

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VIII

1966

№ 6

УДК 678.01:53+678.744

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ СТУДНЯ

*С. П. Папков, С. Г. Ефимова, М. В. Шаблыгин,
Н. В. Михайлов*

В предыдущем сообщении [1] при рассмотрении системы поливиниловый спирт (ПВС) — вода — ацетон было показано, что при определенной концентрации осадителя (ацетона) раствор ПВС застудневает, причем в процессе застудневания наблюдается прогрессивно возрастающее помутнение, значительно превосходящее опалесценцию обычных студней. На основании сопоставления оптической плотности и вязкости застудневающихся растворов было высказано предположение, что первичным процессом является образование студня, т. е. аморфное расслоение, в ходе которого система распадается на две фазы, причем одна из них — высококонцентрированная — образует остов студня. Именно в этой фазе и начинается второй процесс — возникновение упорядоченных агрегатов. Такое упорядочение может представлять собой кристаллизацию, что вполне вероятно, так как концентрированную фазу следует рассматривать как пересыщенный раствор по отношению к равновесному раствору над кристаллическим полимером. Прогрессивное помутнение является косвенным указанием на выделение новой (кристаллической) фазы.

В настоящей работе для выяснения процессов, происходящих при застудневании растворов ПВС, был использован метод инфракрасной спектроскопии. Работами Тодокоро и соавторов [2] было показано, что полоса 1146 см^{-1} в ИК-спектрах ПВС отражает симметрию С—О—связей и регулярность трансконфигурации зигзагообразной цепи в кристаллических областях. Предположение Кримма [3], что эта полоса определяется колебаниями С—О—С-групп, образующихся при термическом сплавлении полимера, оказалось несостоятельным. В последующих работах Тодокоро [4] и Хааза [5] однозначно показано, что полоса 1146 см^{-1} может служить для характеристики кристалличности ПВС. Этими авторами была подробно изучена кристаллизация ПВС при нагревании его до 200° . При повышении температуры интенсивность полосы 1146 см^{-1} возрастает, что свидетельствует об увеличении кристалличности образца. К таким же результатам привело и изучение плотности образцов. Эти данные позволяют использовать изменение полосы 1146 см^{-1} для установления кристалличности ПВС в изучаемых нами системах.

Экспериментальная часть

Для исследования был использован образец лакового ПВС со средней степенью полимеризации 1725 и степенью омыления 98,8%. Для удаления примесей и загрязнений порошок тщательно промывали холодной водой и ацетоном и высушивали при $30\text{--}40^\circ$ в вакуум-сушильном шкафу.

Были изучены системы ПВС — вода — ацетон и ПВС — вода — NaCl. При добавлении раствора NaCl к водному раствору ПВС, так же как и при добавлении ацетона, образуется студень, причем и в этом случае скорость образования студня зависит от концентраций ПВС и осадителя и от температуры. Здесь также наблюдается возрастание мутности системы во времени. Для снятия ИК-спектров из таких систем получали пленки толщиной 10—15 μ , которые высушивали в экскаторе

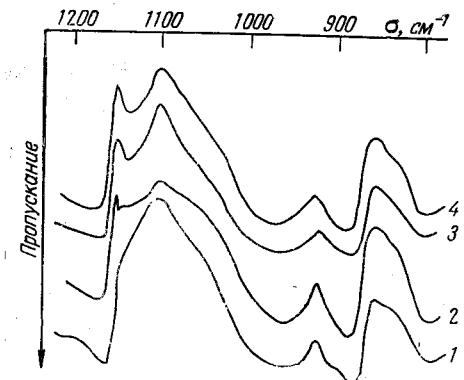


Рис. 1

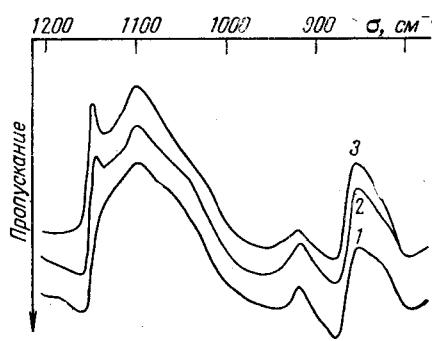


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры для пленок ПВС, способ получения которых приведен в таблице (номера кривых соответствуют номерам пленок)

Рис. 2. Изменение ИК-спектра пленок ПВС в зависимости от набухания и прогрева (обозначения кривых см. таблицу)

над хлористым кальцием. Наряду с этим были получены пленки непосредственным застудневанием раствора ПВС, нанесенного тонким слоем на стеклянную пластинку путем обработки ацетоном или раствором хлористого натрия (200 г/л).

В отличие от прозрачных пленок, получаемых из раствора ПВС высушиванием на воздухе (типа А), т. е. без добавления осадителя, пленки, образующиеся при осаждении ацетоном или раствором NaCl, имели молочно-белый цвет (типа Б). Здесь следует попутно отметить интересные превращения, наблюдаемые при высушивании пленок из студней ПВС, полученных осаждением ацетоном. При медленном высушивании они превращаются из молочно-белых в прозрачные. Это объясняется, очевидно, тем, что ацетон испаряется раньше, чем вода, и происходит повторное растворение полимера. Лишь при большом избытке ацетона и при высушивании в парах ацетона молочно-белый цвет пленок сохраняется. В пленках, полученных с NaCl, а также с другими нелетучими осадителями, подобного перехода из типа Б в тип А не наблюдается.

Все эксперименты по получению студней и пленок проводили при комнатной температуре (20—22°). ИК-спектры снимали на приборе Н-800 с призмой из хлористого натрия.

На рис. 1 приведены некоторые ИК-спектры пленок ПВС. Как видно из рисунка, для пленок типа А (кривая 1) полоса поглощения при 1146 cm^{-1} проявляется слабо. В то же время при осаждении пленки на стекле ацетоном (кривая 2) или раствором NaCl (кривая 3) возникает отчетливая полоса 1146 cm^{-1} . Отчетливое разрешение этой полосы характерно и для пленки, полученной высушиванием студня с NaCl (кривая 4). Для ориентировочной оценки кристалличности исследованных нами пленок было подсчитано отношение оптической плотности полосы 1146 cm^{-1} к оптической плотности полосы 850 cm^{-1} . Величины этого отношения приведены в таблице.

Чтобы подтвердить факт кристаллизации ПВС при нормальной температуре в пленках, проходящих при их получении стадию студня, было проведено сопоставление их ИК-спектров со спектром пленки типа А, подвергнутой нагреванию в течение 1 часа при 170°. В этих условиях, как это отчетливо показано Фудзи [6], ПВС частично кристаллизуется, что и констатируют по изменению оптической плотности полосы 1146 cm^{-1} . Действительно, для прогретой в указанных выше условиях пленки типа А получена кривая поглощения (рис. 2, кривая 3), совпадающая с аналогичными кривыми для образцов, проходящих стадию студня.

Для характеристики исследованного нами полимера важно отметить, что он относится к обычным образцам ПВС с отчетливо выраженной синдиотактичностью, о чем свидетельствует наличие полосы 916 см^{-1} . Как показал Фудзи [4], для изотактического полимера эта полоса отсутствует. Для характеристики синдиотактичности Фудзи использовал соотношение

Характеристика кристалличности пленок ПВС, полученных различными методами

Пленка №	Метод получения пленки	Отношение плотностей D_{916}/D_{850}	Графические данные
1	Высушивание 4%-ного водного раствора ПВС	0,67	Рис. 1, кривая 1
2	Коагуляция пленки из 16%-ного раствора ПВС ацетоном	1,28	Рис. 1, кривая 2
3	Коагуляция пленки из 16%-ного раствора ПВС раствором NaCl	1,41	Рис. 1, кривая 3
4	Высушивание студня, образованного добавлением NaCl к 4%-ному раствору ПВС	1,47	Рис. 1, кривая 4
5	Высушивание 16%-ного водного раствора ПВС	0,83	Рис. 2, кривая 1
6	Пленка № 5 после 1-часового прогрева при 170°	1,52	Рис. 2, кривая 3
7	Пленка № 5 после набухания в парах воды	1,36	Рис. 2, кривая 2

оптических плотностей полос 916 и 850 см^{-1} . Оказалось, что эта величина зависит от природы эфира, использованного для получения ПВС. Так, для ПВС, получаемого омылением поливинилацетата, указанное отношение составляет, по данным Фудзи, $0,42$ — $0,44$. В наших опытах величина D_{916}/D_{850} изменялась в интервале $0,35$ — $0,44$.

Обсуждение результатов

Приведенные выше данные позволяют предположить, что образование студней ПВС путем добавления к его водным растворам органических и неорганических осадителей может сопровождаться частичной кристаллизацией полимера, чем и объясняется прогрессивное помутнение студня. Этот процесс частичной кристаллизации полимера происходит при комнатной температуре. До сих пор принималось [4, 6, 7], что кристаллизация ПВС протекает только при высоких температурах.

Как видно из приведенных данных, условием кристаллизации ПВС при комнатной температуре является образование студня. Пленка, полученная испарением водного раствора ПВС без каких-либо добавок (кривая 1, рис. 1), обладает очень слабо выраженной кристалличностью.

Сам факт кристаллизации ПВС при образовании студня при нормальной температуре не является неожиданным, если учесть, что к предпосылкам кристаллизации полимера, кроме регулярности строения цепных молекул, относятся еще два условия: а) относительно большое «пересыщение» раствора, что определяет достаточно высокую скорость кристаллизации, и б) сохранение вязкости системы ниже определенного предела, чтобы обеспечить необходимую подвижность макромолекул. Рассмотрим с этой точки зрения кристаллизацию ПВС, отметив предварительно, что здесь мы не касаемся механизма возникновения и возможности существования кристаллических зародышей. При испарении водного раствора ПВС (без добавления осадителя) система кратковременно оказывается на стадии высокого пересыщения, однако кристаллизация не успевает пройти в достаточной степени, поскольку быстрое испарение воды приводит к стеклованию ПВС и к снижению скорости кристаллизации практически до нуля. В результате образуется пленка с очень низкой степенью кристалличности.

При высоких температурах вязкость резко снижается (температура стеклования ПВС — 100 — 130°) и кристаллизация становится возможной даже в отсутствие воды, что видно из изменения ИК-спектра для прогретой

пленки (кривая 1, рис. 2). Еще более резко возрастает кристалличность ПВС при температурах, близких к точке плавления, как об этом свидетельствует опыт получения высокопрочных ПВС-волокон. Сильное увлажнение пленки, даже при невысокой температуре, приводит к повышению подвижности макромолекул и увеличивает кристалличность полимера. Проведенные нами опыты подтверждают соответствующие выводы, сделанные Хаасом [5] и Пристом [8].

Каким же образом выполняются условия «пересыщения» и предельной вязкости при студнеобразовании? Как отмечалось, застуднение можно

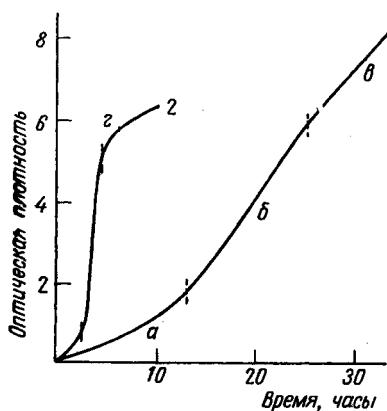


Рис. 3. Изменение оптической плотности системы полимер — растворитель — осадитель во времени в процессе студнеобразования:

1 — система ПВС — вода — ацетон,
2 — система полиэтилентерефталат — крезол — бензиловый спирт. Величины оптической плотности приведены в произвольных единицах

рассматривать как процесс распада однофазного (гомогенного) раствора на две фазы, одна из которых, образующая структурный остов студня, представляет собой высококонцентрированный раствор полимера. Образование этой фазы идет путем обеднения растворителем неравновесного раствора полимера (отделение низкоконцентрированной фазы). Следовательно, в ходе студнеобразования фаза, содержащая основное количество полимера, проходит все стадии концентрирования полимера, т. е. все области «пересыщения». Равновесная концентрация этой фазы очень высока и остов студня приближается по свойствам к твердому телу. Но к этой равновесной концентрации студень приближается постепенно, так как скорость установления равновесия пропорциональна все уменьшающейся разнице химических потенциалов компонентов в равновесных фазах и в неравновесном растворе.

Исходя из этого, следует ожидать, что скорость кристаллизации при образовании студня вначале будет возрастать за счет увеличения степени пересыщения полимера (в фазе, образующей остов студня), а затем снижаться из-за повышения вязкости, приближающейся к вязкости твердого тела. Если считать, что за прогрессивное помутнение студней ПВС ответственна кристаллизация полимера, то приведенная в предыдущем сообщении [1] кривая изменения оптической плотности застудневающих растворов ПВС полностью соответствует описанной выше картине. На рис. 3 воспроизведена одна из таких кривых, причем участок *a* отвечает постепенному росту степени пересыщения, участок *б* — оптимальному соотношению между степенью пересыщения и подвижностью макромолекул (вязкость среды), а участок *в* — уменьшению скорости кристаллизации из-за приближения вязкости концентрированной фазы студня к предельной величине.

Проводимое нами в настоящее время изучение условий студнеобразования и кристаллизации различных полимерных систем подтверждает основные закономерности, найденные для системы ПВС — вода — осадитель. Не входя здесь в подробное обсуждение результатов этих работ, которые будут опубликованы отдельно, приведем для примера кривую изменения оптической плотности для системы полиэтилентерефталат — крезол — бензиловый спирт (кривая 2, рис. 3). На примере этой системы отчетливо видно резкое замедление скорости кристаллизации после завершения основного процесса студнеобразования (область *в*).

Фазовые превращения в системе ПВС — вода — осадитель имеют неосредственное отношение к тем процессам, которые протекают при фор-

мовании волокон и пленок из этого полимера. Представляет интерес в дальнейшем рассмотреть последовательно все стадии этих процессов с точки зрения изложенных здесь представлений о студнеобразовании и кристаллизации в студнях.

Выводы

1. Рассмотрены особенности ИК-спектров пленок ПВС, полученных при обычных температурах как непосредственным испарением воды из раствора полимера, так и через стадию студнеобразования (при добавлении осадителя).

2. Отмечено, что при прохождении системы через стадию студня резко возрастает интенсивность полосы 1146 cm^{-1} , которая характеризует кристалличность полимера.

3. Обсужден возможный механизм кристаллизации полимера в студнях ПВС.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
31 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, С. Г. Ефимова, Н. В. Михайлов, Л. Ф. Быркова, Высоко-молек. соед., 8, 69, 1966.
2. Н. Тодокоро, S. Seki, G. Nitta, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 559, 1955; J. Chem. Phys., 23, 1351, 1955; J. Polymer Sci., 22, 563, 1956.
3. S. Krimm, C. J. Ling, G. B. Sutherland, J. Polymer Sci., 22, 227, 1957.
4. H. Todokoro, K. Kazai, S. Seki, J. Nitta, J. Polymer Sci., 26, 372, 1957.
5. H. O. Haas, J. Polymer Sci., 26, 491, 1957.
6. K. Fujii, T. Mochuzaki, S. Imoto, J. Ukido, M. Matsumoto, J. Polymer Sci., 2A, 232, 1964.
7. М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Физика твердого тела, 6, 1333, 1964.
8. W. J. Priest, J. Polymer Sci., 6, 699, 1951.

CRYSTALLIZATION OF POLYVINYLALKOHOL (PVA) AT GEL FORMATION

S. P. Papkov, S. G. Efimova, M. V. Shablygin N. V. Mikhailov

Summary

At studying IR-spectra of PVA films formed at room temperatures by evaporation of water from the polymer solution or by gelation (at precipitant addition) it was shown that in latter case the crystallinity bond at 1146 cm^{-1} was sharply increased. It was suggested at gel formation proceeding through phase separation on low and highly concentrated phases in latter there are favourable conditions of crystallization («oversaturation» of polymer solution, high mobility of macromolecules). It was considered the mechanism of crystallization in gels.