

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1965

УДК 678.01:53+678.744

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДЫ НА РАСТВОРЫ ГЛОБУЛЯРНОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

П. И. Зубов, Е. А. Осипов

Ранее было показано, что явление глобулизации, наблюдаемое в растворах природных и синтетических полимеров [1], возможно и для растворов поливинилового спирта (ПВС) [2]. При этом было установлено, что полученные низковязкие глобулярные растворы ПВС в безводном диметил-

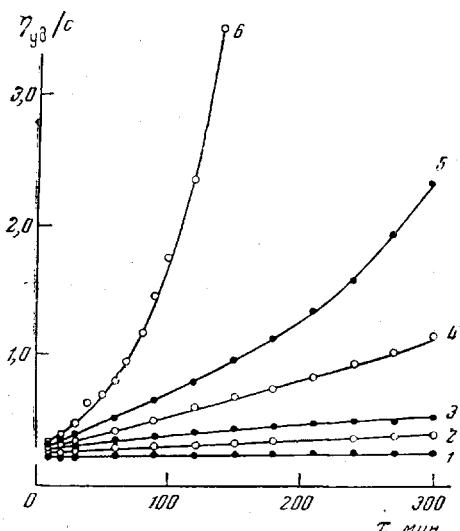


Рис. 1

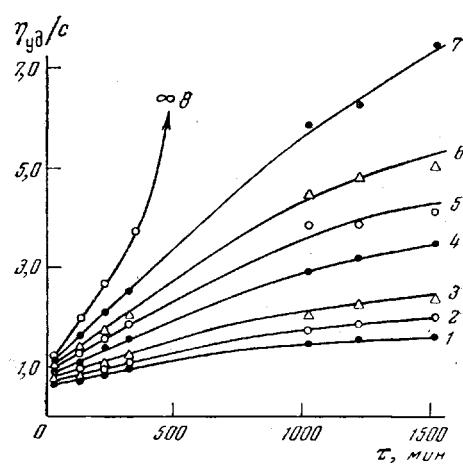


Рис. 2

Рис. 1. Изменение числа вязкости 1%-ного глобулярного ПВС в ДМФА при 50° в присутствии различных добавок воды:

1 — 0,0%; 2 — 0,15%; 3 — 0,25%; 4 — 0,5%; 5 — 0,75%; 6 — 1%

Рис. 2. Изменение числа эффективной вязкости 3%-ного глобулярного ПВС в ДМФА во времени при 20° в присутствии 1% воды при разных давлениях ($\epsilon/\text{см}^2$):

1 — 100; 2 — 70; 3 — 50; 4 — 30; 5 — 20; 6 — 15; 7 — 10; 8 — 5

формамиде (ДМФА) при введении малых добавок воды обнаруживают способность повышать вязкость во времени. В данной работе на основании сопоставления экспериментальных данных по изменению вязкости и мутности глобулярных растворов в присутствии добавок воды, а также по определению размеров образующихся частиц при помощи электронного микроскопа это явление было исследовано более подробно.

Объектом исследования служил ПВС с молекулярным весом 31000. Навеску полимера нагревали в безводном ДМФА при 145° до получения гомогенного раствора. Глобулизацию ПВС осуществляли, как и ранее, путем охлаждения разбавленного

раствора до определенной температуры. Добавки воды вводили в виде смеси ДМФА — вода.

Путем выпаривания в вакууме 0,5%-ного раствора ПВС, предварительно глобулизированного в безводном ДМФА при 5°, был получен низковязкий раствор с концентрацией 1,1%. Этот исходный раствор хранился в холодильнике.

На рис. 1 приведена картина изменения вязкости 1%-ного раствора глобулярного ПВС во времени. Измерения проводили на одном и том же вискозиметре Убелоде при одинаковом перепаде давлений. Видно, что в отсутствие воды (кривая 1) число вязкости 1%-ного раствора ПВС в ДМФА в течение 5 час. почти не изменяется и остается низким. С увеличением количества воды скорость роста вязкости увеличивается и уже при наличии 1% воды (кривая 6) число вязкости исследуемого раствора за 2 часа возрастает почти на один порядок.

Добавка воды оказывает более сильное действие на концентрированные глобулярные растворы. Путем выпаривания 0,5%-ного раствора ПВС в безводном ДМФА, предварительно глобулизированного при 20°, был получен низковязкий глобулярный раствор с концентрацией 32%. На рис. 2 приведена картина изменения эффективной вязкости 3%-ного раствора глобулярного ПВС во времени

Значение мутности (τ , см⁻¹) 0,5%-ных растворов ПВС в ДМФА, глобулизированных при различных температурах в присутствии 5% воды при 30°

Температура глобулизации 0,55%-ного раствора, °C	Время после введения добавки воды, мин.		
	5	150	300
10	0,02	0,02	0,01
30	0,05	0,05	0,05
40	0,10	0,10	0,10
50	0,54	0,56	0,56
60	1,43	1,48	1,45

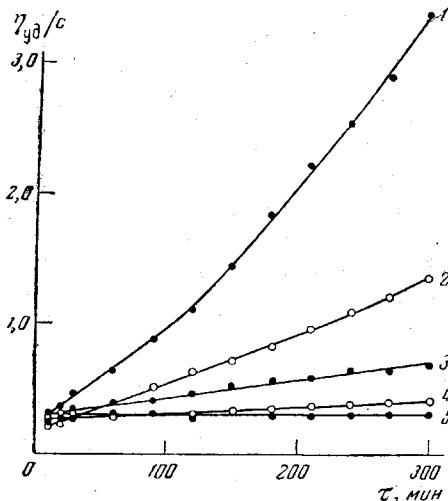


Рис. 4. Изменение числа вязкости 0,5%-ных растворов ПВС в ДМФА во времени при 30° в присутствии 5% воды.

Температура глобулизации исходного 0,55%-ного раствора (°C): 1 — 10; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50; 5 — 60;

глобулизированного в 0,5%-ном растворе в ДМФА при 70 и 60° до и после действия добавок воды. Диаметр этих глобул равен соответственно 0,5 и 0,3 μ и при обработке добавками воды не изменяется*.

при разных давлениях после введения 1% воды. Опыт проводили при 20° на реовискосметре Геппера. Видно, что если проводить измерения вязкости при давлении 100 Г/см² (кривая 1), то число эффективной вязкости растет очень медленно, при давлении 10 Г/см² (кривая 7) число вязкости растет в несколько раз быстрее, а при давлении 5 Г/см² (кривая 8) уже через 10 час. обнаруживается отсутствие текучести.

Ранее было установлено, что при изменении температуры охлаждения эквиконцентрированных 0,5%-ных растворов ПВС в безводном ДМФА от 30 до 70° мутность полученных растворов увеличивается почти на два порядка, а радиус образующихся частиц — почти на один порядок.

На рис. 3 (см. вклейку к стр. 80) приведены электронномикроскопические снимки ПВС,

* Авторы выражают благодарность Н. Ф. Бакееву за любезное содействие при проведении электронномикроскопических исследований.

К статье II. И. Зубова, Е. А. Осипова, к стр. 95

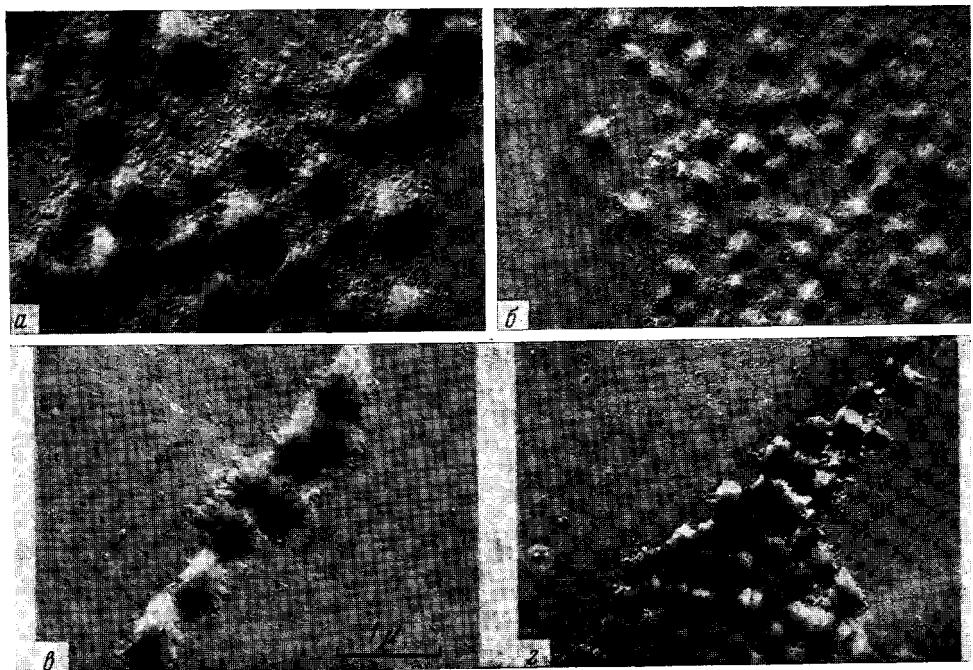


Рис. 3. Электронномикроскопические снимки глобулярного ПВС, полученные в 0,5%-ных растворах полимера в безводном ДМФА при разных температурах до обработки водой: *а* — 70°; *б* — 60°; после обработки водой: *в* — 70°; *г* — 60°

Путем охлаждения эквивалентных 0,55%-ных растворов ПВС в безводном ДМФА при разных температурах были получены исходные растворы, которые резко различаются по их мутности.

В таблице приведены значения мутности этих растворов в начальный момент времени и через 5 час. действия добавок воды. Как видно, мутность зависит от температуры, при которой был получен глобулярный раствор, но во времени не изменяется.

На рис. 4 приведена картина изменения вязкости 0,5%-ных растворов глобулярного ПВС во времени после введения в исходные растворы воды в количестве 5%. Видно, что у растворов, которые были получены при более высоких температурах, скорость роста вязкости намного меньше. Если число вязкости у растворов, глобулизированных при 60° (кривая 5), почти не изменяется, то у растворов, глобулизированных при 10° (кривая 1), число вязкости за 5 час. увеличивается почти на один порядок.

Исследования показали, что образовавшаяся в присутствии добавок воды структура не исчезает и после выпаривания воды в вакууме.

Обсуждение результатов

Приведенный экспериментальный материал свидетельствует о том, что в присутствии следов воды вязкость глобулярных растворов ПВС возрастает во времени. При этом разбавленные растворы превращаются в структурированные жидкости, а концентрированные переходят в гелеобразное состояние.

Из сопоставления данных об изменении вязкости с данными о мутности и с электронномикроскопическими исследованиями вытекает, что глобулы являются достаточно прочными образованиями и при нарастании вязкости раствора сохраняют свой размер.

Можно предположить, что подобное повышение вязкости происходит в результате перераспределения части внутрглобулярных связей на межглобулярные. Этот процесс протекает и при низких температурах. Роль воды сводится, по-видимому, к разрушению связи и созданию условий для такого перераспределения.

В присутствии воды на поверхности глобул появляются активные группы, по которым может осуществляться взаимодействие между глобулами. Величина межглобулярного взаимодействия с увеличением радиуса глобул сильно уменьшается. Одной из причин такой зависимости является то, что при одной и той же весовой концентрации полимера число частиц в единице объема в случае крупных глобул намного меньше. Так, при увеличении радиуса частиц на один порядок число частиц уменьшается примерно на три порядка.

Выводы

1. Добавки воды к раствору глобулярного ПВС в безводном ДМФА вызывают нарастание вязкости вследствие перераспределения частиц внутрглобулярных связей на межглобулярные.

2. Мутность глобулярных растворов и размер глобулярных частиц при действии воды практически не меняется.

3. Эффект возрастания вязкости зависит от размера глобулярных частиц.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
13 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

- П. И. Зубов, Диссертация, М., 1949; П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 67, 659, 1949; П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Карагин, Коллоидн. ж., 16, 178, 1954; 19, 420, 1957; Т. В. Дорохина, А. В. Новиков, А. И. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 36, 1959; А. В. Новиков, Т. В. Дорохина, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 105, 514, 1955; Ю. С. Липатов,

- П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 38, 432, 1959; П. И. Зубов, Ю. С. Липатов, Е. А. Каневская, Докл. АН СССР, 141, 2, 1962; И. Ф. Пропшлякова, П. И. Зубов, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 20, 199, 202, 1958.
2. П. И. Зубов, Е. А. Оsipov, Л. А. Сухарева, Высокомолек. соед., 6, 811, 1964.

EFFECT OF THE ADDITION OF WATER ON SOLUTIONS OF GLOBULAR POLYVINYLALCOHOL

P. I. Zubov, E. A. Osipov

Summary

The effect of water additions on solutions of globular polyvinylalcohol has been investigated on the basis of viscosity and turbidity measurements and electron microscopic studies. The PVC was prepared by cooling to given temperature solutions of PVC in anhydrous dimethylformamide heated above 140°. In the solutions investigated the globule diameters were varied by about one order of magnitude (from 0,5 μ and below). It has been found that small additions of water (less than 1%) increase the viscosity, the process ending in the formation of structurized systems. This increase in viscosity is not connected with change in globule size, but is due rather to bond redistribution and augmentation of the interglobular interaction. The magnitude of the interaction depends on the size of the globule particles.