

УДК 541.64:678.744

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СТУДНЕОБРАЗОВАНИЯ  
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

*Л. С. Гембцицкий, Е. Н. Губенкова, Л. Н. Верхотина,  
В. В. Сперанский*

Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию особенностей систем поливиниловый спирт (ПВС) — растворитель [1—5], вопросы, связанные со структурой растворов, а также студней и пленок, полученных из них, представляются нам недостаточно выясненными. В первую очередь это касается разбавленных растворов, которые мы изучали для характеристики предыстории процесса студнеобразования.

Несомненный интерес представляет также изучение условий, вызывающих структурные изменения, в результате которых возникает сетка студня. В нашей работе мы попытались рассмотреть характер структурных переходов в растворах, студиях и пленках ПВС под влиянием некоторых физико-химических факторов (температуры, растворителя, концентрации).

Особый интерес представляло установление роли межмолекулярных и внутримолекулярных связей в процессах структурообразования в изучаемой системе.

**Объекты и методы исследования**

Объектами исследования были образцы ПВС отечественного производства, характеристика которых приведена в табл. 1.

Таблица 1  
Характеристика образцов ПВС

Образец	$[\eta]_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ}$	$\bar{M}^+ \eta$	Содержание остаточных ацетатных групп, вес. %
Исходный А	0,62	38900	1,30
Фракция Б	0,65	41780	0,93
Фракция В	0,37	10000	1,18

\* Молекулярные веса рассчитаны по формуле Флори [18].

В работе применены оптические методы исследования: измерение мутности растворов с помощью ФЭК-56, двойное лучепреломление (ДЛП) (прибор описан ранее [6]) и рентгеноструктурный анализ (установка УРС-50-ИМ). Процесс студнеобразования изучали методом объемной дилатометрии, а также определением температур плавления и студнеобразования на вискозиметре Геппнера. И, наконец, было изучено термомеханическое поведение пленок ПВС.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение**

**Растворы и студни.** Студни ПВС в наших исследованиях получали из раствора с различным соотношением растворителя (вода) и осадителя (спирты). Водно-глицериновые, водно-этиленгликоловые и водно-

диэтиленгликолевые растворы ПВС готовили при нагревании ( $98-100^\circ$ ) в течение 4–5 час. в колбах с обратным холодильником, при энергичном перемешивании.

При этом было замечено, что при выдерживании при постоянной температуре ( $20^\circ$ ) растворы мутнели, т. е. системы не являлись гомогенными, возможно из-за наличия некоторой доли структурных образований.

Для характеристики величины структурных образований был использован метод спектра мутности [7]. Средневесовые размеры  $\bar{r}_w$  надмолекулярных частиц определяли в 1%-ных растворах ПВС фракции Б при соотношении растворитель — осадитель (7 : 3)\*.

Результаты опытов даны на рис. 1. Начальные размеры частиц находятся в пределах 0,6–0,8 мк, причем наименьшими они оказались в системе ПВС — вода — этиленгликоль. Следовательно, даже разбавленные растворы с содержанием некоторой доли осадителя не являются гомогенными.

Возрастание мутности в растворах с добавкой глицерина связано с увеличением  $\bar{r}_w$  при старении и свидетельствует об интенсивной агрегации макромолекул ПВС в присутствии этого осадителя. Такого рода структурные образования могут рассматриваться как матрица пространственной сетки студня. Более концентрированные (10%) растворы ПВС в тех же средах при охлаждении дают студни, а сам переход в студнеобразное состояние сопровождается объемным эффектом.

Наблюдение за изменением объема с температурой производилось в дилатометрах конструкции [8]. На рис. 2 даны дилатограммы для систем этого полимера.

Рис. 1. Изменение размеров надмолекулярных частиц при старении 1%-ных растворов ПВС фракции Б  
Растворитель: 1 — вода — глицерин; 2 — вода — диэтиленгликоль; 3 — вода — этиленгликоль

Значительное уменьшение объема системы (скачкообразное сжатие) нельзя объяснить только выделением аморфного каркаса сетки студня, это, очевидно, связано также и с процессами упорядочения некоторой доли макромолекул полимера. Обращает на себя внимание тот факт, что объемные эффекты более значительны в водно-глицериновых средах, чем в водных средах с добавкой этиленгликоля. Уместно отметить также, что высота интерференционного максимума на дифрактограммах студней в присутствии глицерина выше, чем в водно-этанолевых средах (рис. 3). На дифрактограммах (рис. 4, а, б) студней ПВС различного состава имеется четкий максимум при  $2\theta \sim 20^\circ$ , т. е. в той же области, что и для исходного полимера (образец А, рис. 4, в).

Следует отметить увеличение числа отражающих плоскостей с увеличением концентрации полимера в студне — высота максимумов на дифрактограммах растет. Рентгенограммы 10- и 15%-ных студней ПВС, полученных из водных растворов, содержащих 30 об. % диэтиленгликоля (рис. 5), имеют сходство с рентгенограммами исходного сухого полимера (пленки) (рис. 6).

Однаковое положение максимума на дифрактограммах и наличие одного и того же рефлекса свидетельствует о том, что и в сухом полимере (порошок, пленка) и в студне природа отражающих плоскостей одинакова. Межплоскостное расстояние в обоих случаях равно 4,37 Å.

Исследование концентрационных зависимостей температур плавления ( $T_{пл}$ ) и температур студнеобразования ( $T_{студ}$ ) тех же образцов студней (вода — диэтиленгликоль) подтверждает факт образования узлов сетки, содержащих несколько межмолекулярных связей, т. е. имеет место макроупорядочение в процессе студнеобразования.

\* Соотношение растворителя и осадителя (в объемных процентах) варьировали в зависимости от цели эксперимента.

При определении  $T_{пл}$  и  $T_{студ}$  в наших опытах мы применили метод падающего шарика [9, 10]. Для измерения вязкости растворов ПВС использовали вискозиметр Гепплера.

Методика определения  $T_{пл}$  заключалась в следующем: горячий раствор ПВС определенной концентрации заливали в вискозиметр Гепплера и термостатировали при данной температуре в течение 72 час. Величина  $T_{пл}$  была найдена из графической зависимости скорости полного плавления студня от температуры. При этом скорость плавления была выражена в условных единицах  $v = 10/t$ , где  $t$  — время в минутах, необходимое для полного плавления, характеризуемого достижением минимального значения вязкости. Графическая зависимость  $v = f(T)$  имеет прямолинейный характер. Точку пересечения прямой с осью абсцисс принимали за предельную температуру плавления, которая необходима для разрушения всех межмолекулярных связей сетки студня.

Метод падающего шарика был применен и для определения  $T_{студ}$ . При этом, за  $T_{студ}$  принимали температуру, выше которой в течение 3 час. не происходило самопроизвольного повышения вязкости системы.

Следует отметить большую разницу  $\Delta T$  между величинами  $T_{пл}$  и  $T_{студ}$ . Указанная разница связана с релаксационным характером процесса формирования сетки студня. Изучение температур плавления и студнеобразования дает возможность оценить характер межмолекулярного взаимодействия по величине теплоты плавления и студнеобразования, т. е. по величине энергии связей узла сетки студня ( $\Delta H$ ). Для этого мы применили уравнение Ферри [11]. Поскольку разница между величинами  $T_{пл}$  и  $T_{студ}$  для одной и той же системы значительна, то, очевидно, и значения энергии связи должны быть неравнозначны. На это указывает и Ферри [11, 12], который считает, что величина  $\Delta H$ , определенная по  $T_{пл}$ , является неоднозначной, изменяющейся от условий образования и хранения студней (температуры, времени хранения), т. е. она

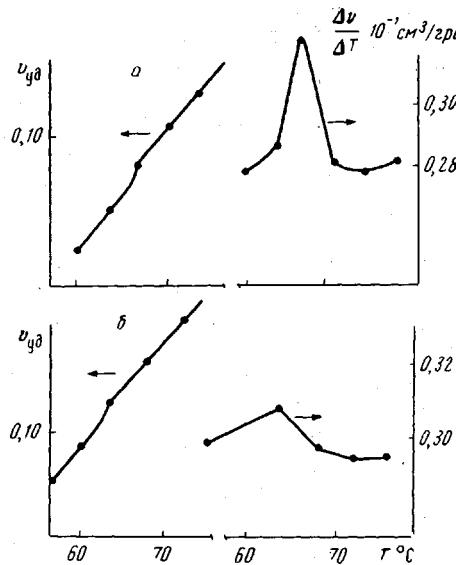


Рис. 2. Изменение объема системы (образец В) с температурой:  
а — 10% ПВС — вода — глицерин; б — 10% ПВС — вода — этиленгликоль

Таблица 2

Термическая характеристика студней ПВС в водно-диэтиленгликоловой среде (7 : 3). Образец А.\*

Концентрация ПВС, %	$T_{студ}$ , °C	$T_{пл}$ , °C для студней, созревавших при 25°	$\Delta T$	Концентрация ПВС, %	$T_{студ}$ , °C	$T_{пл}$ , °C для студней, созревавших при 25°	$\Delta T$
7,5	—	63,5	—	15,0	40,5	74,0	33,5
10,0	30,0	67,5	37,5	17,5	45,0	77,0	32,0
12,5	35,5	70,0	34,5	20,0	50,5	81,0	30,5

\*  $\Delta H$ , ккал/моль по  $T_{студ} = -5,72$ ,  $T_{пл} = 18,3^{\circ}$ .

зависит от вторичных процессов, протекающих в студне при его созревании: роста числа узлов и их величины. Прямолинейный характер концентрационной зависимости от  $1/T_{пл}$  и  $1/T_{студ}$  дает возможность использовать уравнение Ферри  $\lg c = -\Delta H / RT + \text{const}$  для определения энергии связи в узле сетки студня. Результаты расчета величины энергии связи для студней ПВС в водно-диэтиленгликоловой среде приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, величина энергии связи по  $T_{\text{студ}}$ , равная 5,72 ккал/моль, не превышает обычных значений энергии водородной связи, в то время, как значительно большая величина энергии связи, определенная по  $T_{\text{пл}}$ , свидетельствует о том, что узлы сетки студня состоят из 2–3 водородных связей ( $\Delta H = 18,3$  ккал/моль).

Следовательно, часть узлов сетки студня ПВС имеет, хотя и небольшую, но определенную пространственную протяженность и представляет собой вторичные структурные образования. Эти студни являются трехкомпонентными системами (полимер, растворитель, осадитель). Сетка студня состоит из аморфной матрицы с включенными в нее кристаллическими образованиями и охватывает раствор низкомолекулярных фракций. Что касается характера перехода, связанного с возникновением сетки студня, в отличие от возникновения структурных образований в разбавленных растворах, то его следует считать термодинамическим переходом первого рода, совпадающим с изменением агрегатного состояния (переход из жидкого — текучего в нетекущее состояние). Следовательно, изученная нами система в студнеобразном состоянии обладает свойствами твердого тела, но из-за большой подвижности межузловых участков в то же время является и эластомером.

**Пленки.** Так как поливиниловый спирт относится к полиме-

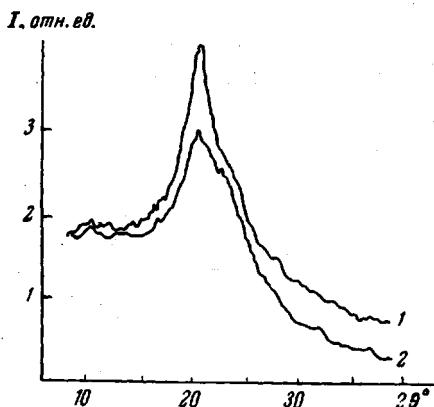


Рис. 3

Рис. 3. Дифрактограммы 30%-ных студней ПВС (образец А) в растворителях вода — глицерин (7 : 3) (1); вода — этиленгликоль 1 : 1 (2). Излучение  $\text{CuK}\alpha$ , фильтрованное Ni

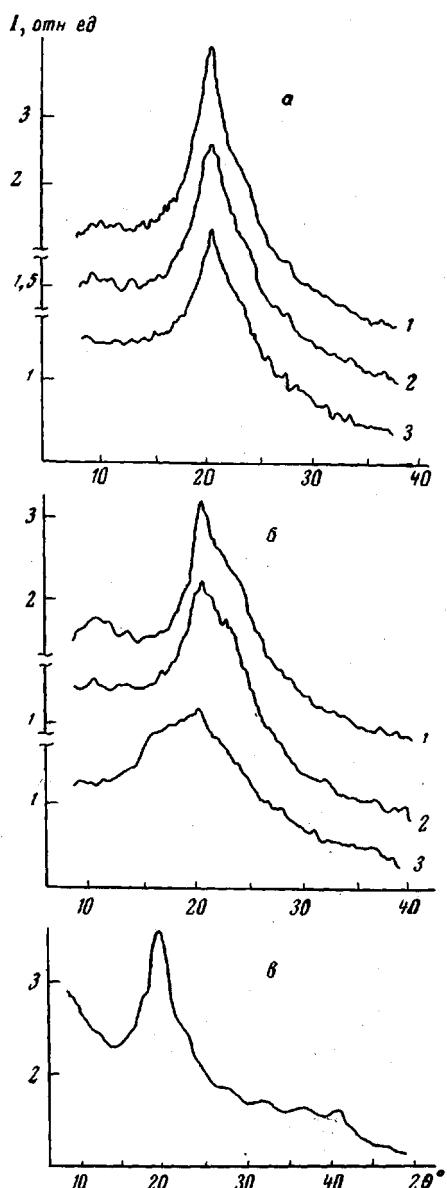


Рис. 4

Рис. 4. Дифрактограммы:

а — водно-глицериновых студней ПВС с концентрацией 30 (1); 20 (2); 10% (3); б — водно-этиленгликолевых (1 : 1) студней ПВС с концентрацией 50 (1); 30 (2); 20% (3); в — исходного образца А

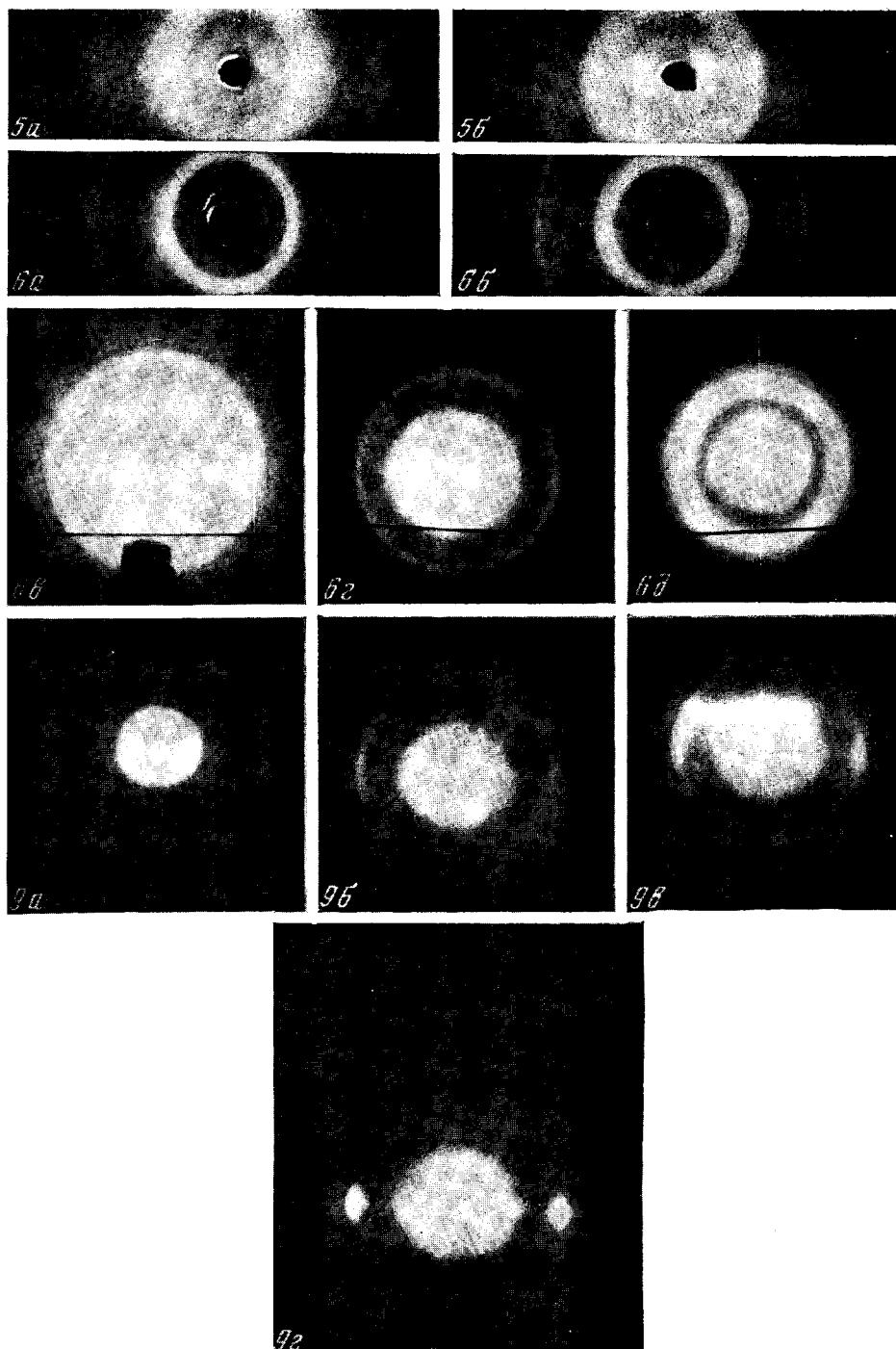


Рис. 5. Рентгенограммы водно-диэтиленгликоловых студней с концентрацией 10 (а) и 15% (б)

Рис. 6. Рентгенограммы неориентированных пленок ПВС:

а — непрогретая; б — г — прогретые до 190, 230 и 255° соответственно; в — пленка получена из раствора, подвергнутого ультразвуковой обработке

Рис. 9. Влияние температуры прогрева на структуру ориентированных пленок ПВС:

а — 25; б — 75; в — 130 и г — 190°

рам, в которых возможно существование большого числа межмолекулярных связей [13, 14], то значительный прогресс является необходимым условием для изучения конформационных превращений макромолекул и структурных переходов в этом полимере.

Пленки толщиной 50–100 мк получали из 4%-ных водных растворов (образец А) при 25° в атмосфере воздуха на поверхности стеклянной пластины.

Пленку в виде ленты ( $35 \times 5$  мм) при помощи винтов устанавливали в двух зажимах. Нижний укрепляли неподвижно, верхний был соединен с коромыслом аналитических весов и уравновешен при комнатной температуре. Систему зажимов с пленкой помещали в термостатирующую установку. Оптическая схема установки подобна описанной ранее [6]. Плоскость пленки перпендикулярна лучу света, плоскость поляризации ориентирована под углом 45° к вертикали (направлению ленты). Разность хода компенсатора 0,07 λ ( $\lambda = 546$  мкм).

Измеряли двойное лучепреломление и изменение равновесия (в делениях шкалы весов) при повышении температуры со скоростью 2 град/мин без приложения внешних сил. Отклонение системы от положения равновесия пропорционально напряжениям, возникающим в пленках под влиянием температуры, линейные размеры которых сокращаются.

Рентгенограммы и дифрактограммы пленок ПВС получены на установке УРС-50-ИМ. Излучение  $CuK\alpha$ , фильтрованное никелем.

На рис. 7 представлена зависимость от температуры изменения линейного размера пленок образца А (в делениях шкалы весов) и ДЛП в углах поворота компенсатора φ (кривые 1 и 2 соответственно). Кривая 1 имеет несколько характерных участков, которые связаны со структурными изменениями пленки ПВС при повышении температуры. Область AB соответствует тепловому расширению обычного твердого тела. Размер образца несколько увеличивается. Отрезок кривой BC характеризует процесс расстекловывания. При повышении температуры происходит разрушение межмолекулярных связей аморфной доли вещества, в результате чего освобожденные макромолекулы стремятся занять более свернутое положение. Возникающие напряжения вызывают фотоэластический эффект. Двойное лучепреломление пропорционально сократимости. В то же

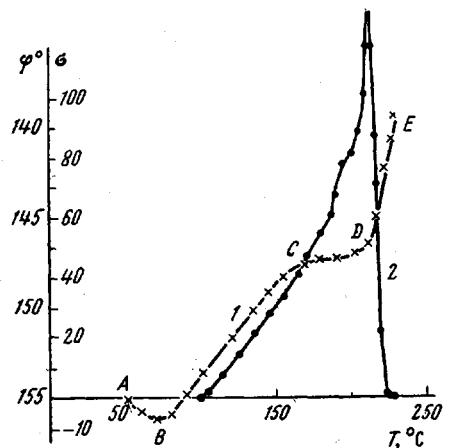


Рис. 7. Зависимость сократимости (1) и ДЛП (2) от температуры для пленки ПВС

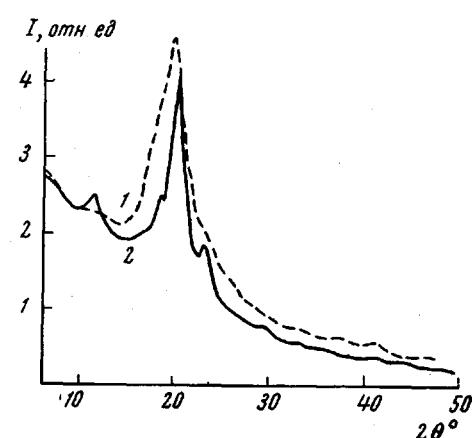


Рис. 8. Дифрактограммы недеформированных пленок ПВС:  
1 — непрогретая пленка, 2 — прогретая до 190°

время оставшиеся неразрушенными межмолекулярные связи препятствуют более полному свертыванию молекул и являются центрами образования кристаллических участков. Такое состояние системы является предкристаллическим.

В интервале температур в области CD на основе предшествующей термообработки свободные участки макромолекул могут образовывать стабильные и совершенные структуры — это область кристаллизации. В ре-

зультате процесса кристаллизации при непрерывном росте температуры напряжения в системе практически не изменяются, размер пленки остается постоянным, но скачком возрастает ДЛП. Начиная с  $210^\circ$  (область DE), имеет место значительное сокращение размеров пленки и исчезновение ДЛП.

Методом ИК-спектроскопии [14] изучали изменение числа водородных связей в пленках ПВС, при прогреве от  $20$  до  $250^\circ$  было установлено, что, начиная со  $160^\circ$ , уменьшалась скорость разрушения водородных связей. Очевидно, в этом интервале температур устанавливается некоторое равновесие между разрушающимися локальными водородными связями

аморфных структур и вновь образующимися, но уже в новой кристаллической фазе.

Для волокон ПВС отмечается также ступенчатое изменение усадки примерно в тех же температурных интервалах, что и на кривой 1 рис. 7 [15]. При сравнении дифрактограмм неориентированной и непрогретой пленки и пленки, прогретой до  $190^\circ$  (рис. 8), т. е. до температуры, лежащей в области CD, легко заметить кроме основного интерференционного максимума при  $2\theta = 20^\circ 40'$ , наличие рефлексов при  $11^\circ 24'$  и  $23^\circ$ . Это вызвано появлением новых межплоскостных расстояний  $7,76$  и  $3,87$  Å соответственно. Одновременно основной максимум становится уже, что, возможно, связано, с увеличением размеров кристаллических областей

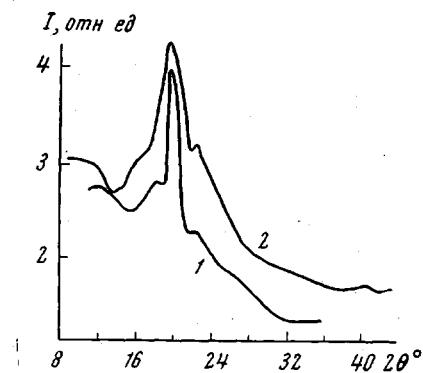


Рис. 10. Дифрактограмма пленки ПВС (образец А), прогретой при  $255^\circ$  (1), и пленки, полученной из раствора, подвергнутого ультразвуковой обработке (2)

с межплоскостным расстоянием  $4,37$  Å. Рентгенограммы неориентированных непрогретой и прогретой пленок, представленные на рис. 6, также свидетельствуют о возникновении новых рефлексов.

Фазовый переход, связанный с кристаллизацией в интервале температур  $160$ – $190^\circ$ , в пленках ПВС подтверждается текстуррентгенограммами предварительно растянутых на  $400\%$  пленок при комнатной температуре с последующим прогревом их в деформированном состоянии в течение 2 мин. при последовательно возрастающих температурах (рис. 9).

Так, прогрев пленок при  $75^\circ$  приводит лишь к некоторой упорядоченности в направлении растяжения, и на рентгенограмме появляются экваториальные рефлексы, характерные для частичной ориентации молекулярных цепей и микрокристаллитов вдоль оси растяжения. Прогрев при  $130^\circ$  приводит к появлению меридиональных рефлексов, которые становятся наиболее отчетливыми при  $190^\circ$ . Такая картина свидетельствует о трехмерном порядке в возникшей структуре, характерном для кристаллического состояния.

Обращает на себя внимание факт существования максимума при  $2\theta = 20^\circ$  на дифрактограммах и рефлекса на рентгенограммах, соответствующего периоду идентичности  $4,37$  Å во всех исследованных системах.

Указанное явление связано с наличием отражающих плоскостей, имеющих одну и ту же природу, обусловленную особенностями ПВС. Это можно интерпретировать двояко.

Межплоскостное расстояние в  $4,37$  Å может быть обязано межмолекулярному порядку в ПВС. В этом случае макромолекулы полимера образуют микрокристаллические участки. Рефлекс  $4,37$  Å может проявляться и при наличии некоторой доли синдиотактических последовательностей в макромолекулах ПВС. Так, Сакурада [16] рассматривал кристаллическую структуру ПВС как синдиотактическую с периодом идентичности

5 А. Будовской [17] удалось получить ПВС, содержащий до 77,5% синдиотактических последовательностей с межплоскостными расстояниями 2,79, 4,58 и 7,35 Å, причем рентгенографические данные подтверждались данными ЯМР.

Мы попытались проверить первое предположение. Для разрушения возможных межмолекулярных связей в упорядоченных участках были проведены опыты по прогреву пленок при 255° с последующей быстрой фиксацией структуры при низких температурах. Разбавленные водные растворы ПВС (1%) были подвергнуты ультразвуковой обработке в течение 2,5 час. с последующим добавлением диметилформамида с целью фиксации мономолекулярного состояния в растворе и возможной глобуляции молекул.

Как видно из рис. 6 и 10, рефлекс, обязанный периоду идентичности 4,37 Å, устраниТЬ не удалось.

### Выходы

1. Установлено, что изученные разбавленные водные растворы ПВС с добавками осадителей (спирты) являются негомогенными системами, размер структурных образований в которых 0,6—0,8 мк.

2. Формирование структуры студня сопровождается скачкообразным изменением объема систем. Переход раствор — студень является фазовым переходом первого рода.

3. Установлено наличие двух типов структур: первый регистрируется в студне, пленке и порошке исходного полимера рентгенографически, в виде рефлекса с периодом идентичности 4,37 Å; второй имеет кристаллическую природу и возникает при прогреве пленок выше температуры стеклования.

4. Высказано предположение о происхождении рефлекса с периодом идентичности 4,37 Å.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
17 V 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. E. Harris, J. F. Kenney, I. W. Willcockson, R. Chiang, H. N. Friedlander. *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 665, 1966.
2. K. Monobe, I. Fujiwara, *Chem. High Polymer, Japan*, 21, 179, 1964.
3. J. F. Kenney, V. F. Holland, *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 669, 1966.
4. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, С. Я. Фрэнкель, Докл. АН СССР, 172, 849, 1967.
5. S. Peter, H. Fasbender, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, 196, 125, 1964.
6. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физики, 28, 97, 1958.
7. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионова, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
8. Е. Н. Губенкова, Л. Н. Верхотина, С. А. Гликман, Высокомолек. соед., 9, 550, 1967.
9. I. Bello, *J. Phys. Chem.*, 60, 1299, 1956.
10. Л. И. Хомутов, Диссертация, 1966.
11. I. E. Eldridge, I. D. Ferry, *J. Phys. Chem.*, 58, 992, 1954.
12. I. D. Ferry, *Advances Protein Chem.*, 6, 20, 1948.
13. J. F. Kenney, I. W. Willcockson, *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 679, 1966.
14. Г. Ф. Микульский, В. А. Потрехаев, Материалы к химической конференции ВХО им. Д. И. Менделеева, посвященной 50-летию Советского государства, Саратов, 1967, стр. 132.
15. Л. Е. Утевский, Н. Б. Яновская, Химич. волокна, 1966, № 1, 15.
16. J. Sakurada, K. Fuchino, N. Okada, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto*, 23, 78, 1950.
17. Л. Д. Будовская, Диссертация, 1968.
18. P. J. Flory, *J. Polymer Sci.*, 3, 880, 1948.

## SOME FEATURES OF GELATINIZATION IN POLYVINYLALCOHOL

*L. S. Gembitskit, E. N. Gubenkova, L. N. Verkhotina,  
V. V. Speranskii*

### Summary

The conditions (temperature solvent composition, concentration) causing structural changes in polyvinylalcohol (PVA) gels and films have been studied. The diluted solutions are heterogeneous systems containing structural formations of 0.6—0.8  $\mu$ . Transition solution-gel is accompanied with sudden change in volume and is considered as first order phase transition. As shown with thermomechanical method and with birefringence changes, in course of temperature rising it occurs crystallization at 160—210° C. Phase transition in the films thus occurring is corroborated with fiber X-ray diagramms. X-ray diagramms of the initial polymer, of the gel and of the films contain the pattern at  $2\theta = 20^\circ$  corresponding to the distance 4.37 Å.

---