

УДК 541.64:536.4

© 1990 г. В. С. Пшежецкий, А. А. Рахнянская, И. М. Гапоненко,  
Ю. Е. Налбандян

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Методом ДСК исследованы образцы ПВС, полученного радикальной полимеризацией винилацетата в растворе метилового спирта, с различной ММ и разным содержанием ацетатных групп. С увеличением количества ацетатных групп значительно понижаются доли кристаллической фазы и температура плавления, а также количество связанной в ПВС воды, которое в условиях 80%-ной влажности достигает 2 вес.%. При этом половина воды находится в сильно связанном состоянии, предположительно входя в кристаллическую решетку полимера.

В последние годы наметился возрастающий интерес к исследованиям ПВС, поскольку уникальный комплекс физико-химических свойств этого полимера приводит к расширяющимся областям его практического использования [1]. Высокая плотность реакционноспособных гидроксильных групп обуславливает как химическую активность ПВС, так и благодаря образованию в полимере сетки водородных связей в значительной степени определяет его кристаллическую структуру. Степень кристалличности ПВС может достигать 70% даже в условиях радикальной полимеризации винилацетата, а по механическим свойствам кристаллический ПВС превосходит ПЭ [2]. Это создает предпосылки для получения высокопрочных волокон из гелеобразного ПВС, поскольку из гелеобразного ПЭ сравнительно недавно были получены волокна с высокой прочностью [3, 4].

Один из распространенных промышленных методов синтеза ПВС основан на проведении радикальной полимеризации винилацетата в метаноле и последующего алкоголиза ПВА, проводимого в метаноле в присутствии щелочи [5]. Этот метод позволяет регулировать как ММ, так и содержание ацетатных групп. Эти две характеристики чрезвычайно важны для создания на основе ПВС волокон и пленок, а также композиций, позволяя регулировать их свойства и условия переработки, зависящие от степени кристалличности  $Z$  и температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  ПВС. С величиной  $Z$  и с содержанием ацетатных групп  $x$  связана способность ПВС удерживать воду, что особенно важно для ион-проводящих мембран на основе ПВС [6].

Цель работы — определение методом ДСК характеристик кристаллической фазы:  $T_{\text{пл}}$ ,  $Z$ , содержания и степени связанности адсорбированной воды в промышленных образцах ПВС, характеризующихся различными ММ и  $x$ .

Использовали образцы ПВС марок 7/1, 11/1, 16/1, 40/1, 11/4, 11/9, 11/12, 11/18, 11/26, где числитель характеризует вязкость 4%-ного водного раствора ПВС (кПа·с), а знаменатель — содержание ацетатных групп  $x$  (вес.%). ПВС синтезировали, проводя радикальную полимеризацию винилацетата в метаноле [5]. ММ полимера регулировали содержанием метанола в реакционной смеси, поскольку он выступает в роли передатчика цепи. Реакцию алкоголиза ПВА проводили в щелочном растворе метанола при 50°.

Для исследования связанной с полимером в процессе синтеза  $\text{H}_2\text{O}$  образцы после сушки помещали в герметичную ПЭ-упаковку. В другой серии образцы после синтеза выдерживали продолжительное время в атмосфере с 80%-ной влажностью.

Калориметрические измерения и расчет теплот плавления ПВС и испарения связанной  $\text{H}_2\text{O}$  проводили на термоанализаторе 1090 фирмы «Du Pont» с микрокалориметром ДСК-10. Навески ПВС (10–25 мг) помещали в герметичные ячейки. Темпе-

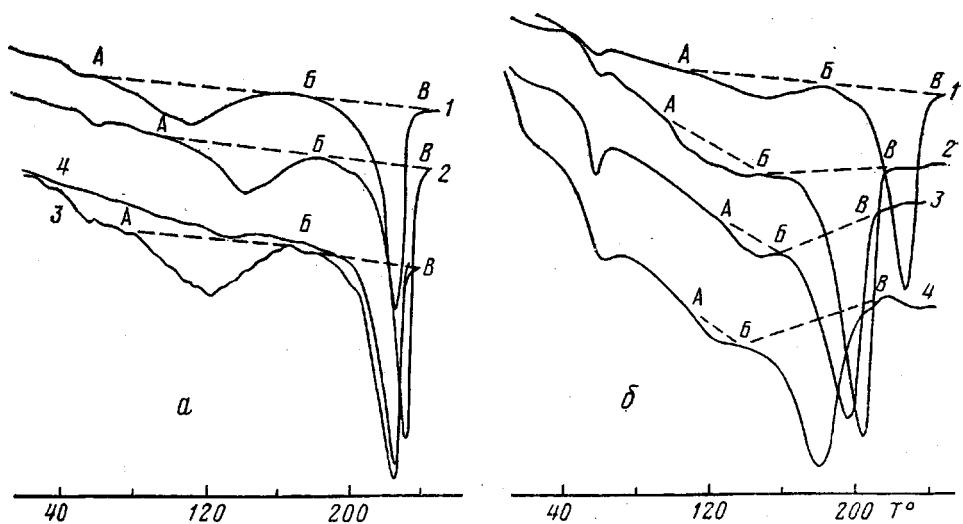


Рис. 1. Кривые ДСК образцов ПВС различных ММ (а) или с разными  $x$  (б); А–Б – интервал испарения воды; Б–В – интервал плавления ПВС; а: образцы 7/1 (1), 40/1 (2), 16/1 (3); 4 – образец 16/1, высушенный в вакууме при  $115^{\circ}$  в течение 100 ч; б:  $x=1$  (1), 9 (2), 12 (3) и 26% (4)

ратуру сканировали со скоростью 10–20 К/мин, значения  $Z$  определяли из данных по теплотам плавления по формуле

$$Z=100 \frac{M_0' \Delta H}{M_0 \Delta H_{\text{пл}}},$$

где  $M_0'$  и  $M_0$  – значения ММ мономерного звена в ацилированном ПВС и ПВС без ацетатных групп соответственно;  $\Delta H_{\text{пл}}$  и  $\Delta H$  – теплоты плавления (Дж/г) моноокристалла In (1550) [7] и исследуемого образца ПВС соответственно. Содержание  $H_2O$  в образцах ПВС определяли по формуле

$$H_2O (\%) = 100 \frac{\Delta H_{\text{исп}}^{\theta}}{\Delta H_{\text{исп}}^T},$$

где  $\Delta H_{\text{исп}}^{\theta}$ ,  $\Delta H_{\text{исп}}^T$  – экспериментальные и теоретические значения теплот испарения  $H_2O$  в интервале температур  $100$ – $148^{\circ}$  [6].

На рис. 1 представлены кривые ДСК для образцов ПВС, различающихся по ММ (рис. 1, а) и по  $x$  (рис. 1, б). Для обеих серий на кривых ДСК видны три эндотермических пика. Низкотемпературный пик, расположенный в области  $50$ – $60^{\circ}$ , по-видимому, характеризует переход ПВС из стеклообразного в высокоэластичное состояние [7]. Эндотермический

**Температура плавления, степень кристалличности, количество связанной воды в ПВС с различным содержанием ацетатных групп и ММ**

Марка ПВС	$M \cdot 10^4$	$T_{\text{пл}}^0$	$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	$Z$ , %	$\Delta H_{\text{исп}}$ , Дж/г	[ $H_2O$ ], вес. %
11/1	3,5	226	73,4	47,5	15,4	0,73
11/4	3,6	214	68,0	46,2	24,0	1,10
11/9	3,7	205	56,0	39,2	9,1	0,41
11/12	3,9	199	39,9	28,6	2,3	0,11
11/19	4,1	192	61,4	33,7	2,8	0,13
11/26	4,3	182	32,9	26,3	0,9	0,04
7/1 *	2,7	227	79,8	51,6	45,5	2,0
11/1	3,5	226	73,4	47,5	15,4	0,73
16/1 *	4,6	225	63,4	41,0	44,8	2,0
16/1 **	4,6	225	69,3	45,0	–	–
40/1 *	8,1	230	86,2	55,5	32,5	1,5

\* Образцы выдерживали в условиях 80%-ной влажности в течение 100 ч.  
\*\* Образец высушен в вакууме при  $115^{\circ}$ .

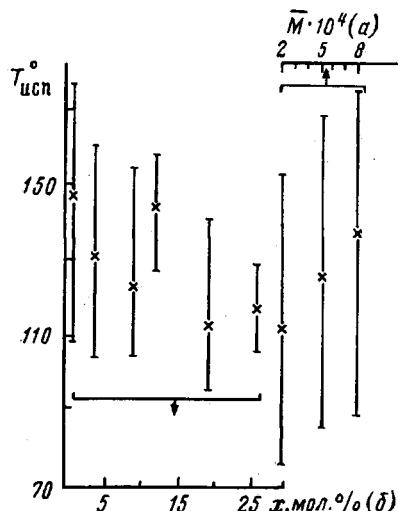


Рис. 2

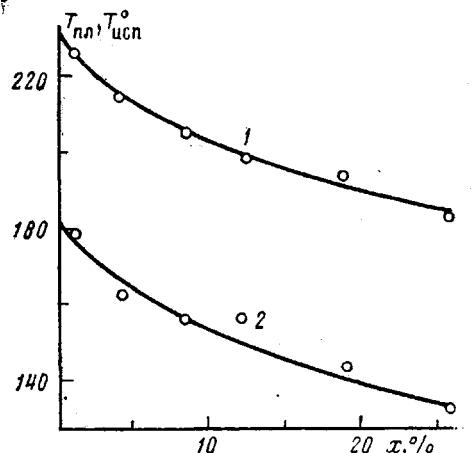


Рис. 3

Рис. 2. Температурные интервалы испарения воды из образцов ПВС, различающихся по  $x$  (а) или ММ (б). Крестиками отмечены максимумы температур испарения воды

Рис. 3. Зависимость температуры плавления (1) и верхней температуры испарения воды (2) от  $x$  для образцов ПВС марок 11/ $x$

пик, расположенный в интервале 90–170°, обусловлен испарением воды, связанной с полимером. Необходимо отметить, что на кривой ДСК у ПВС марки 16/1, предварительно высушенного в вакууме при 115° в течение 100 ч, отсутствует пик, расположенный в области 80–150° (рис. 1, а, кризая 4), что подтверждает сделанное отнесение этого пика к связанной с ПВС воде. Третий пик характеризует плавление полимерной кристаллической фазы. К  $T_c$  и  $T_{пл}$  были отнесены максимумы пиков 1 и 3, а в максимуме пика 2 проводили расчет содержания воды в ПВС по теплоте ее испарения.

В таблице представлены результаты определения  $T_{пл}$ ,  $\Delta H_{пл}$  и рассчитанное содержание кристаллической фазы в образцах ПВС, отличающихся степенью ацилирования или ММ. Как следует из этих данных, у ПВС, с разной ММ и малым  $x$  соотношение аморфной и кристаллической фаз приблизительно одинаково. У этих полимеров близки и  $T_{пл}$ , что свидетельствует о том, что концевые группы не вносят заметного вклада в надмолекулярную организацию этих полимеров. С увеличением  $x$  значения  $Z$  существенно снижаются, уменьшается и  $T_{пл}$ . Существенно, что плавление ПВС все же предшествует его деструкции. Деструкция начинается при  $T > 250^\circ$ , что не согласуется с данными работы [2].

Количество воды, остающейся в ПВС после проведения реакции метанолиза ПВА составляет  $\sim 1$  вес. % для ПВС марок 11/1 и 11/4 и уменьшается с увеличением  $x$  в макромолекулах. Так, у ПВС с  $x = 26\%$  количество связанной воды уменьшается до 0,04 вес. %, что связано с увеличением гидрофобности макромолекул (таблица).

Информацию о характере связывания воды и возможном расположении ее в ПВС дает рассмотрение температурных интервалов ее испарения (рис. 2). Для обеих серий образцов ПВС испарение воды протекает в широком интервале температур, составляющем 70–80°. Это свидетельствует о том, что энергии связывания воды в ПВС изменяются в широких пределах. Подобные изменения температур плавления воды в гелях ПВС наблюдали в работе [8].

Нижняя температурная граница испарения  $H_2O$  характеризует воду, наименее сильно связанную с полимером. У образцов ПВС 7/1, 16/1, 40/1, дополнительно сорбировавших 0,5–1 вес. %  $H_2O$  в процессе их выдерживания при 80%-ной влажности, до 30% воды испаряется при  $T < 100^\circ$  (рис. 1). Это свидетельствует о том, что адсорбированная полимером вода

находится практически в свободном состоянии. В то же время у серии образцов ПВС, адсорбировавших воду в процессе алкоголиза ПВА, ее испарение происходит при  $T > 100^\circ$ . Максимум испарения воды в этих образцах лежит в интервале  $115-140^\circ$ . Энергия связывания этой части воды оказывается на 1–1,5 кДж/моль больше, чем слабо связанный воды, по-видимому, за счет включения молекул воды в сеть водородных связей с гидроксильными группами полимера.

И наконец, можно выделить воду, которая испаряется в условиях предплавления ПВС, т. е. в интервале  $160-180^\circ$ . На рис. 3 представлены зависимости  $T_{\text{пл}}$  (кривая 1) и  $T_{\text{исп}}$  (кривая 2) для серии образцов ПВС с различным  $x$ . Кривые имеют симметричный ход и различаются по температуре на  $\sim 50^\circ$ , т. е. имеет место взаимосвязь между плавлением кристаллической фазы и испарением этой части воды, связанный, по-видимому, с кристаллитами ПВС.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sakurada J.* // Polyvinyl Alcohol Fibers. L., 1985. P. 54.
2. *Розенберг М. Э.* // Полимеры на основе винилакетата. Л., 1983. С. 106.
3. *Smith P., Lemstra P. S.* // Colloid Polymer Sci. A. 1980. V. 258. P. 899.
4. *Smith P., Lemstra P. S., Booij H. C.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 877.
5. *Ушаков С. Н.* // Поливиниловый спирт. Т. 1. Л., 1960. С. 110.
6. *Handbook Chemistry and Physics. Chem.* Cleveland, 1953. P. 2079.
7. *Finch C. A.* // Polyvinyl Alcohol. Properties and Application. L.; N. Y., 1973. P. 98.
8. *Tehnu H., Nuortila-Jokinen J., Sundholm F.* // Europ. Polymer J. 1988. V. 24. № 6. P. 505.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
27.12.88

Ереванское отделение Научно-производственного  
объединения «Пластполимер»

V. S. Pshezhetskii, A. A. Rakhnyanskaya, I. M. Gaponenko,  
Yu. Ye. Nalbandyan

#### STUDY OF POLYVINYL ALCOHOL BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY METHOD

#### Summary

PVA samples obtained by radical polymerization of vinyl acetate in methanol solution having various MM and various content of acetate groups have been studied by DSC method. An increase of the amount of acetate groups is accompanied by essential decrease of the crystalline phase fraction and of  $T_m$  and of the amount of water bound by PVA being equal to 2 weight % for 80% humidity. In this case the half of water is in the strongly bound state presumably being incorporated into the crystalline lattice of a polymer.