

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 8

УДК 541.64 : 539.109

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПРИ ДЕЙСТВИИ НЕКОТОРЫХ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ФАКТОРОВ

*Л. Л. Разумова, А. Л. Иорданский, Л. И. Булатникова,  
О. В. Шаталова, И. Г. Твердохлеб, Ю. В. Моисеев,  
Г. Е. Заиков*

В плане изучения специфики зависимости свойств полимеров от структуры методом рентгеновской дифракции исследованы пленки ПВС, полученные при различных способах их формирования и последующей обработки, а также процесс их набухания в воде. Найдено, что в зависимости от способа приготовления в пленках ПВС обнаруживается в той или иной мере либо слоистая, либо трехмерноштатная структура. Способность пленок к набуханию, к аморфизации структуры ПВС при обводнении коррелирует с соотношением этих двух структурных форм ПВС.

Процессы формирования и изменения структуры полимеров осуществляются на различных этапах их получения. В работе предпринята попытка проследить связь способов изготовления пленок ПВС, их молекулярной структуры и одного из важных рабочих свойств этих пленок — способности к набуханию в воде.

Изучали образцы, различающиеся способом приготовления, длительностью хранения, содержанием низкомолекулярных добавок — щавелевой кислоты (ЩК), *n*-толуолсульфокислоты (ТСК). Использовали ПВС марки ПВС-5 (Ереванского завода «Поливинилацетат») со следующими характеристиками: молекулярная масса — 65 000–68 000; содержание ацетатных групп — 1,7%; содержание летучих — 2,5%; кислотное число — 0,5 мг/г КОН; растворимость в горячей воде (95°) — 99,5%; зольность — 1,43%. Способы формирования пленок описаны ранее [1, 2].

Исследования выполнены методом рентгеновской дифракции. Рентгенограммы получены на фильтрованном излучении меди с использованием острофокусных рентгеновских трубок при фотографическом методе регистрации. Обводненные образцы рентгенографировали либо в специальных кассетах, окошки которых были сделаны из ненабухающей тонкой пленки с иной, чем у ПВС, дифракционной картиной, либо без кассет, но с использованием электронно-оптического прибора для визуализации и ускорения регистрации рентгенограмм (РСЭОП) [3]. При использовании РСЭОП большеугловые рентгенограммы удовлетворительно регистрировали за 0,5–1 мин.; для изучения хода набухания сухую пленку ПВС закрепляли в объективодержателе рентгеновской камеры; начало первой рентгеносъемки совпадало с нанесением на обе поверхности пленки капель воды, стекавшей сразу же; интервалы между последующими съемками рентгенограмм процесса набухания ПВС задавали на основе предварительных опытов. Для некоторых пленок ПВС были получены обычным фотографическим способом малоугловые рентгенограммы. Для определения соотношения интегральных интенсивностей рефлексов 3,9 и 4,5 Å ( $I_{3,9}/I_{4,5}$ ), а также рефлексов 5,5 и 4,5 Å ( $I_{5,5}/I_{4,5}$ ) проводили фотометрирование рентгенограмм: на микрофотографиях графически вычитали рассеяние фона и разделяли рефлексы 3,9, 4,5 и 5,5 Å; полученные контуры рефлексов переводили на кальку, вырезали и методом взвешивания оценивали отношения  $I_{3,9}/I_{4,5}$  и  $I_{5,5}/I_{4,5}$ . В табл. 2 представлены результаты, усредненные по совокупности соответствующих рентгенограмм, средняя ошибка измерений  $\sim \pm 0,05$ .

Известно, что существуют образцы ПВС с различным соотношением кристаллической и аморфной фаз [4]. Существенно, что в кристаллической

форме ПВС [5] полимерные цепи организованы в слоистую структуру: чередуются слои, связанные вандерваальсовыми и водородными связями [6–8]. Структурными единицами этой слоистой структуры являются пары цепей, связанных частью водородных связей по типу димеров, образуемых, например, муравьиной кислотой за счет «вилочных» водородных связей [9]. Другая часть водородных связей связывает эти димеры между собой в так называемые двойные слои. Параметры этой элементарной ячейки ПВС могут варьировать в определенных пределах [4, 10].

Дистлер и Пинскер [11] наблюдали иную форму ПВС — квазикристаллическую структуру упаковочного типа.

Итак, обращаясь к рентгенографическому изучению пленок ПВС, мы имели в виду возможность сложного структурного состава пленок ПВС,

Таблица 1

Интенсивности основных рефлексов рентгенограмм различных пленок ПВС

| hkl | Период решетки, Å | Расчетные интенсивности [11] в 100-балльной шкале для структур |                                    | Экспериментальные интенсивности в 5-балльной шкале для пленок со структурой типа |               |                      |
|-----|-------------------|--|------------------------------------|--|---------------|----------------------|
|     |                   | слоистой кристаллической                                       | квазикристаллической (упаковочной) | слоистой   |               | квазикристаллической |
|     |                   |  |                                    | совершенной  | несовершенной |                      |
| 100 | 7,8               | — *  | —                                  | 3  | 3             | 0                    |
| 001 | 5,5               | —  | —                                  | 3  | 1             | 0                    |
| 101 | 4,5               | 100  | 100                                | 5  | 5             | 5                    |
| 200 | 3,9               | 56   | 0                                  | 4  | 4             | 1                    |
| 002 | 2,8               | 11   | 0                                  | 1  | 1             | 0                    |

\* Соответствующие данные в [11] не даны.

возможность присутствия на рентгенограммах рефлексов аморфной, кристаллической слоистой и квазикристаллической фаз. Рентгенограмма аморфной фазы ПВС характеризуется двумя диффузными рефлексами около 4,5 и 8–10 Å; рефлексы упаковочной и слоистой фаз приведены в табл. 1. Самый характерный признак слоистой структуры ПВС — рефлекс 3,9 Å.

Все исследованные нами сухие пленки ПВС содержали и аморфную и кристаллическую или квазикристаллическую фазы (рис. 1, а–в, см. вклейку к стр. 1728).

Пленки ПВС с наиболее совершенной кристаллической структурой получали при формировании их из растворов ПВС на бинарном растворителе (вода — этиловый спирт) и сушке при 135°. Соответствующие рентгенограммы (рис. 1, а) содержат все интенсивные рефлексы, ожидаемые для совершенной кристаллической структуры [5].

От пленок ПВС, сформированных из водных растворов ПВС высушиванием при 135°, получали рентгенограммы (рис. 1, б) с резким ослаблением или размытием рефлекса 001 по сравнению с рентгенограммой рис. 1, а. Это может быть следствием недостаточно четкой боковой упаковки димеров в слоях кристаллической структуры.

Рентгенограмма рис. 1, в получена от пленок, сформированных из водных растворов ПВС и имевших вначале температуру 95°, высушиванием при комнатной температуре. На этой рентгенограмме характеристические рефлексы слоистой структуры [5] практически отсутствуют. В большей мере эта рентгенограмма соответствует квазикристаллической форме ПВС [11]. В такой структуре водородные связи должны быть изотропны относительно направления остила цепи и должны способствовать созданию пространственной сетки связей [12].

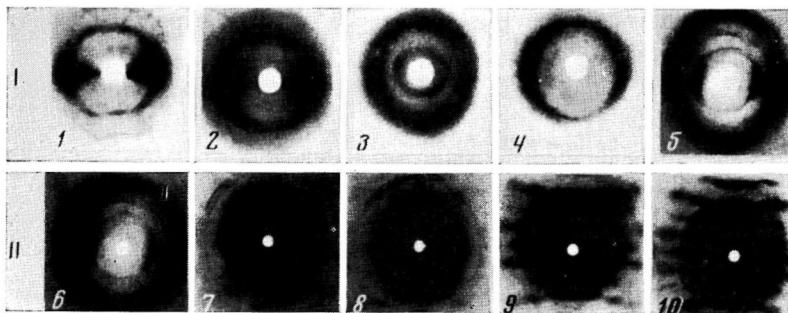


Рис. 1. Рентгенограммы азотнокислых эфиров целлюлозы I —  $\gamma_{\text{ONO}_2}=0$  при  $\lambda=0,6$  (1) и 22 (2), 96 (3), 150 (4), 232 (5) при  $\lambda=0$ ; II —  $\lambda=0,5$  при  $\gamma_{\text{ONO}_2}=275$  (6) и 3,5 (7), 6 (8), 12 (9), 15 (10) при  $\gamma_{\text{ONO}_2}=272$  ( $\gamma_{\text{ONO}_2}$  — за-  
мещение по гидроксилам 100 ангидроглюкозных звеньев)

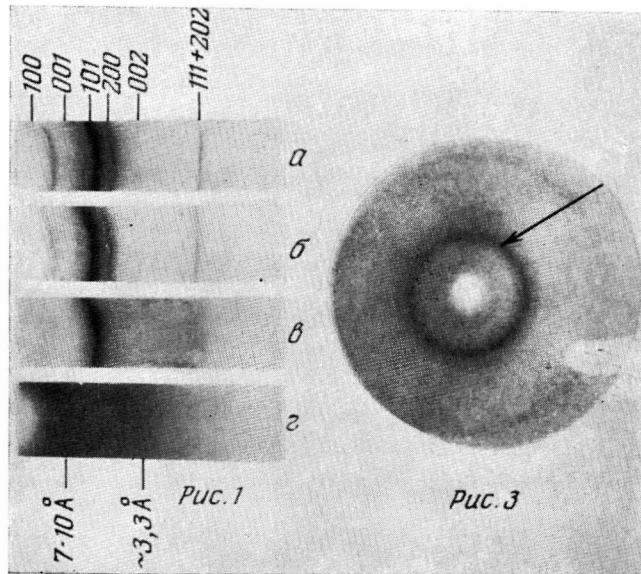


Рис. 3

Рис. 1. Рентгенограммы (получены в цилиндрических камерах) пленок ПВС:

*a* — с совершенной кристаллической (слоистой) структурой [5]; *b* — со слоистой структурой с нарушениями в направлении самих слоев; *c* — с квазикристаллической структурой; *d* — со слоистой структурой после аморфизации при обводнении пленки. Стрелками показаны основные рефлексы рентгенограмм

Рис. 3. Рентгенограмма сухой пленки ПВС, полученная с ис-  
пользованием РСЭОП за 30 сек.; стрелкой показан рефлекс  
 $4,5 \text{ \AA}$

Итак, сформированные различными методами пленки ПВС различаются по структуре их упорядоченной фазы. Можно предложить некоторые количественные рентгенографические показатели для оценки структуры пленок ПВС, одним из которых может служить параметр, предложенный в качестве меры «слоистости» структуры для поликарбонатов [13], в структуре которых водородные связи играют также важную роль; этот показатель — отношение интегральных интенсивностей рефлексов 3,9 и 4,5 Å. Для ПВС с совершенной слоистой структурой этот показатель должен быть ~0,6 [11]. Из табл. 2 видно, что для всех наших образцов этот показатель ниже расчетного. Для квазикристаллической структуры  $I_{3,9}/I_{4,5}$  должно быть по [11] равно нулю. В наших пленках, сформированных при температурах ниже 95°, данная величина больше нуля (табл. 2); это означает,

Таблица 2

**Рентгенодифракционные параметры, характеризующие  
степень слоистости молекулярной структуры упорядоченной  
фракции ПВС ( $I_{3,9}/I_{4,5}$ ) и степень совершенства  
организации димеров цепей ПВС в слои ( $I_{5,5}/I_{4,5}$ )  
для пленок ПВС**

| Способ формирования пленок ПВС                   | $I_{3,9}/I_{4,5}$ | $I_{5,5}/I_{4,5}$ |
|--|-------------------|-------------------|
| При 135° из смеси вода — этанол                  | 0,35              | 0,25              |
| При 135° из водного раствора                     | 0,35              | 0,10              |
| При комнатной температуре<br>из водного раствора | 0,15              | ~0                |

что в структуру таких пленок вносит небольшой вклад слоистая структура. Второй показатель, предлагаемый нами — соотношение интегральных интенсивностей рефлексов 5,5 и 4,5 Å ( $I_{5,5}/I_{4,5}$ ) — характеризует степень совершенства имеющихся в объеме полимера слоев, по преимуществу степень совершенства связывания димеров между собой в двойные слои. Именно по этому показателю отличаются между собой пленки ПВС, сформированные при 135° из бинарных и водных растворов ПВС.

Таким образом, прослеживается довольно отчетливая зависимость структуры упорядоченной фазы пленок ПВС от режима их формирования. При проведении процесса пленкообразования при повышенной температуре (135°) наблюдается образование слоистой молекулярной структуры, причем более совершенной из растворов ПВС на бинарном растворителе и менее совершенной из водных растворов. При проведении процесса пленкообразования при комнатной температуре для упорядоченной части ПВС характерна структура, близкая к квазикристаллической. По-видимому, при формировании пленок ПВС повышение температуры до 135° способствует рекомбинации водородных связей в полимере в направлении образования димеров и двойных слоев из них.

Введение в пленки ПВС малых модифицирующих добавок ЩК (1–3%) и ТСК (3%) меняет некоторые их свойства, например диффузионные характеристики [14]. Однако по рентгенограммам сухих пленок ПВС, обладающих слоистой кристаллической структурой, не замечено разницы между образцами с неодинаковыми добавками как между собой, так и по сравнению с исходными, в отсутствие этих добавок. Не замечено существенного изменения в большеглавых рентгенограммах этих образцов и после хранения их на воздухе около 3 лет. Иначе обстоит дело с теми же пленками ПВС после их увлажнения (см. ниже).

Одним из используемых свойств пленок ПВС является их способность в той или иной степени набухать в воде. Обычно набухаемость ПВС связана с соотношением в нем кристаллической и аморфной фаз [4]. По

нашим данным, определяющими являются другие характеристики структуры ПВС, связанные с распределением водородных связей в полимере и обнаруживаемые рентгенографически по указанным выше (табл. 2) показателям структуры упорядоченной фазы ПВС.

Так, пленки ПВС со слоистой кристаллической структурой в результате набухания в воде при комнатной температуре полностью аморфизовались (рис. 1, 2): на рентгенограмме такого набухшего в воде образца нет четких рефлексов, которые свидетельствовали бы о сохранности хотя бы части кристаллической фазы. После высушивания (также при комнатной температуре) этих аморфизованных увлажнением пленок ПВС восстанавливается исходная рентгенограмма ПВС со слоистой структурой. Следовательно, при увлажнении пленок ПВС со слоистой структурой имеет место раздвижение молекулярных слоев.

Пленки ПВС с квазикристаллической структурой упорядоченной фракции практически не набухали в воде. Рентгенограммы этих образцов после выдерживания пленок в воде не изменились.

Пленки со слоистой структурой, содержащие добавки ЩК, полной аморфизации структуры при увлажнении не показали; на фоне рентгено-

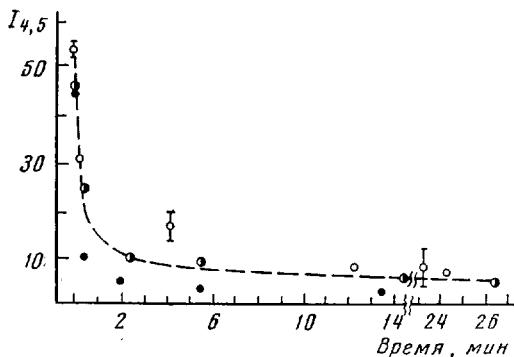


Рис. 2. Зависимость хода аморфизации молекулярной структуры некоторых пленок ПВС от длительности набухания образцов в воде (по данным рентгеноосъемок с помощью РСЭОП, по параметру ослабления интенсивности рефлекса  $4,5 \text{ \AA}$ )

граммами, характерной для обводненного образца, сохранялось четкое дифракционное кольцо  $4,5 \text{ \AA}$  с существенно уменьшенной по сравнению с сухим образцом интенсивностью (даже при очень длительном (до нескольких суток) выдерживании образцов в воде). По-видимому, введение ЩК приводит к образованию трехмерной сетки полимера, которая препятствует полной аморфизации образца при увлажнении.

Пленки ПВС со слоистой структурой упорядоченной фазы после хранения на воздухе около 3 лет уже не показывали полной аморфизации образца при увлажнении, видимо, также за счет появления поперечных сшивок в структуре.

Итак, хотя влияние модифицирующих добавок и старения не обнаруживается по рентгенограммам сухих пленок ПВС, оно обнаруживается при рентгendifракционном изучении пленок ПВС, подвергнутых набуханию в воде. Резонно считать, что во всех исследованных нами случаях сохранения на рентгенограммах влажных пленок ПВС четкого рефлекса  $4,5 \text{ \AA}$  противостоит аморфизации при обводнении одна и та же часть структуры ПВС, где имеется пространственная сетка водородных (в квазикристаллической фракции ПВС) или ковалентных связей (при старении ПВС, в пленках ПВС со ЩК); эта сетка связей препятствует раздражению молекулярных слоев или цепей ПВС при увлажнении.

Мы провели изучение хода структурных превращений в пленках ПВС при их набухании, получая с помощью РСЭОП рентгенограммы с экспозициями в 30–60 сек., начиная с ранних стадий воздействия воды (рис. 2, 3). Сравнение последовательных рентгенограмм образцов со слоистой структурой в процессе набухания показало, что при увлажнении ПВС не возни-

кает новых кристаллических модификаций, но происходит довольно быстрая аморфизация их структуры. На рис. 2 представлены данные\*, иллюстрирующие структурные изменения в набухающих пленках ПВС; видно, что при увлажнении пленок аморфизация в возможной для данного образца степени происходит весьма быстро, в первые минуты от начала увлажнения образца. В то же время определенная часть структуры, которая не аморфизовалась в эти первые минуты, сохраняется долго.

Таким образом, показано, что вариацией условий приготовления пленок из того же полимера получают образцы ПВС, различающиеся структурой упорядоченной фазы и способностью к набуханию. При этом наименее устойчивы к внедрению влаги образцы с хорошо развитой слоистой структурой, получаемые в условиях, обеспечивающих возможность рекомбинации водородных связей для формирования энергетически выгодной слоистой структуры ПВС. Процесс аморфизации слоистой структуры пленок ПВС при их увлажнении протекает в течение нескольких минут и является обратимым.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Булатникова, О. Н. Беляцкая, В. Е. Гуль, Пласт. массы, 1969, № 3, 8.
2. Л. И. Булатникова, Диссертация, 1972.
3. В. А. Брызгунов, М. М. Бутслов, М. А. Мокульский, Докл. АН СССР, 185, 782, 1969.
4. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 269.
5. G. W. Bunn, Nature, 161, 929, 1948.
6. С. Н. Журков, Б. И. Левин, Докл. АН СССР, 67, 89, 1949.
7. Е. Ф. Гросс, Я. И. Рыскин, Сб. К 70-летию А. Ф. Иоффе, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 249.
8. K. Fujii, T. Mochizuki, S. Imoto, J. Ukida, M. Matsumoto, J. Polymer Sci., A2, 2327, 1964.
9. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
10. T. Mochizuki, J. Chem. Soc. Japan, 81, 15, 1960.
11. Г. И. Дистлер, З. Г. Пинскер, Ж. физ. химии, 24, 1152, 1950.
12. В. А. Каргин, И. В. Письменко, Е. П. Чернева, Высокомолек. соед., A10, 846, 1968.
13. А. Н. Мачулис, Э. Торнау, Диффузационная стабилизация полимеров, Вильнюс, 1974, стр. 81.
14. А. Л. Иорданский, Л. И. Булатникова, О. Н. Беляцкая, Тезисы 3-й Всесоюзной конференции по старению и стабилизации полимеров, Москва, 1971, стр. 163.

---

\* Для получения количественной оценки процесса увлажнения пленок ПВС измеряли интенсивность рефлекса 4,5 Å на рентгенограммах, соответствующих разным стадиям увлажнения (фотометрировали отдельные кадры фотопленки РСЭОП и измеряли высоту пика 4,5 Å над фоном рентгенограммы).