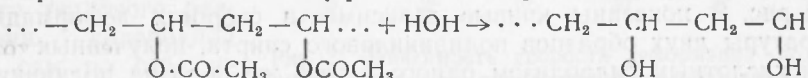


Э. И. БАРГ и Н. Н. МЕЛЬТЕВА

## К СТРУКТУРЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 8 VII 1953)

Большинство высокомолекулярных веществ можно с некоторым приближением разделить на аморфные и кристаллические. Существенно, что кристаллические полимеры всегда содержат значительные участки аморфной фазы (от 10 до 70% и более), при этом кристаллиты характеризуются широким спектром размеров и температур плавления. Известно также, что температура плавления кристаллитов зависит от температуры и скорости кристаллизации, а также от степени растяжения полимера. Характерными константами кристаллических полимеров являются поэтому интервал температуры плавления кристаллической фазы и так называемая температура стеклования аморфной фазы ( $T_g$ ). Последняя не зависит от кристаллизации полимера и концентрации кристаллической фазы и лежит у некоторых полимеров на сотни градусов ниже температуры фазового перехода (например, у политетрафторэтилена на 380—400°). Однако известны некоторые синтетические полимеры, которые не могут быть с достаточной определенностью отнесены к аморфным или кристаллическим полимерам, например поливиниловый спирт, получаемый гидролизом типично аморфного полимера — поливинилацетата



Замена ацетильных боковых групп на более полярные и компактные гидроксильные группы вызывает, наряду с увеличением межмолекулярного взаимодействия, характеризуемого, в частности, появлением водородной связи (<sup>1, 6</sup>), также, повидимому, и изменение в пространственной ориентации боковых групп цепи (<sup>2</sup>), что, естественно, может привести к образованию в поливиниловом спирте широких упорядоченных областей. Такие области были установлены Г. И. Дистлером и З. Г. Пинкером в неориентированных пленках поливинилового спирта на основе электронографических исследований (<sup>3, 4</sup>); при этом размеры кристаллитов были оценены в ~ 10—30 А. С. Н. Журков и Б. Я. Левин (<sup>5</sup>) показали, что структура кристаллитов в поливиниловом спирте образуется через водородную связь. Однако В. А. Каргин и И. Я. Петрова (<sup>7</sup>) на основе рентгенографических исследований пришли к выводу о жидкостной структуре поливинилового спирта; при этом они относят рентгеновскую картину за счет внутримолекулярного рассеивания и наличия ближнего порядка между цепями. Повидимому, данные электронной диффракции и рентгеновского анализа не могут привести к однозначному заключению о наличии кристаллитов в поливиниловом спирте.

Нам кажется, что исследования механической деформации в широком интервале температур могут, в дополнение к рентгено- и электронографическому анализу, дать указания о структуре таких полимеров.

Проведенные в этом направлении исследования свойств поливинилового спирта показали ряд существенных отличий в его поведении по сравнению с поведением типичных аморфных полимеров. Различие между поливиниловым спиртом и аморфными полимерами наблюдается в характере кривых растяжения в зависимости от температуры при по-

стоянном напряжении. Для ряда аморфных полимеров (полистирола поливинилацетата, поливинилбутирала, а также пластифицированных поливиниловых спиртов) эти кривые, имеющие экспоненциальный характер, представляют две почти перпендикулярные прямые, соединенные небольшо-

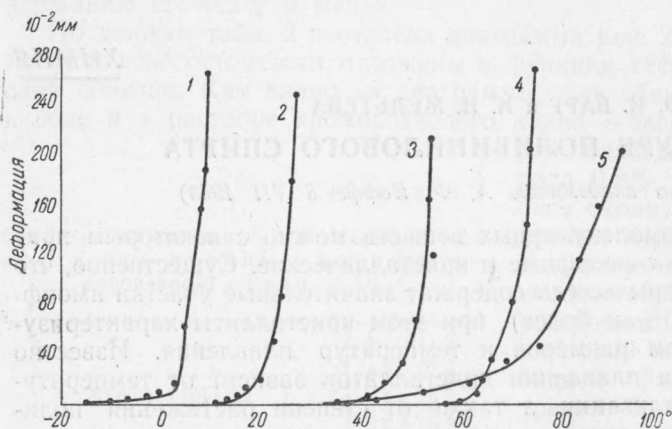


Рис. 1. Зависимость деформации различных полимеров от температуры при постоянном напряжении ( $\sigma = 50$  кг/см<sup>2</sup>; подъем температуры 1° в 5 мин.). 1 — поливиниловый спирт + 10 мол.% глицерина; 2 — поливинилацетат; 3 — поливинилбутираль; 4 — полистирол; 5 — поливиниловый спирт

шим искривленным участком (рис. 1). Точку пересечения касательной к восходящей части с нижней прямолинейной частью кривой рассматривают как точку  $T_c$  полимера, которая в этом случае может быть определена в сравнительно узких пределах. Однако полученные в тех же условиях кривые деформации непластифицированного поливинилового спирта резко отличаются пологим характером и не показывают обычной зависи-

мости между деформацией и температурой. Наглядно это может быть представлено кривыми зависимости скорости деформации поливинилового спирта от температуры.

На рис. 2 показаны кривые зависимости скорости деформации от температуры двух образцов поливинилового спирта, полученных щелочным и кислотным гидролизом одного и того же образца поливинилацетата ( $[\eta] = 1,6$ ). Как видно из рисунка, после первоначального прямолинейного участка при температуре около 60°, соответствующей  $T_c$  при заданном напряжении, кривая на широком участке становится зигзагообразной, что указывает на чередование ускорения и замедления деформации с ростом температуры. Лишь при 100—120° зигзагообразная кривая переходит в прямую, почти перпендикулярную оси абсцисс. Такой характер зависимости скорости деформации от температуры, не наблюдаемый для типично аморфных полимеров, указывает, по нашему мнению, на двухфазную структуру поливинилового спирта, на включение в состав основной аморфной фазы небольших кристаллических участков.

Характерная для аморфных областей при температуре выше  $T_c$  преимущественная диффузия сегментов цепи в направлении действия растягивающего напряжения должна, естественно, тормозиться образованием жестких связей (узлов) между цепями, скрепленных в кристаллической решетке. Число таких узлов неизменно при температуре ниже  $T_c$ , когда подвижность звеньев весьма мала. При более высоких температурах большая подвижность звеньев и распрямление цепей приводят к динамическому равновесию между кристаллической и аморфной фазами для каждой температуры и каждой степени растяжения. Равновесие устанавливается в процессе непрерывного плавления более легкоплавких кристаллитов и образования более высокоплавких. Этот процесс сопровождается одновременной ориентацией кристаллитов. В каком-то узком пределе температур мы получим максимум скорости кристаллизации с образованием кристаллов определенного узкого спектра плавления; за этим пределом температур повышение температуры и увеличение деформации должно снова привести к преобладанию процессов плавления

(разрушения) кристаллитов, после чего вновь наступит температурный интервал с преобладанием кристаллизации над плавлением и с образованием более высокоплавких кристаллитов.

Эти периодические процессы продолжают до достижения предельной температуры, выше которой кинетическая энергия уже не допускает закрепления звеньев в кристаллической решетке, т. е. до достижения температуры плавления полимера. Выше этой температуры полимер аморфен и его поведение должно соответствовать поведению аморфных полимеров.

Нам кажется, что характер кривой рис. 2 отражает именно такой процесс плавления и образования кристаллитов. Периодическое преобладание разрушения (плавления) кристаллитов приводит к увеличению скорости деформации, однако следующие за этим процессы, приводящие к преобладанию кристаллизации, вновь резко снижают скорость деформации. Образование и разрушение части водородных связей в этом интервале (6) не противоречит кристаллической схеме процесса, если считать, что структура кристаллитов образуется через водородную связь. Однако процесс теплового разрушения водородной связи сам по себе не может объяснить зигзагообразный характер кривой.

Отличие в поведении поливинилового спирта по сравнению с аморфными полимерами наблюдалось нами при изучении релаксации деформации пленок после длительных процессов растяжения. Результаты приведены в табл. 1. Растяжение пленок производилось на аппарате «Модуль» при комнатной температуре (21—24°) в течение многих суток. Постоянно действующее напряжение при растяжении было

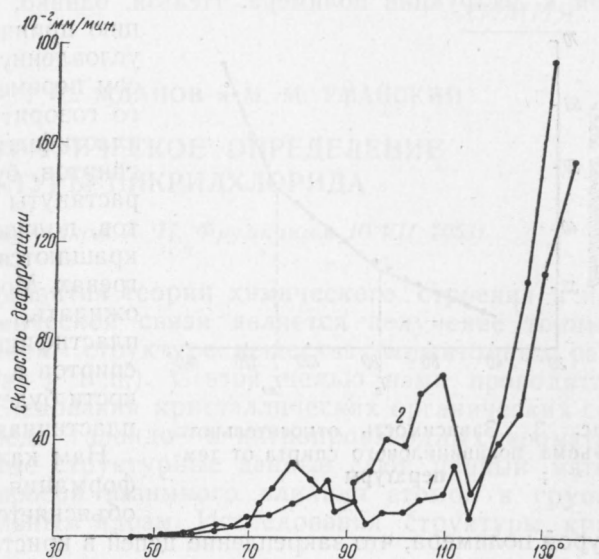


Рис. 2. Зависимость скорости деформации поливинилового спирта от температуры при постоянном напряжении ( $\sigma = 50$  кг/см<sup>2</sup>). 1 — полученный кислотным гидролизом поливинилацетата ( $[\eta] = 1,6$ ) с содержанием 1,8% ацетильных групп; 2 — то же щелочным гидролизом с содержанием 2,4% ацетильных групп

Таблица 1

Остаточная деформация пленок различных полимеров после растяжения при комнатной температуре

Полимер	Т-па стеклования в °	Напряжение при растяжении в кг/см <sup>2</sup>	Время растяжения в сутках	Удлинение после растяжения в %	Остат. деформация в % к удлинению
Поливинилацетат . . . . .	+ 28	68	13	480	0
Полихлорвинил + 60% трикрезол-фосфата . . . . .	- 10	25	14	180	0
Поливинилбутираль . . . . .	+ 45	80	38	280	0
Поливиниловый спирт + 50 мол. % глицерина . . . . .	- 25	50	20	290	0
Поливиниловый спирт . . . . .	+ 78	130	45	40	60

различно для каждого вида полимера и тем больше, чем выше  $T_c$  полимера. После растяжения определялась величина остаточной деформации после 1 часа нагрева пленок в термостате при температуре на 30—50° выше  $T_c$  полимера.

Как видно из таблицы, остаточная деформация для аморфных полимеров (в том числе для пластифицированного поливинилового спирта) равна нулю. В то же время пленки непластифицированного поливинилового спирта, несмотря на сравнительно небольшую величину достигнутой деформации, давали остаточную деформацию порядка 60%, которая не исчезала даже при прогреве до 150—160°, т. е. до температуры, близкой к деструкции полимера. Нельзя, однако, эту остаточную деформацию принимать за пластичную, обусловленную необратимым процессом перемещения цепей.

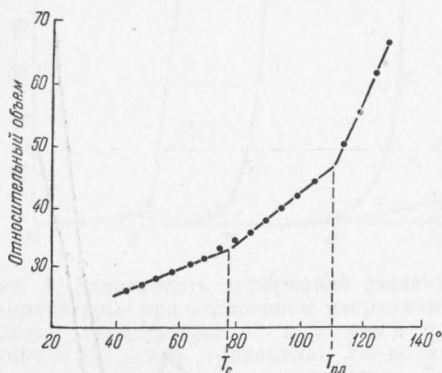


Рис. 3. Зависимость относительного объема поливинилового спирта от температуры

Против этого говорит тот факт, что пленки из пластифицированных поливиниловых спиртов, будучи в этих же условиях растянуты на многие сотни процентов, полностью и весьма быстро сокращаются уже при умеренных нагревах. Можно было бы, естественно, ожидать, что именно в случае пластифицированных поливиниловых спиртов в связи с уменьшением вязкости будет наблюдаться остаточная, пластичная деформация.

Нам кажется, что остаточная деформация поливинилового спирта объясняется кристаллической структурой полимера, что закрепление цепей в кристаллической решетке не допускает их сокращения.

Можно предполагать, что при длительных процессах растяжения увеличиваются концентрация кристаллической фазы, размеры кристаллитов и, соответственно, температура плавления полимера. В этом случае плавление кристаллической фазы и образование полностью аморфного полимера могут быть достигнуты лишь при более высоких температурах, лежащих выше температуры деструкции полимера.

В заключение мы хотели бы отметить, что кривые зависимости относительного объема от температуры имеют для поливинилового спирта обычно две точки изгиба: одну при 78—80°, характеризующую  $T_c$  и вторую около 110—115° (рис. 3). Второй изгиб является таким же пологим, как и первый, и, следовательно, не может однозначно указывать на точку фазового перехода, однако пологий характер этого изгиба мог бы быть объяснен небольшим содержанием кристаллической фазы и малыми размерами кристаллитов.

Вышеприведенные экспериментальные данные, полученные при изучении механико-деформационных свойств поливинилового спирта, могут быть проще всего объяснены, если считать, что в поливинилово-м спирте наряду с основной аморфной фазой находятся небольшие участки кристаллической фазы с т. пл. от 110 до 150° в зависимости от температурных и временных условий растяжения.

Поступило  
6 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Журков, ДАН, 47, 493 (1945). <sup>2</sup> С. W. Вупп, Nature, 159, 161 (1947), <sup>3</sup> Г. И. Дистлер, З. Г. Пинскер, ЖФХ, 23, 1281 (1949). <sup>4</sup> З. Г. Пинскер, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 473 (1949). <sup>5</sup> С. Н. Журков, Б. Я. Левин, ДАН, 67, 89 (1949). <sup>6</sup> Е. Ф. Гросс, С. И. Рыскин, Сборн. к 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, изд. АН СССР, 1950. <sup>7</sup> В. А. Каргин, И. Я. Петрова, ЖФХ, 25, 3, 345 (1951).