

6. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 240 с.
7. Наметкин Н. С., Семенов О. Б., Дургарьян С. Г., Сказка В. С., Филиппова В. Г.,
Николаев В. Я. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 973.
8. Denbigh K. G. Trans. Faraday Soc., 1940, v. 36, № 9, p. 936.
9. Фрисман Э. В., Дадиванян А. К. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 8, с. 1359.
Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР
- Поступила в редакцию
15.IV.1982

УДК 541.64 : 539.26

РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

*Разумова Л. Л., Шаталова О. В., Шашкин Д. П.,
Заиков Г. Е.*

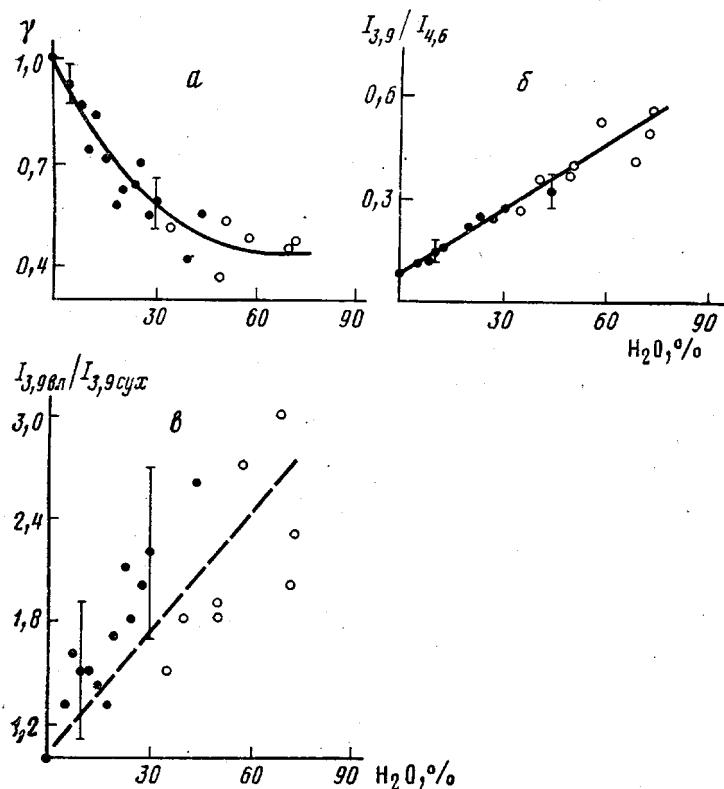
Из поливинилового спирта (ПВС) получают изделия, весьма различающиеся по своему взаимодействию с водой, от быстро и полно растворимых до практически нерастворимых, ПВС обладает таким диапазоном свойств набухания и растворимости вследствие особенностей химического строения и легкости варьирования его структуры путем химических или физических воздействий [1, 2]. Изучение изменений в структуре ПВС при его увлажнении представляет определенный интерес.

Реальные образцы ПВС содержат в различных соотношениях структурные компоненты [3]: кристаллическую [4], квазикристаллическую (плотная упаковка параллельных одиночных цепей ПВС с произвольным азимутальным поворотом каждой цепи относительно соседней [5]) и аморфную. Ранее на основании рентгенодифракционного исследования для образцов с преимущественно квазикристаллической структурой было установлено [6], что в пленках ПВС, набухающих в воде, происходят одновременно два процесса: раздвижение полимерных цепей внедряющимися между ними молекулами воды (с увеличением и дисперсией межцепенных расстояний) и переход к трехмерной кристаллической структуре в той части полимера, где молекулярные цепи не раздвинуты водой (дополнительная кристаллизация). В данной работе развитие этого процесса изучено в зависимости от содержания в образцах воды.

Исследования проводили на пленках ПВС¹ толщиной 0,1–0,2 мм, полученных из 10%-ных водных растворов ПВС (Ереванского завода «Поливинил acetат» марки 7/2 с М-68 000 и содержанием ацетатных групп 2,1%). По данным рентгеновской дифракции, этот образец имеет преимущественно квазикристаллическую структуру.

Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре «ДРОН-3.0» на Cu K_α-излучении в интервале углов 2θ от 10 до 30°. Сохранение заданной влажности в исследуемой пленке обеспечивали, прикрывая образец ненамокающей защитной пленкой. Экспериментальная процедура была такова: взвешиванием на аналитических весах определяли вес сухого образца пленки ПВС, затем вес объектодержателя с образцом и с защитной пленкой; получали дифрактограмму образца – сухая пленка ПВС+защитная пленка. Сняв образец с объектодержателя, погружали его в дистиллированную воду комнатной температуры на несколько секунд, фильтровальной бумагой удаляли воду с поверхности образца, помещали его на объектодержатель, прикрывали той же защитной пленкой и снова взвешивали. По результатам взвешивания определяли процентное содержание воды во влажном образце. Исследовали интервал увлажнений от нескольких процентов до ~70%. Дифрактограмму влажной пленки ПВС получали через 5–10 мин после смачивания, т. е. после установления в пленке равновесной для данного содержания воды структуры (в ра-

¹ Авторы благодарят Л. В. Быкову (Московский технологический институт мясной и молочной промышленности) за изготовление пленок.



Зависимость изменений в структуре пленок ПВС: доли (по массе) полимера, сохраняющего в воде плотную упаковку цепей (а), соотношения в нем кристаллической и квазикристаллической структур (б) и абсолютного возрастания кристаллической структуры в увлажненном образце по сравнению с сухим (в) от содержания воды. Темные точки – усредненные по трем-пяти независимым измерениям, светлые – результаты индивидуальных опытов

боте [6] было найдено, что для пленок данной толщины равновесная структура устанавливается за 1 мин). После получения дифрактограмм влажного образца новым взвешиванием убеждались в том, что высыхания ПВС под защитной пленкой не происходило.

По дифрактограммам после графического вычитания дифракционной картины защитной пленки и воды, по интегральным интенсивностям рефлексов 4,5 и 3,9 Å определяли предложенные в работе [6] характеристики структуры: 1) $(I_{3,9} + I_{4,5})_{вл}/(I_{3,9} + I_{4,5})_{сух} = \gamma$, т. е. показатель содержания в увлажненном образце для доли ПВС, в которой молекулярные цепи не разделены водой; 2) $I_{3,9}/I_{4,5}$ – соотношение в образце ПВС кристаллической и квазикристаллической структур; 3) $I_{3,9}^{вл}/I_{3,9}^{сух}$ – показатель увеличения содержания кристаллической структуры во влажном образце по сравнению с тем же образцом сухим.

На рисунке, а представлены зависимости указанных структурных характеристик от содержания в образцах воды.

На рисунке, а представлены данные, отражающие уменьшение доли областей ПВС, в которых сохраняется плотная упаковка цепей (характерная и для кристаллической и для квазикристаллической структуры), в зависимости от содержания в нем воды. Видно, что с увеличением увлажнения ПВС доля областей с плотной упаковкой молекулярных цепей вначале довольно интенсивно снижается, а затем этот показатель практически стабилизируется при величине $\gamma \sim 0,5$. Это означает, что около половины объема исследуемого полимера сохраняет в воде упаковку молекулярных цепей, свойственную твердому ПВС.

Рентгенодифракционные исследования позволяют также изучить структуру образований ПВС, сохраняющих в воде плотную упаковку цепей. Из данных рисунка, б следует, что при увлажнении данного ПВС до ~70% в нем линейно возрастает показатель $I_{3,9}/I_{4,5}$, который пропорционален содержанию полимера с трехмерной кристаллической структурой. О возрастании показателя $I_{3,9}/I_{4,5}$ именно за счет увеличения доли кристаллической структуры свидетельствуют данные рисунка, в: увеличение интенсивности характеристического рефлекса кристаллической структуры 3,9 Å при увлажнении образца показывает, что часть квазикристаллической структуры перестроилась в условиях облегченной подвижности цепей ПВС в воде в трехмерную кристаллическую структуру. Доля кристаллической структуры в ПВС монотонно возрастает при увеличении влажности образца. Из рисунка, б видно, что при достаточном увлажнении пленок (в исследуемом образце при увлажнении ~60%) показатель $I_{3,9}/I_{4,5}$ достигает предельно возможного значения 0,6, характерного для кристаллической структуры ПВС [5]. Это означает, что в увлажненном ПВС в части образца, сохранившей плотную упаковку цепей, структура становится при достаточном увлажнении и малом влиянии поперечных сшивок полностью кристаллической.

Описанные структурные изменения данного образца ПВС при его увлажнении обратимы: при высыхании образцов наблюдаемая методами рентгеновской дифракции структура ПВС показывает исходные характеристики.

Итак, под действием воды в ПВС происходит разрушение упаковки его цепей, очевидно, в той части структуры, где нет препятствий к раздвижению цепей (нет поперечных сшивок). Для исследованного ПВС разрушение упаковки цепей приостанавливается уже при 40–60%-ном содержании воды (рисунок, а). Остающиеся в состоянии плотной упаковки цепи ПВС организуются в истинно кристаллическую структуру вследствие пластифицирующего действия воды.

Полученные данные коррелируют с представлениями о том, что в водных растворах ПВС могут присутствовать не отдельные молекулы, а их агрегаты (надмолекулярные частицы) [7,8]. Прямым методом показано, что структура этих частиц имеет тенденции к образованию кристаллической фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 1, с. 552.
2. Перепелкин К. И. В кн.: Карбоденовые синтетические волокна / Под ред. Перепелкина К. И. М.: Химия, 1973, с. 165.
3. Разумова Л. Л., Иорданский А. Л., Булатникова Л. И., Шагалова О. В., Твердохлеб И. Г., Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1739.
4. Winn C. W. Nature, 1948, v. 161, № 4102, p. 929.
5. Дистлер Г. И., Пинскер З. Г. Ж. физ. химии, 1949, т. 23, № 11, с. 1281.
6. Разумова Л. Л., Шагалова О. В., Шашкин Д. П., Булатникова Л. И., Быкова Л. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 10, с. 767.
7. Кленин В. И., Кленина О. В., Колчанов В. А., Шварцбурд Б. И., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 10, с. 2351.
8. Будтов В. П., Домничева Н. А., Сорокин А. Я. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 760.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3.V.1982