ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том VIII № 1
1966

УДК 678.01:53+678.744

ФОРМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ИЗ РАСТВОРА ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ОСАДИТЕЛЯ

С. П. Папков, С. Г. Ефимова, Н. В. Михайлов, Л. Ф. Быркова

Из большого числа проблем, связанных с механизмом выделения полимеров из раствора, особое значение имеет вопрос о физических формах систем, которые образуются после добавления в раствор осадителя в количестве, превышающем критическую величину совместимости. По внешним признакам можно выделить три формы: а) застудневание системы с образованием синерезирующего геля, б) расслоение системы с образованием двух жидких слоев, имеющих единую поверхность раздела, и в) отделение полимера в виде хлопьевидного осадка. К сожалению, до настоящего времени нет достаточно четкого представления о том, в каком взаимоотношении находятся все эти формы выделения полимера из раствора, т. е. являются ли они следствием принципиально различных механизмов распада однофазного раствора полимера или же различие форм только кажущееся, не связанное с механизмом их образования.

С целью получения дополнительных данных, которые способствовали бы выяснению этого вопроса, была проведена серия экспериментов с водными растворами поливинилового спирта (ПВС). Результаты этой работы описаны ниже.

Экспериментальная часть *

В качестве основного образца ПВС был взят полимер с содержанием ацетильных групп 0,83% и средним молекулярным весом 82 000. Растворы ПВС готовились путем набухания полимера в воде, нагревания до 95°, фильтрации через шоттовский фильтр № 3 и последующего охлаждения до комнатной температуры. Концентрация ПВС во всех случаях приводится в весовых процентах.

Предварительные опыты по осаждению ПВС из растворов показали, что в зависимости от характера осадителя и добавленного количества его наблюдаются все три типа превращений. При добавлении к водному раствору ПВС ацетона, метилового, этилового и диацетонового спиртов в количествах, несколько меньших тех количеств, при которых происходит быстрая коагуляция с выделением хлопьевидного осадка, протекает медленное превращение системы, приводящее через несколько часов или суток (в зависимости от количества осадителя и температуры) к застудневанию системы.

При добавлении в качестве осадителя *н*-пропилового, изопропилового и аллилового спиртов картина резко меняется. При введении таких коли-

* В проведении экспериментов участвовали З. И. Демкина и Л. Г. Народицкая.

честв этих веществ, которые соответствуют критической концентрации или лишь немного превышают ее, наблюдается относительно быстрое разделение раствора на два жидких слоя с отчетливой границей раздела между ними. Через некоторое время оба слоя становятся совершенно прозрачными, что свидетельствует о полной гомогенизации фаз.

Подобно тому, как это наблюдалось ранее для таких систем, как ацетат целлюлозы — хлороформ при нагревании и охлаждении [1] или нитрат целлюлозы — ацетон — вода при добавлении небольших избытков ацетона или воды [2], в системе ПВС — вода — *н*-пропиловый спирт (соответственно изопропиловый и аллиловый спирты) имеется полная обратимость, причем эта обратимость достигается как регулированием соотношения пропиловый спирт — вода, так и изменением температуры (нагревание — охлаждение). Полная обратимость, проверенная неоднократным переходом от однофазной системы к двухфазной и наоборот, свидетельствует о наличии термодинамического равновесия в системе.

Таблица 1

Количество осадителя (в объемных %) в критической точке при осаждении ПВС из 4%-ного раствора (25°)

Осадитель	Осадитель в критической точке, %	Тип осаждения
Ацетон	35,1	Застудневание
Метиловый спирт	54,5	То же
Этиловый спирт	57,6	» »
Диацетоновый спирт	58,2	» »
н-Пропиловый спирт	35,7	Расслоение
Изопропиловый спирт	48,9	То же
Аллиловый спирт	54,3	» »

Добавление значительного избытка осадителя и в этом случае приводит к образованию плотного осадка. Внешне осадок напоминает те осадки, которые образуются при добавлении к раствору ПВС избытка ацетона или метилового (этилового) спирта. Однако имеется и некоторое отличие, заключающееся в том, что осадок, полученный при приливании пропилового спирта, с течением времени не изменяется (или слегка становится прозрачнее), в то время как осадок от добавления ацетона постепенно становится все более мутным. Изменение светорассеяния в системе ПВС — вода — ацетон будет подробнее рассмотрено ниже.

Интересно отметить, что количество осадителя в ряду спиртов, необходимое для перехода от однофазного раствора к двухфазной системе (расслоение и застудневание), изменяется не монотонно, как это можно было бы ожидать, исходя из обычных представлений об изменении свойств в гомологическом ряду, а претерпевает скачок, что отчетливо видно из табл. 1, в которой суммированы результаты по определению критических точек осаждения полимера.

Как показывают описанные эксперименты, из трех разновидностей выделения полимера из раствора основными являются только две: застудневание и распад на два жидких слоя. Выпадение полимера в виде осадка наблюдается при добавлении избытка осадителя как для систем, дающих студень, так и для систем с разделением на жидкие слои. Причиной образования осадков при добавлении относительно большого избытка осадителя в случае застудневания является быстрый синерезис с механическим разушением студня, а в случае расслоения — очень медленное слияние частиц в общую фазу. Следовательно, образование осадка представляет собой не самостоятельную разновидность, а производную форму отделения полимера. Поэтому в дальнейшем мы будем сопоставлять только две основные формы отделения полимера — застудневание и расслоение.

С целью более детального изучения обеих форм распада и установления общности и различия их было решено подробнее рассмотреть наиболее типичные примеры таких систем. В качестве одной из них исследована система ПВС — вода — *н*-пропиловый спирт, для которой характерно образование двух жидких слоев.

Диаграмма состояния для системы ПВС — вода — *н*-пропиловый спирт была получена по двум методам: добавлением спирта к водному раствору ПВС (метод осаждения) и добавлением тщательно измельченного ПВС к соответствующим смесям воды и спирта (метод «набухания»). После установления равновесного состояния с образованием двух прозрачных слоев или (при повышенных концентрациях спирта) через 100—200 час. производили разделение слоев (для осадков — путем центрифугирования) и определяли концентрацию ПВС в слоях. Эксперименты проводили в запаянных ампулах, чтобы избежать изменения соотношения воды и пропилового спирта.

Результаты определения состава фаз по обоим методам приведены на рис. 1. Сплошная кривая проведена по точкам, определенным по методу осаждения. В начальной части кривой наблюдается совпадение точек, полученных по методу набухания, с точками, полученными по методу осаждения, но в правой части кривая состава второй фазы (набухший полимер) для второго метода отличается от кривой, полученной осаждением.

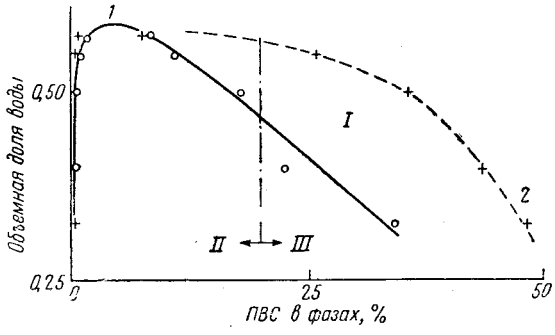

Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия в системе ПВС — вода — *н*-пропиловый спирт (температура 25°):

1 — по методу «осаждения»; *2* — по методу «набухания». *I* — область гистерезиса; *II* — область жидкого расслаивания; *III* — область «осадка»

Кривая фазового равновесия для системы ПВС — вода — *н*-пропиловый спирт является типичной бинодалью, характерной для равновесия аморфный полимер — низкомолекулярная жидкость. Левая ветвь кривой, отвечающая составу первой фазы, характеризуется малыми концентрациями ПВС, которые медленно нарастают при повышении содержания воды в системе. При достижении критической точки, которая лежит приблизительно при объемном соотношении вода : пропиловый спирт 0,60 : 0,40 и при концентрации полимера ~2%, система превращается в однофазную. И, наоборот, если исходить, как это было проделано в описанных экспериментах, из гомогенного раствора, то при увеличении содержания пропилового спирта выше указанного критического состава происходит распад системы на два жидких слоя.

Правая ветвь бинодали, наоборот, очень резко изменяется с изменением соотношения вода : пропиловый спирт. Если при соотношении растворитель : осадитель — 0,60 : 0,40 критическая концентрация составляет ~2—4% ПВС, то при соотношении этих компонентов 0,50 : 0,50 концентрация второй фазы становится равной приблизительно 18% ПВС, а при дальнейшем увеличении количества пропилового спирта концентрация ПВС во второй фазе достигает 40—50%. Укажем, что точность определения состава второй фазы невелика, так как из-за высокой вязкости ее равновесие достигается не всегда за конечные сроки. Условные границы жидкого расслоения и образования «осадка» отмечены на рис. 1 стрелками. Необходимо, однако, иметь в виду, что и в том, и в другом случае мы имеем дело с жидким расслоением. Таким образом, типичный пример образования «осадка» полимера при добавлении большого избытка осадителя сводится к возникновению такой двухфазной системы, в которой концентрация полимера во второй фазе так велика, что эта фаза — аморфная по своей структуре — представляет собой практически нетекучий раствор.

Типичным примером застудневающих систем является система ПВС — вода — ацетон. При добавлении к водному раствору ПВС определенного

количества ацетона происходит постепенное застудневание раствора. Время застудневания зависит от исходной концентрации ПВС, от количества добавленного ацетона и от температуры, как это видно из табл. 2.

Резкая зависимость скорости застудневания от температуры, концентрации полимера и количества добавленного осадителя характерна для любых застудневающих систем с участием полимера, и растворы ПВС в этом отношении не являются исключением. Однако у этой системы есть одна интересная особенность, которая, насколько нам известно, не описана для других застудневающих полимерных систем. Если в случае других систем процесс застудневания сопровождается появлением слабой опалесценции, указывающей на образование или очень малых частиц новой фазы, или на близость показателей преломления обеих фаз, то в системе ПВС — вода — ацетон (или соответственно метиловый и этиловый спирты) в процессе застудневания возникает прогрессивно возрастающее помутнение, которое можно объяснить только как образование новой фазы с большой поверхностью раздела или резко отличающейся от среды по показателю преломления. Для того чтобы установить, существует ли непосредственная связь между помутнением системы и процессом студнеобразования или же эти процессы являются независимыми, были проделаны эксперименты по параллельному определению оптической плотности застудневающей системы ПВС — вода — ацетон и ее вязкости, которая служит косвенной характеристикой процесса застудневания. Вязкость определяли в относительных величинах по истечению растворов в вискозиметре. Оптическую плотность определяли на фотоэлектрическом калориметре ФЭК-М.

Таблица 2

Время застудневания раствора ПВС при добавлении ацетона

Концентрация ПВС, вес. %	Объемная доля ацетона в смеси, %	Время застудневания (часы) при температурах, °С	
		2	25
4	0,357	24	168
4	0,375	5	60
4	0,390	2,5	22
8	0,333	5	96
8	0,357	2,5	60
8	0,375	1,75	33
8	0,390	1,5	20

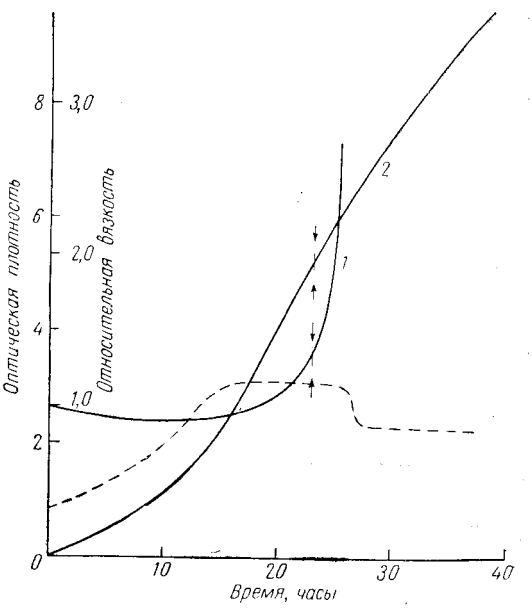

Рис. 2. Изменение вязкости (*1*) и оптической плотности (*2*) раствора ПВС во времени после добавления 39,2 об.% ацетона. Оптическая плотность дана в произвольных единицах. Пунктирная кривая — дифференциальная кривая оптической плотности

На рис. 2 приведены кривые, характеризующие изменение во времени вязкости и оптической плотности 4%-ного раствора ПВС при добавлении 39 объемн. % ацетона. Вязкость системы вначале несколько уменьшается, а затем, начиная с определенного времени, резко возрастает, и система переходит из жидкого раствора через подвижный студень к твердому студню, который затем начинает синерезировать. Начало застудневания отмечено на кривых вертикальными пунктирными линиями. Нарастание оптической плотности характеризуется S-образной кривой, причем максимум дифференциальной кривой оптической плотности

приходится приблизительно на период начала возрастания вязкости. В области завершения застудневания и начала синерезиса наблюдается некоторое уменьшение прироста мутности.

Обсуждение результатов

По аналогии с низкомолекулярными системами, для растворов полимеров возможны два варианта превращений при распаде однофазного раствора: 1) образование двух аморфных фаз в виде сосуществующих равновесных растворов и 2) выделение кристаллического полимера, находящегося в равновесии с его насыщенным раствором.

На рис. 3 схематически изображены возможные типы равновесия в системе полимер — растворитель, причем по оси абсцисс отложен состав, а по оси ординат — температура или количество добавленного осадителя (в зависимости от того, берется ли сечение объемной диаграммы состояния системы по постоянной концентрации осадителя и переменной температуре или по постоянной температуре и переменной концентрации осадителя).

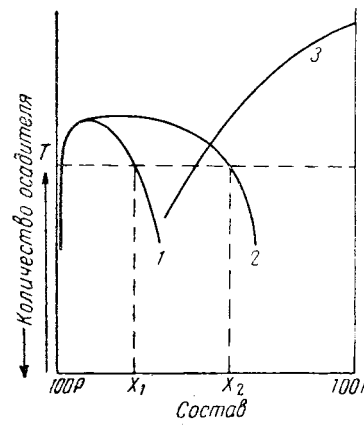

Рис. 3. Диаграмма кристаллического и аморфного равновесия:

1 и *2* — аморфное равновесие с различными концентрациями полимера во второй фазе; *3* — равновесие для кристаллизующегося полимера. *Р* — растворитель; *П* — полимер

Кривая *1* соответствует случаю аморфного равновесия с образованием двух жидких слоев, причем концентрация во второй фазе (X_1) и соответственно вязкость этой фазы относительно невелики, что обеспечивает сравнительно быстрое и полное разделение слоев.

Кривая *2* передает случай аморфного равновесия с высокой концентрацией полимера во второй фазе (X_2), при этом из-за высокой вязкости фазы происходит или выделение ее в виде хлопьевидного осадка, или, при медленном разделении фаз, образование студня, который представляет собой систему с незавершенным расслоением [3].

Кривая *3* характерна для системы, содержащей легко кристаллизующийся полимер. В этом случае одна фаза представляет собой насыщенный раствор полимера, а вторая — кристаллический полимер.

Примерами систем, передаваемых кривой *1*, могут служить системы ацетат целлюлозы — хлороформ или нитрат целлюлозы — вода — ацетон. Примером кривой *2* является кривая равновесия для системы ацетат целлюлозы — бензиловый спирт [4]. В качестве примера системы, передаваемой кривой *3*, можно указать на систему полиэтилен — ксилол, которая подробно рассмотрена Ричардсом [5].

К каким же из указанных выше типов равновесия можно отнести системы с поливиниловым спиртом? Не вызывает сомнения возможность отнесения системы ПВС — вода — пропиловый спирт к типу, передаваемому кривой *1*. Действительно, как показано выше, в этой системе достаточно быстро устанавливается равновесие с образованием двух четко разграниченных растворов, причем система хорошо обратима. Ни в одной из изученных систем с участием ПВС не наблюдается с достаточной отчетливостью тот тип равновесия, который передается кривой *3*. В отличие от полиэтилена, который кристаллизуется достаточно легко, для ПВС кристаллизация затруднена. Тем не менее для растворов ПВС (особенно для высоких концентраций) наблюдается ряд аномальных явлений, которые можно истолковать как необратимое образование упорядоченных агрегатов [6]. Это обстоятельство позволяет выдвинуть предположение, что выделение полимера в системе ПВС — вода — ацетон и в аналогичных

ей системах состоит из двух процессов. Первичным процессом является образование студня, т. е. аморфное расслоение с образованием в качестве одной из фаз высококонцентрированного раствора полимера. Схематически это передается кривой *2* на рис. 3. Далее в этой фазе начинается второй процесс — возникновение упорядоченных агрегатов.

Наблюдаемое в экспериментах прогрессивное помутнение студней в системе ПВС — вода — ацетон свидетельствует об образовании частиц, существенно отличающихся от среды по показателю преломления.

Если предлагаемые здесь объяснения распространить на другие полимеры, то в общем виде механизм взаимодействия раствора полимера с осадителем сводится к следующему. При добавлении осадителя в количестве, превышающем критическую величину, первоначально протекает процесс распада системы на две аморфные фазы. Состав фаз зависит от типа осадителя. Первая фаза во всех случаях очень бедна полимером. Вторая фаза, более богатая полимером, в зависимости от концентрации полимера или выделяется в виде отдельного слоя, или образует остов студня, в который включены частицы первой, низковязкой фазы. На этом заканчивается первая стадия распада раствора полимера при добавлении осадителя. Можно отметить, что при избытке осадителя образуется «осадок» полимера, который представляет собой или «не слившиеся» частицы второй фазы, или раздробившийся студень.

Вторая стадия заключается в установлении нового равновесия уже внутри выделившихся на первой стадии фаз, точнее — во второй фазе. Скорость протекания процесса выделения вторичных агрегатов и степень их упорядоченности зависят от свойств полимера и от его концентрации во второй аморфной (равновесной) фазе. У легко кристаллизующихся полимеров (например, полиэтилен) обе стадии разделены очень малыми промежутками времени. У практически не кристаллизующихся полимеров (например, вторичный ацетат целлюлозы) процесс заканчивается на первой стадии. Наконец, у полимеров типа ПВС процесс образования вторичных агрегатов идет медленно и характерен преимущественно для тех систем, где осадитель вызывает образование второй аморфной фазы с высокой концентрацией полимера, т. е. для систем с застудневанием.

Выводы

1. На примере систем ПВС — вода — осадитель рассмотрены все физические формы распада однофазного раствора на две фазы: застудневание, разделение на жидкие слои и выпадение осадка.

2. Особенности жидкого расслоения исследованы подробнее на примере системы ПВС — вода — *н*-пропиловый спирт, особенности застудневания — на примере системы ПВС — вода — ацетон. Найдено, что при застудневании наблюдается прогрессивное помутнение системы, свидетельствующее о вторичном процессе — образовании упорядоченных агрегатов.

3. Предложена общая схема процессов, протекающих при добавлении осадителя к однофазному раствору полимера.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
12 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, В. А. Каргин, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, **10**, 156, 607, 1937.
2. С. П. Папков, Высокомолек. соед., **1**, 84, 1959.
3. С. П. Папков, Коллоидн. ж., **19**, 333, 1957.
4. E. Mardles, Kolloid-Z., **49**, 2, 1929.
5. R. B. Richards, Trans. Faraday Soc., **42**, 10, 1946.
6. T. Matsuo, H. Inagaki, Makromolek. Chem., **53**, 130, 1962; S. Peter, H. Fasbender, Kolloid-Z., **196**, 125, 1964.

FORMS OF PRECIPITATE APPLARED FROM POLYVINYLALKOHOL SOLUTION AT PRECIPITANT ADDITION

S. P. Papkov, S. G. Efimova, N. V. Mikhailov, L. F. Byrkova

Summary

On the example of polyvinylalkohol (PVA) — water — precipitant system all the physical forms of the one phase solution separation into two phases such as gelation, separation onto liquid layers and precipitate formation were considered. The peculiarities of liquid phase separation were studied in detail on the example of PVA — water — *n*-propanol system, the peculiarities of gelation on the example of PVA — water — aceton system. It was noted that there occure progressive turbidification of the system giving the exidence of the secondary process of ordered aggregates formation. The general scheme of the processes taking place at the addition of precipitant to one phase polymer solution is proposed.