-ных водных растворов ПВС на воздухе при 20 — 25° . Пленки сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Свободно висящие в недеформированном состоянии пленки при комнатной температуре не обнаруживали анизотропии в плоскости пленки. Образцы из фракций Б-I и Б-III прогревали в интервале от 20 до 230° в течение 2 час. при каждой температуре. Измеряли угол поворота компенсатора $\Delta\phi$, пропорциональный величине возникающего двойного лучепреломления в зависимости от температуры.

Из рис. 5 видно, что зависимость двойного лучепреломления прогретых пленок от молекулярного веса подобна отмеченной выше зависимости температуры гелеобразования от молекулярного веса (неравновесные процессы для образцов серии Б).

Небольшое по величине положительное двойное лучепреломление у низкомолекулярной фракции (Б-III) возникает уже при 110° и достигает максимума при 210° . Высокомолекулярная фракция Б-I обнаруживает

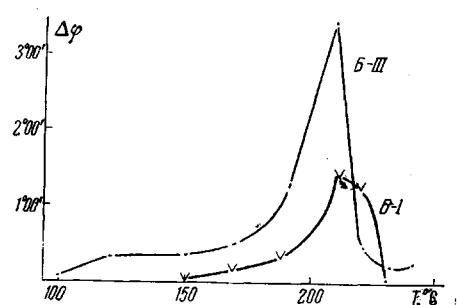


Рис. 5. Зависимость двойного лучепреломления ($\Delta\phi$) фракций Б-I и Б-III от температуры

ли на установке, описанной ранее [9]. Толщина компенсатора $\delta = 0,07 \lambda$, где λ — длина волны монохроматического света, равная 546 мк. Исследовали пленки толщиной 30—40 мк, полученные испарением с поверхности стекла 4%-ных водных растворов ПВС на воздухе при 20 — 25° . Пленки сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Свободно висящие в недеформированном состоянии пленки при комнатной температуре не обнаруживали анизотропии в плоскости пленки. Образцы из фракций Б-I и Б-III прогревали в интервале от 20 до 230° в течение 2 час. при каждой температуре. Измеряли угол поворота компенсатора $\Delta\phi$, пропорциональный величине возникающего двойного лучепреломления в зависимости от температуры.

Из рис. 5 видно, что зависимость двойного лучепреломления прогретых пленок от молекулярного веса подобна отмеченной выше зависимости температуры гелеобразования от молекулярного веса (неравновесные процессы для образцов серии Б).

Небольшое по величине положительное двойное лучепреломление у низкомолекулярной фракции (Б-III) возникает уже при 110° и достигает максимума при 210° . Высокомолекулярная фракция Б-I обнаруживает

двойное лучепреломление только после прогрева в течение 2 час. при 150°, а величина максимального двойного лучепреломления меньше, чем при том же времени прогрева низкомолекулярной фракции.

По данным [10] для изотактического кристаллизующегося полистирола двойное лучепреломление, возникающее при прогреве пленок в не деформированном состоянии, связывается с появлением начальной фазы кристаллизации. Кристалличность ПВС при прогреве подтверждается в работе [11] рядом физических методов.

Возникновение в данном случае при прогреве пленок ПВС двойного лучепреломления, очевидно, объясняется кристалличностью данного полимера. Отмеченная выше зависимость способности к кристаллизации от молекулярного веса может быть вызвана различной подвижностью макромолекул разного молекулярного веса и их кристаллитов, присутствующих в пленках уже в процессе пленкообразования.

Этим же различием подвижности и способности к кристаллизации разных фракций ПВС может быть объяснена аномальная зависимость температуры гелеобразования от молекулярного веса во второй серии дилатометрических исследований.

Выводы

1. Исследованные растворы фракций ПВС образуют гели при разных температурах, зависящих от молекулярного веса фракций. В равновесных условиях высокомолекулярные фракции имеют более высокую температуру гелеобразования.

2. Методом инфракрасной спектроскопии установлено, что исследованные образцы ПВС являются кристаллическими.

3. Двойное лучепреломление в указанных условиях термообработки подтверждает различную способность к кристаллизации ПВС в зависимости от молекулярного веса.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
4 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд-во АН СССР, т. I, II, 1960.
2. W. Priest, J. Polymer Sci., 6, 699, 1951.
3. M. Matsumoto, J. Ohnagai, J. Polymer Sci., 26, 389, 1957.
4. Т. С. Дмитриева, Е. П. Корчагина, С. А. Гликман, Химич. волокна, 1965, № 2, 18.
5. T. Matsuo, H. Nagaki, Makromolek. Chem., 53, 130, 1962.
6. S. Peter, W. Noetzel, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 183, 2, 1962.
7. S. Glikman, L. Roth, L. Khomutov, E. Gubenkova, J. Feigelson, J. Polymer Sci., B4, 1966.
8. K. Fujii, J. Uchida, Makromolek. Chem., 65, 74, 1963.
9. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физ., 28, 97, 1956.
10. О. В. Каллистов, Е. В. Корнеева, Высокомолек. соед., 2, 1056, 1960.
11. М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Физика твердого тела, 6, 5, 1964.