

## О СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ ПРИ ДЕЙСТВИИ ВОДЫ

*Разумова Л.Л., Шаталова О.В., Шашкин Д.Н.,  
Булатникова Л.И., Быкова Л.В., Заиков Г.Е.*

Поливиниловый спирт находит широкое применение в различных отраслях народного хозяйства, в частности в пищевой, текстильной промышленности, в медицине и др. На свойства изделий из ПВС существенное влияние оказывает наличие химических поперечных связей между макромолекулами полимера, водородных связей, характер кристаллической структуры полимера [1, 2].

ПВС относится к частично-кристаллическим полимерам [3]. По данным рентгеновской дифракции, кристаллическую часть ПВС представляют состоящей из двойных слоев [4], связанных ван-дер-ваальсовыми силами; в слоях макромолекулярные цепи ПВС связаны водородными связями. Структура некристаллической части ПВС описана в работе [5] и представляется как содержащая области с плотной упаковкой параллельных одиночных цепей с произвольным азимутальным поворотом каждой цепи относительно соседней (квазикристаллическая структура). Размеры этих упорядоченных областей в основном соизмеримы с размерами кристаллитов ПВС (десятки ангстрем). Некристаллические области, которые малы по размерам и содержат нарушения упорядоченной упаковки макромолекул, можно считать истинно аморфными. В промышленных образцах ПВС содержится в разных соотношениях кристаллическая слоистая структура, структура с упорядоченными областями (квазикристаллическая) и истинно аморфная.

О наличии кристаллической слоистой структуры в ПВС свидетельствует интенсивный рефлекс рентгенограммы в области 3,9 Å. Четкий интенсивный рефлекс 4,5 Å присущ и квазикристаллической и слоистой структурам. Для характеристики содержания кристаллической слоистой структуры в различных пленках ПВС в работе [6] был введен показатель  $I_{3,9}/I_{4,5}$  — отношение интегральных интенсивностей рефлексов 3,9 и 4,5 Å. Для 100%-ной кристаллической слоистой структуры расчетная величина этого показателя составляет 0,56, а для квазикристаллической она равна нулю. Пленки, использованные в данной работе, имели значение отношения  $I_{3,9}/I_{4,5} \sim 0,1$ , т. е. содержали мало кристаллической слоистой структуры и были преимущественно квазикристаллическими.

В условиях эксплуатации изделия из ПВС, в частности пленочные материалы, попадая в атмосферу с повышенной влажностью, набухают, а при снижении влажности теряют влагу; это отражается на свойствах материала. Цель настоящей работы — изучение методом рентгеновской дифракции влияния воды на структуру ПВС при его увлажнении от ~10 до ~80%.

В качестве объекта исследования использовали пленки ПВС промышленной марки 7/2 (ГОСТ 10779-69) Ереванского завода «Поливинилацетат». Пленки получали из 10%-ных водных растворов при 25°, толщина пленок 0,05–0,10 мм.

Основные рентгendifракционные исследования проводили в области больших углов дифрактометрически (ДРОН-3, медное излучение). Предварительно по рентгенограммам, полученным фотометром, была установлена изотропность структуры исследуемых пленок. Проведены две группы опытов.

1. Сравнение дифрактограмм в интервале углов 2θ от 6 до 35° для пленок ПВС до и после увлажнения. Увлажнение осуществляли погружением пленки в воду на 1–5 с. Дифракционную картину увлажненной пленки регистрировали спустя 1–2 мин; за время рентгеноиспытания испарение влаги составляло несколько процентов.

2. Изучение структурных изменений полимера под действием воды во времени, непосредственно с момента увлажнения. Для этого проводили непрерывную регистра-

рацию изменений интенсивности одного из двух основных рефлексов дифрактограммы 3,9 и 4,5 Å (поочередно). Съемку вели при постоянном угле  $2\theta$  в пике интенсивности изучаемого рефлекса. В этих опытах увлажнение пленки проводили на объектодержателе, под пучком рентгеновых лучей; потеря влаги была в несколько раз меньше, чем в первой группе опытов.

На рис. 1 представлены типичные дифракционные кривые сухой и увлажненной пленок ПВС. Видно, что для влажного ПВС заметно изменилась форма дифракционной кривой, в частности снизилась интенсивность рефлекса 4,5 Å.

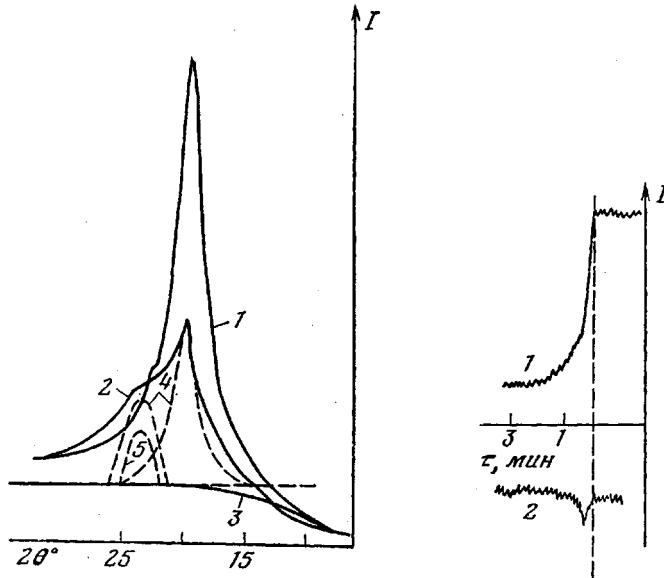


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Дифрактограммы пленок ПВС: 1 – сухая пленка; 2 – фон прибора; 3 – рефлексы 3,9 и 4,5 Å, выделенные из дифрактограммы влажного образца; 5 – рефлекс 3,9 Å, выделенный из дифрактограммы сухого образца

Рис. 2. Дифрактометрическая регистрация изменений во времени интенсивностей рефлексов 4,5 (1) и 3,9 Å (2) при  $2\theta=\text{const}$ . Вертикальная штриховая линия соответствует моменту увлажнения образца

Для обсуждения наблюдавшегося эффекта проводили аналитическое выделение рефлексов 3,9 и 4,5 Å дифрактограммы, используя формулы, описывающие форму дифракционных линий [7]. Оказалось, что изменение формы дифракционной кривой связано не только со снижением интенсивности рефлекса 4,5 Å, но и с существенным возрастанием интенсивности рефлекса 3,9 Å, характерного для кристаллической слоистой структуры ПВС (при сохранении углового положения рефлексов и без существенного изменения их полуширины). Например, при  $\sim 30\%$ -ном содержании воды в пленке интенсивность рефлекса 3,9 Å возрастает по сравнению с сухим образцом в 1,5–2 раза. Увеличение интенсивности рефлекса 3,9 Å на дифрактограммах увлажненных пленок означает, что в условиях облегчения подвижности полимерных цепей за счет пластификации водой наблюдается переход части квазикристаллической структуры в кристаллическую слоистую.

Снижение интенсивности рефлекса 4,5 Å также связано со структурными превращениями в ПВС под действием воды. По расчетам с использованием таблиц из работы [8] оказывается, что в наших опытах можно пренебречь увеличением поглощения рентгеновых лучей в увлажненных образцах по сравнению с сухими: например, при  $\sim 30\%$ -ном обводнении

пленок ПВС снижение интенсивности рефлекса 4,5 Å за счет увеличения поглощения должно быть для пленок данной толщины  $\sim 5\%$ , а наблюдается снижение интенсивности в 2—3 раза. Основной причиной снижения интенсивности дифракции является то, что при внедрении воды в структуру ПВС макромолекулярные цепи могут раздвигаться, при этом нарушается необходимое условие рентгеновской дифракции — наличие объемов с регулярными расстояниями между цепями, интенсивность дифракции уменьшается. Это нарушение упаковки цепей ПВС при его обводнении можно оценивать по показателю  $\gamma$ , пропорциональному остаточному количеству ПВС, сохранившему в данных условиях плотную упаковку цепей и вызывающему дифракционные рефлексы:  $\gamma = I_b/I_c$ , где  $I_b$  и  $I_c$  — интегральные интенсивности рефлексов на дифрактограммах соответственно влажного и сухого образцов ПВС (достаточно использовать сумму интегральных интенсивностей двух самых сильных рефлексов (3,9 и 4,5 Å)). Для исследованных в данной работе пленок при увлажнении  $\sim 10\%$   $\gamma$  составляет  $\sim 0,7$ — $0,8$ .

Оба вида структурных превращений (дополнительная кристаллизация и нарушения плотной упаковки полимерных цепей) мы наблюдали в широком интервале содержания влаги в образцах (от 10 до 80%), однако вклад их не одинаков в различных условиях.

Структурные превращения при увлажнении ПВС происходят весьма быстро. На рис. 2 представлены типичные кривые изменения интенсивности рефлексов 4,5 и 3,9 Å во времени. Из рисунка видно, что изменения в целом протекают примерно в течение 1 мин в два этапа: этап очень быстрого снижения интенсивности обоих рефлексов ( $\sim 10$  с) и этап несколько более медленного нарастания интенсивности рефлекса 3,9 Å при одновременном небольшом снижении интенсивности рефлекса 4,5 Å. Начальный очень быстрый спад интенсивности обоих рефлексов, по-видимому, связан с внедрением воды между цепями полимера, с раздвижением их на нерегулярные расстояния. Второй (более медленный) интервал изменений, когда увеличивается интенсивность рефлекса 3,9 Å, связан с кристаллизацией части вещества ПВС, с появлением объемов слоистой кристаллической структуры.

В случае испарения влаги высыхание образцов происходит медленно (за несколько часов). При этом (судя по дифракционным картинам) происходит обратный процесс — сближение цепей ПВС до плотной упаковки и переход образовавшихся в увлажненном ПВС кристаллических объемов снова в объемы с упорядоченной квазикристаллической структурой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 1, с. 319.
2. Перепелкин К. Е. Карбоцепные волокна. М.: Химия, 1973.
3. Бессонов М. И., Рудаков А. П. Физика твердого тела, 1964, т. 6, № 5, с. 1333.
4. Bunn C. W. Nature, 1948, v. 161, p. 929.
5. Дистлер Г. И., Пинскер З. Г. Ж. физ. химии, 1949, т. 23, с. 1281.
6. Разумова Л. Л., Иорданский А. Л., Булатникова Л. И., Шаталова О. В., Твердохлеб И. Г., Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1739.
7. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1972, с. 130.
8. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1961, с. 35.

Институт химической физики АН СССР  
Московский технологический институт  
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию:  
5.VI.1981