

УДК 541.64:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

*В. М. Андреева, А. А. Аникеева, Б. И. Лирова,
А. А. Тагер*

Исследование свойств и структуры растворов поливинилового спирта (ПВС) в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и воде в области температур 25—150° методами поляризационной микроскопии, рентгенографии, ИК-спектроскопии и релеевского рассеяния света показало, что для растворов ПВС в диметилформамиде, так же как и в глицерине и этиленгликоле наблюдается «кристаллическое» расслоение. Кристаллическая структура ПВС, выделяемого из растворов в этих растворителях, подтверждена прямыми структурными методами исследования этих систем. Полученные результаты свидетельствуют о том, что резкое возрастание светорассеяния с последующим его спадом наблюдается как для систем, обладающих макрорасслаиванием, так и при образовании студней, и, следовательно, является следствием микрорасслаивания системы.

Известно, что регулярно построенные кристаллизующиеся полимеры из-за кинетических затруднений не всегда кристаллизуются [1]. Этим объясняется, например, что до недавнего времени не удавалось получить макроскопической кристаллической фазы поливинилового спирта (ПВС). Только использование таких растворителей, как диолы и триолы, т. е. жидкостей со структурой, подобной структуре ПВС, позволило получить сферолиты и единичные монокристаллы этого полимера. Данные о структуре ПВС, выделяемого из его растворов в других широко применяемых растворителях — воде, диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО), — либо вообще отсутствуют, либо противоречивы. Так, например, диаграмма состояния водных растворов ПВС говорит об «аморфном» расслоении этой системы [2, 3], в то время как имеются указания на получение кристаллического ПВС из растворов его в воде [4].

В этой связи представляло интерес исследование свойств и структуры растворов ПВС в ДМФА, ДМСО и в воде.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали фракцию ПВС с молекулярным весом 84 000 и ацетильным числом 2,3%.

Изучали диаграммы состояния растворов ПВС и структуру растворов. Для исследования применяли методы поляризационной микроскопии, рентгенографии, ИК-спектроскопии и релеевского рассеяния света. Исследовали умеренно концентрированные растворы ПВС с концентрацией до 10% и пленки, содержащие от 93 до 96% ПВС. Последние готовили из 2%-ных растворов испарением растворителей при 145°.

Фракционирование проводили из 5%-ного водного раствора полимера методом дробного осаждения. Раствор готовили нагреванием в течение нескольких часов при 90—95°. К охлажденному до комнатной температуры раствору при постоянном перемешивании приливали осадитель (ацетон). Полученные фракции полимера переосаждали в 10-кратный по сравнению с объемом приливаемого раствора объем ацетона. Образцы сушили до постоянного веса при остаточном давлении 0,1 мм при 80°. Для исследования использовали наиболее высокомолекулярную фракцию.

Молекулярный вес фракций определяли вискозиметрически с использованием уравнения $[\eta] = 5,9 \cdot 10^{-4} M^{0,85}$ [5] и методом светорассеяния. Ацетильные числа определяли по методике [6].

ДМФА тщательно обезвоживали многократной перегонкой над пятиокисью фосфора, после чего его абсолютная вязкость совпадала с литературным значением ($0,76 \text{ пуз}$) [7]. ДМСО длительное время сушили над прокаленным сульфатом магния, как это предложено в работе [8], с последующей многократной перегонкой под вакуумом. Показатели предломления и температуры кипения применяемых растворителей соответствовали литературным данным.

Диаграммы состояния были изучены по методике, описанной в работе [9].

Для получения рентгенограмм использовали аппарат УРС-55. Для выделения монохроматического излучения с длиной волны $1,542 \text{ \AA}$ применяли фильтр из углекислого никеля. Съемку производили по методу Дебая при комнатной температуре.

Микрофотографии были получены с помощью поляризационного микроскопа МИН-8. Этим методом были исследованы как пленки ПВС, содержащие растворитель, так и капли гетерогенных при комнатной температуре смесей полимер — растворитель (с концентрацией полимера от 0,2 до 10%).

ИК-спектры записывали на дифрактометре UR-20 с призмой из NaCl . Водные растворы ПВС снимали в кюветах с окнами из KRS-5 с применением компенсационной техники. Для исследования спектров в интервале температур $25-130^\circ$ использовали специальные кюветы.

Светорассеяние растворов измеряли на нефелометре, описанном в работе [10]. Там же дана методика очистки растворов и растворителей от пыли.

Результаты и их обсуждение

При исследовании растворов ПВС в ДМСО не было обнаружено расслоения: в интервале температур $20-150^\circ$ растворы оставались прозрачными. Прозрачные растворы ПВС и ДМФА, приготовленные при 140° , мутнели при охлаждении. При этом в разбавленных растворах по всему объему образовывались рыхлые хлопья, которые очень длительное время не оседали; более концентрированные растворы образовывали студни.

Диаграммы состояния растворов ПВС в глицерине и этиленгликоле (ЭГ), полученные нами (рис. 1), аналогичны диаграммам, полученным ранее Рехаге [11] и Френкелем [12]. Все эти диаграммы имеют вид, характерный для так называемого «кристаллического» расслаивания [13], в то время как для водных растворов ПВС характерна диаграмма аморфного расслоения [2, 3].

Различие в поведении этих систем проявляется и при рентгеноструктурном исследовании пленок, содержащих небольшие количества растворителей. Так, из рис. 2 следует, что на рентгенограммах пленок, содержащих ДМФА, глицерин и ЭГ, наблюдается большое число четких колец, свидетельствующих о кристаллической структуре ПВС, полученного из растворов в этих растворителях. На рентгенограмме пленки, содержащей воду, видны лишь два более размытых кольца, что указывает на низкую степень кристалличности этого образца.

Эти данные подтверждаются и данными поляризационной микроскопии. На рис. 3, а приведены микрофотографии суспензий ПВС, полученные охлаждением 2%-ных растворов в ДМФА. Суспензии ПВС в этом растворителе, так же как и суспензии, полученные из растворов в ЭГ и глицерине, обладают двулучепреломляющими кристаллическими структурами. В ряде случаев нам удавалось получить более четко выраженную сферолитную структуру, размеры отдельных сферолитов достигали 13 мкм (рис. 3, б). С увеличением концентрации раствора характер структур остается неизменным, но несколько уменьшаются их размеры. Аналогичные

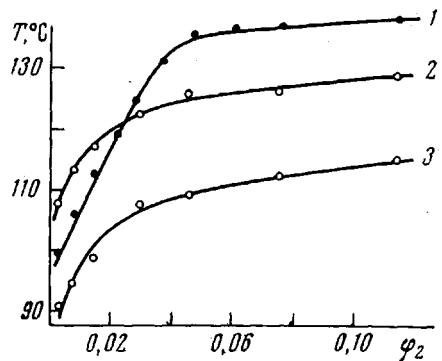


Рис. 1. Диаграммы состояния растворов ПВС в ДМФА (1); глицерине (2) и ЭГ (3)

кристаллические структуры наблюдаются и при исследовании пленок, содержащих ~7% ДМФА, глицерина и ЭГ. В противоположность этому смеси, полученные охлаждением растворов ПВС в воде и ДМСО, были всегда изотропны, о чем свидетельствовало отсутствие двулучепреломляющих структур.

На рис. 4, а приведены спектры студней ПВС в ДМФА и воде, а также прозрачных растворов ПВС в ДМСО, содержащих 5% полимера, снятые

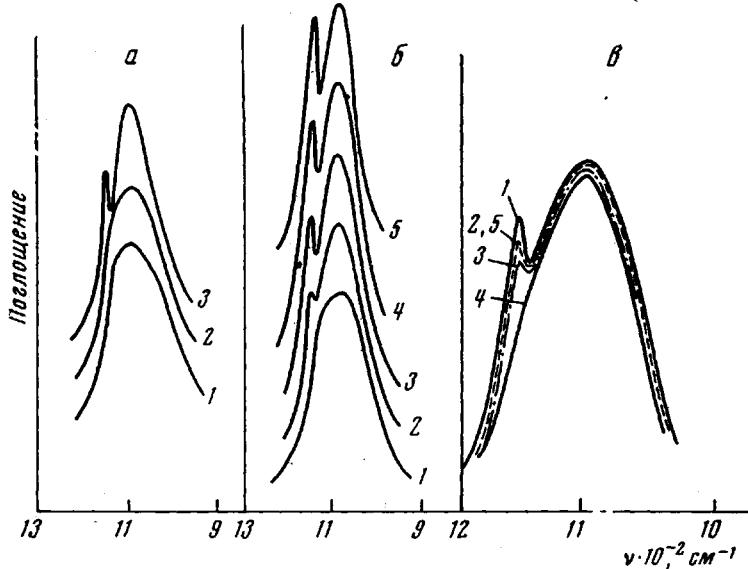


Рис. 4. ИК-спектры:

а — ПВС — вода (1); ПВС — ДМФА (2); ПВС — ДМСО (3); $\epsilon_{\text{ПВС}} = 5\%$, 25° ; б — пленки ПВС, содержащие 4% воды (1); 6% ДМСО (2); 6% ДМФА (3); 6,4% ЭГ (4) и 6,8% глицерина (5); в — ПВС — ДМФА, $\epsilon_{\text{ПВС}} = 5\%$, при $28(1)$; $70(2)$; $105(3)$ и $130^\circ(4)$; охлаждение до $25^\circ(5)$

при 25° . Спектры систем, содержащих большее количество полимера, имели аналогичный вид. Из рисунка видно, что кристаллочувствительная полоса 1146 см^{-1} [14, 15] проявляется отчетливо в спектре системы ПВС — ДМФА, в спектрах растворов ПВС в воде и ДМСО эта полоса практически отсутствует, так же как в спектре пленок, содержащих около 4% воды (рис. 4, б). Для спектров пленок, содержащих глицерин, ЭГ и ДМФА, характерна отчетливая полоса 1146 см^{-1} .

Для ориентировочной оценки степени кристалличности пленок были подсчитаны отношения оптических плотностей D полос 1146 и 850 см^{-1} по методу, предложенному в работе [14]. Полученные данные приведены ниже.

Растворитель в пленках ПВС	$\text{H}_2\text{O}, 4\%$	ДМСО, 6%	ДМФА, 6%	ЭГ, 6,4%	Глицерин, 6,8%
D_{1146}/D_{850}	0,68	1,1	1,40	1,48	2,10

Из приведенных данных следует, что наибольшей степенью кристалличности обладает пленка ПВС, содержащая глицерин. Пленка, содержащая 4% воды, соответствует наименьшее отношение оптических плотностей.

С повышением температуры интенсивность полосы 1146 см^{-1} для системы ПВС — ДМФА уменьшается (рис. 4, в) и при достижении температуры фазового разделения смеси данного состава эта полоса исчезает. Эти результаты полностью согласуются с данными рис. 1 и свидетельствуют о том, что при температуре фазового разделения растворов ДМФА происходит кристаллизация ПВС.

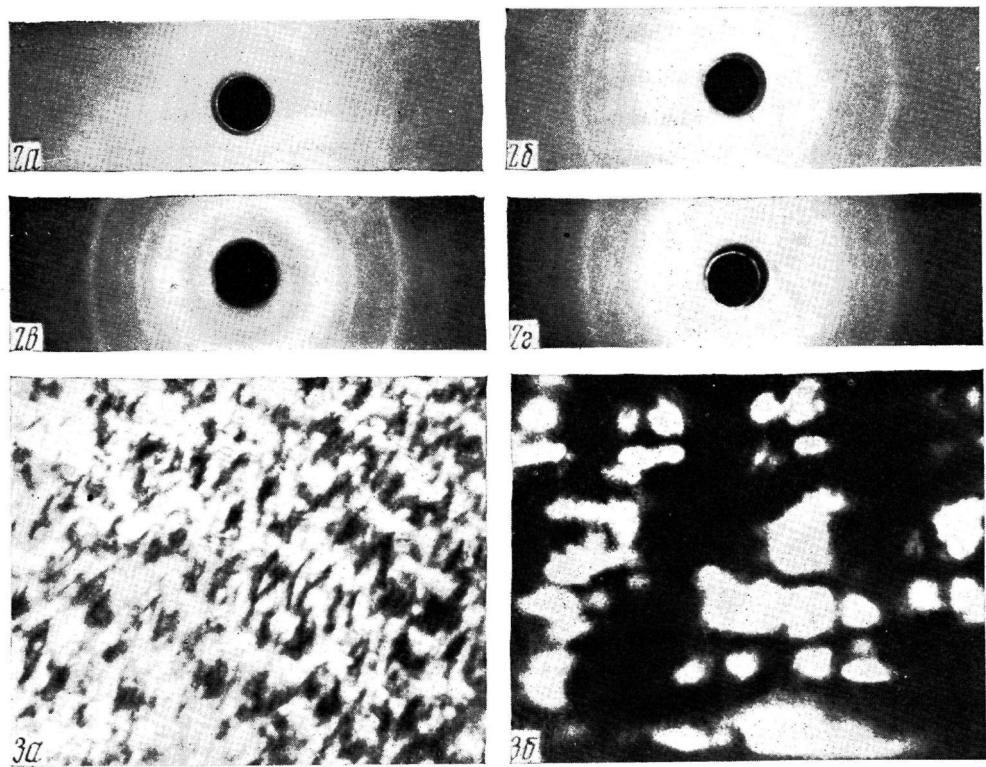


Рис. 2. Рентгенограммы пленок ПВС, содержащих 4% воды (а); 6% ДМФА (б); 6,4% ЭГ (в) и 6,8% глицерина (г)

Рис. 3. Микрофотографии суспензии ПВС ($c \sim 2\%$) в ДМФА ($\times 6000$) (а) и глицерине ($\times 6400$) (б)

Большой интерес представляют данные по температурной зависимости релеевского рассеяния света R_{90}'' систем ПВС – ДМФА, ПВС – ЭГ и ПВС – ДМСО, представленные на рис. 5. Видно, что интенсивность светорассеяния разбавленных растворов ПВС в ДМСО очень мала и практически не меняется в области температур 20–140° (кривая 1). Для систем ПВС – ДМФА и ПВС – ЭГ характерно скачкообразное увеличение избыточного светорассеяния при температурах фазового разделения раствора

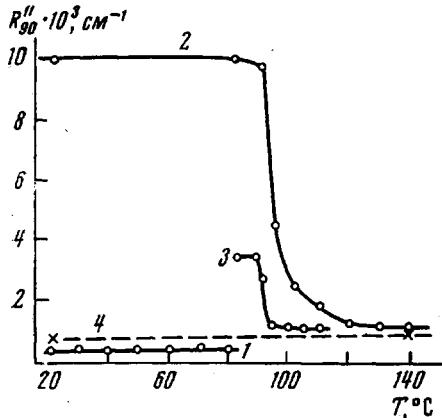


Рис. 5

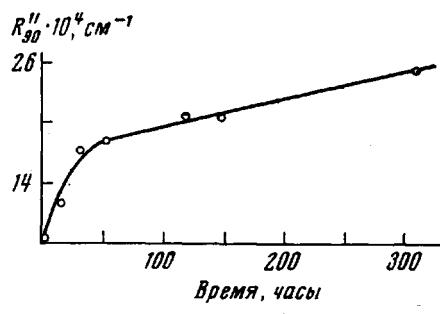


Рис. 6

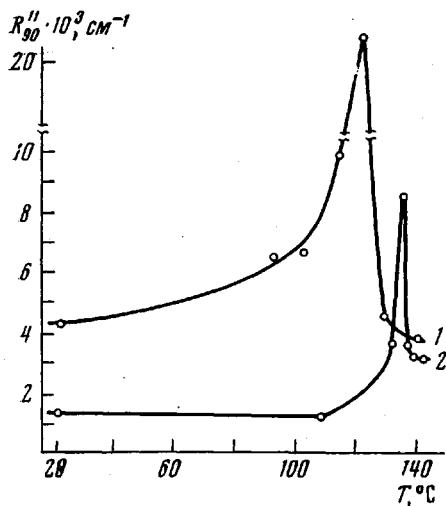


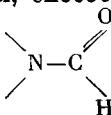
Рис. 7

данной концентрации (кривые 2, 3). Поскольку образовавшиеся мутные системы являлись достаточно устойчивыми и не наблюдалось оседания частиц и расслоения на две фазы в течение нескольких суток, то при дальнейшем понижении температуры интенсивность светорассеяния оставалась постоянной вплоть до 20°.

Однако такое резкое возрастание величины R_{90}'' наблюдается только при достаточно медленном охлаждении (от 140° до комнатной температуры в течение ~24 час.); при быстром охлаждении растворов ПВС в ДМФА величина R_{90}'' остается неизменной во всем исследованном интервале температур (кривая 4, рис. 5). Но при длительном стоянии быстро охлажденных растворов ПВС в ДМФА их светорассеяние возрастает и достигает тех же значений, что и у медленно охлажденных растворов (рис. 6). Это означает, что быстро охлажденные разбавленные растворы ПВС в ДМФА являются системами неравновесными, а состоянию равновесия этих систем отвечает образование кристаллической фазы.

Иначе ведут себя системы, содержащие большое количество ПВС. При 140° они визуально прозрачны, однако рассеивают свет больше, чем разбавленные растворы (рис. 7). При охлаждении до определенных температур, характерных для каждой концентрации, они также резко мутнеют, но их мутность сразу же уменьшается, т. е. на кривой зависимости $R_{90}'' = f(c)$ появляется пик, обычно характерный при аморфном макрорасслаивании систем [9]. Однако в данном случае макрорасслаивания не происходит, а образуется студень, это приводит к выводу, что такой вид зависимости $R_{90}'' = f(c)$ является следствием не макро-, а микрорасслаивания системы [16]. Если имеются условия, обеспечивающие макрорасслаивание, оно происходит. Если таковых нет, то система может надолго быть внешне однофазной. Эти данные подтверждают высказанную Папковым [13] точку зрения о том, что студень является системой с незавершенным макрорасслаиванием. Из рис. 7 следует, что величина избыточного светорассеяния более концентрированных студней больше, чем разбавленных, что обычно связывают с их более упорядоченной структурой [17].

Весь приведенный экспериментальный материал свидетельствует о том, что кристаллизация ПВС начинается в растворе и зависит от природы растворителя. В растворах ПВС в ДМСО и воде кристаллических структур ПВС не образуется, в растворах ПВС в ДМФА, точно так же, как в глицерине и ЭГ, зарождаются кристаллические образования, которые сохраняются и в студнях ПВС в ДМФА. Следовательно, студень ПВС в воде аморфен, а в ДМФА — кристалличен. Возможность кристаллизации ПВС в среде ДМФА, по-видимому, обусловлена реализацией гибкости его цепи. Это связано с тем, что ДМФА имеет группы, способные взаимодействовать с

метиленовыми группами ПВС, и группу  , образующую водород-

ные связи с гидроксильными группами полимера. Гидрофобность углеводородного скелета ПВС по отношению к воде приводит к потере гибкости цепи и трудности образования упорядоченной укладки макромолекул ПВС [18].

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
1 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
- Г. Н. Кормановская, Проблемы физико-химической механики дисперсных структур, «Зинатне», 1967, стр. 81.
- С. И. Меерсон, Е. М. Шахова, Труды МТИ, **22**, 337, 1969.
- О. В. Кленина, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A12**, 1277, 1970.
- Н. А. Dieu, J. Polymer Sci., **12**, 417, 1954.
- Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1967, стр. 423.
- С. Н. French, K. H. Graver, Trans. Faraday Soc., **51**, 1419, 1955.
- В. D. Barnard, J. M. Fabian, J. Chem. Soc., 1949, 2442.
- А. А. Тагер, А. А. Анисеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., **A10**, 1661, 1968.
- А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина, Высокомолек. соед., **6**, 1901, 1964.
- G. Rehage, Kunststoffe, **53**, 605, 1963.
- Л. С. Болотникова, Н. Т. Бельникович, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Сб. Структура, синтез и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 188.
- С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.
- С. П. Папков, С. Т. Ефимова, М. В. Шаблыгин, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., **8**, 1035, 1966.
- Н. Тодосого, K. Kazai, S. Seki, J. Nitta, J. Polymer Sci., **26**, 327, 1957.
- М. С. А. Donkersloot, J. H. Gouda, J. J. van Aartsen, W. Prins, Rec. trav. chim., **86**, 321, 1967.
- Н. Boedtke, R. Doty, J. Phys. Chem., **58**, 968, 1954.
- Б. Г. Баранов, Г. И. Волков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, **172**, 849, 1967.