

УДК 678.01 : 53+678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЧАСТИЦ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА*В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов*

Известно, что исследование процессов растворения поливинилового спирта (ПВС) в воде и структура его водных растворов имеют важное значение [1].

Как показали ультра- и электронномикроскопические исследования (краткий обзор см. [1]), в водных растворах ПВС присутствуют надмолекулярные частицы сферической формы с возможными размерами в весьма широком диапазоне (от 0,005 μ до 0,2 μ).

Искажения молекулярных характеристик, наблюдаемые при исследовании водных растворов ПВС при комнатной температуре методами светорассеяния [2, 3] и динамического двойного лучепреломления [4], авторы также объясняют наличием в этих растворах надмолекулярных частиц. Их влияние на указанные свойства растворов в некоторых случаях уменьшается при нагревании растворов. Однако анализ данных этих методов в той форме, в какой он применим для молекулярных растворов полимеров, не дает каких-либо количественных характеристик самих частиц. Между тем систематическое исследование параметров частиц в растворах (в частности, ПВС) представляется весьма целесообразным и актуальным, если учесть, как велико значение, придаваемое в настоящее время влиянию надмолекулярной организации на физико-механические свойства полимерных материалов [5], в частности волокон [6].

Методика исследования

Нами был предложен метод определения параметров надмолекулярных частиц в растворах полимеров, при помощи которого проведено систематическое изучение свойств частиц малых размеров в растворах ацетилцеллюлозы [7]. Этот метод применим в случае, когда интенсивность рассеянного света от частиц настолько преисходит интенсивность молекулярного светорассеяния, что последним можно пренебречь. Тогда спектр мутности $\tau(\lambda)$ растворов можно интерпретировать в рамках последних теоретических разработок теории Ми [8, 9], позволяющих определять размеры частиц без знания их концентрации и относительного показателя преломления m (в определенном диапазоне размеров), что является принципиально важным обстоятельством при изучении надмолекулярных частиц в растворах полимеров.

В данной работе использовали построение $\lg D - \lg \lambda$ (D — оптическая плотность растворов, λ — длина волны света), которое в узком диапазоне длин волн (1500—2000 Å) дает прямую, наклон которой (n) является сложной функцией размеров и относительного показателя преломления m . Функция n табулирована в [8]. Таким образом, по n , найденному экспериментально, определяется радиус r частиц из теоретического графика $n = n(a)$, где $a = 2\pi r/\lambda'$ (λ' — длина волны света в растворе). В случае полидисперсных систем таким образом определяется средневесовой радиус r_w [8]. Параметром $n = n(a)$ является m , что усложняет интерпретацию результатов при исследовании частиц, когда их радиусы превышают 0,25—0,3 μ , так как надмолекулярные частицы в растворах полимеров могут представлять собой в различной

степени набухания коагерваты, что ведет к неопределенности m . Эта неопределенность m не оказывается на расчете r при $n \geq 2$ ($r \leq 0,25-0,3 \mu$), так как в этой области кривые $n = n(a)$ для различных m практически совпадают. При $n \leq 2$ ($r \geq 0,25-0,3 \mu$) кривые $n(a)$ для разных m расходятся прогрессивно с возрастанием размеров (уменьшением n), причем для одного и того же n рассчитываемые r получаются тем меньше, чем больше m . Принимая во внимание, что в случае частиц максимально возможное значение m определяется как отношение показателя преломления полимера к показателю преломления растворителя, для больших частиц всегда можно оценить минимальное из возможных значений r . Для системы ПВС — вода $r_{\max} \sim 1,12$ (m «сухих» ненабухших частиц). Впринципе, по-видимому, можно найти способ определения m , однако на первом этапе исследования надмолекулярных частиц в этом нет большой необходимости, как это будет показано ниже.

Предварительные опыты показали, что размер надмолекулярных частиц и мутность раствора ПВС претерпевают существенные изменения в течение продолжительного нагревания раствора. Поэтому мы поставили перед собой задачу исследования этих изменений при продолжительном термостатировании при различных температурах растворов ПВС в области концентраций от 2 до 15%.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил промышенный образец ПВС, полученный омылением поливинилацетата бисерной полимеризации. Характеристика ПВС [12]: $[\eta]_{25} = 0,81$; ацетатных групп — 0,43%; 1-2-гликолевых групп — 1,2%; карбонильных групп — $6,4 \cdot 10^{-2}$ мол.%, зольность — 2,84%; η_{ab} (15%-ного раствора) — 104 пазы [12]. Раствор готовили в круглодонной колбе с обратным холодильником и с боковым отводом для отбора проб. После предварительного набухания полимера в воде при комнатной температуре в течение суток колбу помещали в термостат с глицерином, в котором нагревали до заданной температуры, а затем поддерживали постоянной с точностью $\pm 1^\circ$. Раствор непрерывно перемешивали механической мешалкой. Момент достижения заданной температуры отмечали как начало температурной обработки раствора. В процессе термостатирования из колбы отбирали порции раствора и фильтровали для освобождения от крупных загрязнений через фильтр Шотта № 2. После охлаждения раствора до комнатной температуры на приборе ФЭК-56 измеряли спектр мутности $\tau(\lambda)$ или $D(\lambda)$.

Как показали специальные эксперименты с термостатируемой кюветой, охлаждение раствора до комнатной температуры не ведет к каким-либо изменениям спектра мутности.

В качестве дополнительной информации о свойствах раствора ПВС, в процессе термической обработки определяли предельное число вязкости $[\eta]$. Вязкость растворов измеряли вискозиметром Уббелоде при $50 \pm 0,1^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Изменение степени дисперсности надмолекулярных частиц и мутности 2%-ных растворов. а. Температурная обработка при 100°. Были изучены растворы 12 независимых приготовлений. На рис. 1 представлены данные трех приготовлений, для которых получено больше экспериментальных точек на первой стадии термостатирования (< 10 час.).

Из рис. 1, а следует, что на первом этапе термической обработки размеры надмолекулярных частиц увеличиваются, что естественно связать с процессом их набухания. Продолжение термообработки ведет к уменьшению \bar{r}_w до некоторого предельного значения, которое уже не изменяется вплоть до 30—40 час. термостатирования. Вторая стадия изменения частиц связана, по-видимому, с разрушением предварительно набухших частиц.

Действительно, завершающий этап разрушения частиц — от $0,2 \mu$ и ниже, вплоть до предельно минимального значения $\bar{r}_w \sim 0,13 \mu$ — определяется однозначно, независимо от значения m (степени набухания частиц). Радиусы \bar{r}_w на первой стадии (до 4—6 час.) термообработки, рассчитанные для $m = 1,1$, представляют собой минимальные размеры из возможных. Следовательно, учет набухаемости частиц, т. е. уменьшения m , повлечет за собой еще большее увеличение рассчитываемых значений \bar{r}_w , т. е. более ярко выраженный максимум на кривой $\bar{r}_w = \bar{r}_w(t)$ (см. рис. 1, а). Например, для $m = 1,05$ ($\sim 40\%$ полимера в частицах) максимум сдвигается в область $\bar{r}_w \sim 0,8 \mu$. Вряд ли m имеет значение, мень-

шее 1,05, так как надо учитывать, что при $m = 1$ вообще отсутствует явление рассеяния ($r = 0$), а в нашем случае мутность τ имеет еще достаточно большое значение (рис. 1, б).

Мацуо и Инагаки [3] предложили гипотетическую схему структуры надмолекулярных частиц в водных растворах ПВС, предусматривающую

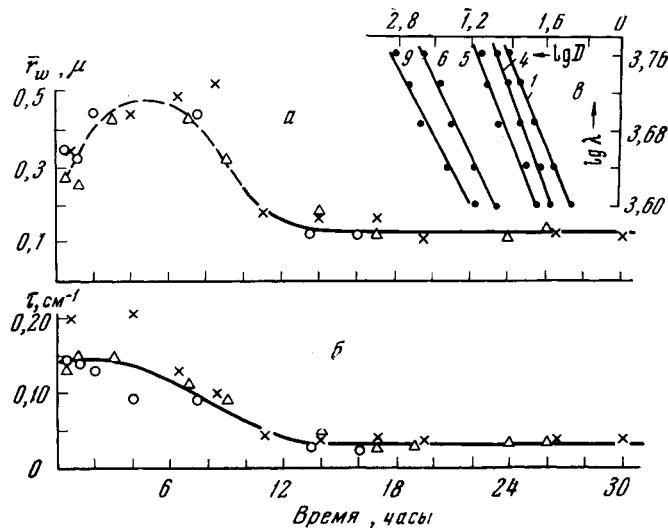


Рис. 1. Изменение размеров НМЧ \bar{r}_w (а) и мутности τ (см^{-1}) при $\lambda = 5400 \text{ \AA}$ 2%-ных растворов ПВС (б) в процессе термообработки при 100° . Точками обозначены данные для независимых приготовлений растворов. в — Пример графиков $\lg D - \lg \lambda$; цифры означают порядковый номер исследованных порций раствора 2%-ного приготовления (треугольники на рис. а и б)

сочетание паракристаллических и аморфных областей. Эта схема не базируется на определении каких-либо конкретных параметров таких частиц и введена авторами из общих соображений. Тем более примечательно, что указанная модель оправдывается наилучшим экспериментом: поглощение растворителя аморфными участками (в первые 5—7 час. термообработки) с последующим растворением этих областей, приводящим к разрушению частиц. Понятно также, что только очень плотные области (паракристаллические [5]) не разрушаются в процессе такой продолжительной термической обработки ($T \sim 100^\circ$).

б. Температурная обработка при 80 и 90° . Характер изменения \bar{r}_w и τ наблюдается тот же (рис. 2), что и в предыдущем случае, однако предельные значения $\bar{r}_{w\min}$ и τ_{\min} оказались большими. Для $T = 80^\circ$ размеры $\bar{r}_{w\min}$ вообще не становятся меньшими по сравнению с начальными (рис. 2, а). Таким образом, для максимального диспергирования частиц предпочтительна термообработка раствора при температуре, близкой к 100° .

Неизменность $[\eta]$ (рис. 3) говорит о том, что при описанных выше температурных обработках 2%-ных растворов ПВС не происходит деструкции макромолекул ПВС и что сложная картина изменения надмолекулярного порядка в растворах ПВС не находит какого-либо отражения на вязкости разбавленных растворов. Это обстоятельство связано с тем, что частицы составляют малую долю от навески полимера (ср. [10]). Идентичность ИК-спектров пленок ПВС*, полученных испарением растворителя из растворов для начальных и конечных этапов термообработ-

* Сняты в нашей лаборатории Г. М. Микульским.

ки, указывает на отсутствие каких-либо других химических изменений в структуре молекулярной цепи ПВС.

Изменение степени дисперсности надмолекулярных частиц и мутности концентрированных (4–15%-ных) растворов в процессе их термообработки при 100°. В данной серии экспериментов наблюдался уже описанный характер изменения \bar{r}_w и τ от времени термообработки (рис. 1 и 2), только в этом случае предельные значения $\bar{r}_{w\min}$ и τ_{\min} возрастают с увеличением концентрации полимера c (рис. 4). Возможное варьирование t только усиливает зависимость $\bar{r}_{w\min}$ от концентрации c : значения $\bar{r}_{w\min}$ для $c = 2$ и 4% одинаковы и не зависят от t . Характерно, что начальный размер частиц ($t \rightarrow 0$) в 4–15%-ных растворах практически одинаков: $0,74 \pm 0,04 \mu$. Интересно, что варьирование t мало сказывается на расчете N — числа частиц в 1 см^3 по $N = \tau / R(a, m)$ [9] (рис. 4, в) из-за противоположного влияния $a = 2\pi r / \lambda$ и t на сечение рассеяния R (мы использовали табуляцию R от a и t из [9]).

Надо сказать, что картина надмолекулярного порядка в водных растворах ПВС весьма существенно отличается от такового в растворах ацетилцеллюлозы (АЦ), исследованных тем же методом [7, 11]. Не вдаваясь в полный анализ этих отличий, отметим лишь следующее. В случае растворов ПВС (рис. 4) в области концентрации полимера от 15 до 2% наблюдается уменьшение размеров надмолекулярных частиц

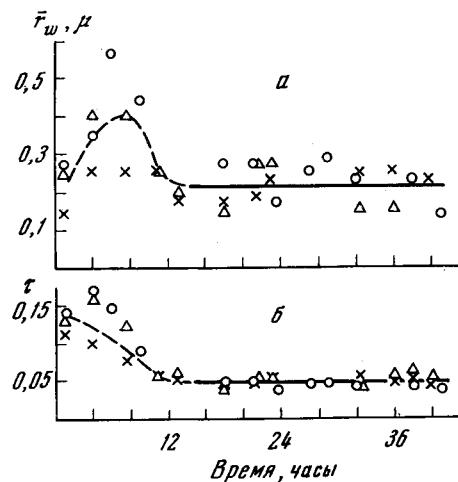


Рис. 2. Изменение \bar{r}_w и τ , (см^{-1}) от времени термообработки растворов при 80°. Однаковыми точками отмечены данные одного приготовления раствора

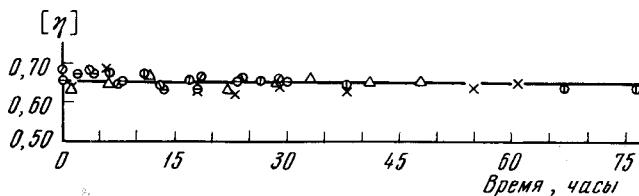


Рис. 3. Предельное число вязкости $[\eta]$ от времени термообработки растворов 2%-ной концентрации: при 100° (кружками обозначены три приготовления растворов), 90° (треугольники) и 80° (крестики)

и некоторое увеличение N (почти постоянство в интервале 15–6%). В ацетоновых растворах АЦ от 15 до 2% (но не ниже) размеры частиц остаются постоянными [11], а их число уменьшается пропорционально c . Таким образом, в указанной области концентраций полимера надмолекулярные частицы в растворах АЦ ведут себя как «посторонние включения», в то время как частицы в растворах ПВС демонстрируют картину последовательного диспергирования их при уменьшении концентрации полимера.

Из изложенного следует, что во всех случаях термообработки растворов ПВС (при различных концентрациях и температурах) критическим

моментом разрушения надмолекулярных частиц до уровня, характерного для данной температуры и концентрации, является 12–15 час. термостатирования (рис. 1 и 2). Начальный радиус частиц для 2%-ных растворов, независимо от температуры термообработки, имеет величину $\sim 0,25$ – $0,3$ μ (для концентрации 4–15% $\sim 0,74$ μ), что, по-видимому, является характеристическими величинами для данного образца ПВС.

Нами также подробно исследовались 2%-ные растворы ($T = 100^\circ$) другого образца ПВС со следующими характеристиками: $[\eta]_{25^\circ} = 0,65$; ацетатных групп — 1,3%; зольность — 0,7%; 1-2-гликолевых групп — 1,8%; карбонильных групп — $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л [12]. При таком же характере зависимостей $r_w(t)$ и $\tau(t)$, как и у предыдущего образца, начальный радиус $r_w(t \rightarrow 0)$ оказался равным 0,45 μ (в два раза большим), а минимальный — чуть меньшим $\sim 0,08$ μ . Наконец, 2%-ные растворы третьего образца ПВС японского производства (характеристики: $[\eta]_{25^\circ} = 0,81$; ацетатных групп — 1,7%; 1-2-гликолевых групп — 1,6%; карбонильных групп — $0,7 \cdot 10^{-2}$ мол.%; зольность — 0,4%; η_{ab} 15%-ного раствора — 104) были настолько прозрачными, что для них не удалось снять полного спектра мутности на приборе ФЭК-56, однако мутность при $\lambda = 5400$ Å изменилась в процессе термообработки подобно тому, как изображено на рис. 1, б и 2, б.

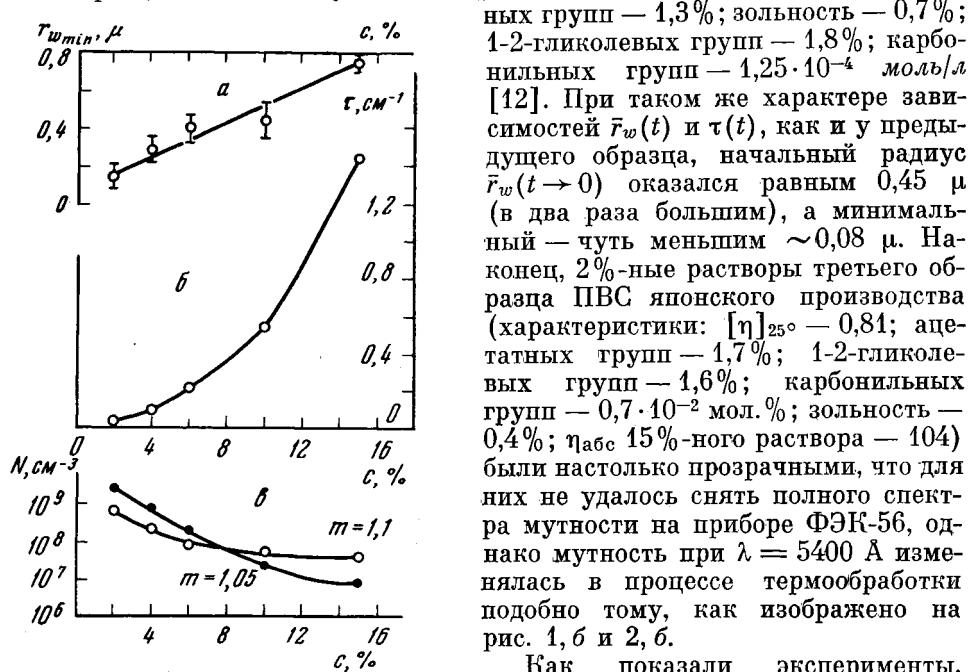


Рис. 4. Концентрационная зависимость $r_w\text{min}$ (а), τmin (б) и N — числа частиц в 1 cm^3 (в) в условиях максимальной дисперсии частиц после продолжительной термообработки растворов при 100°

раствора на любой стадии на указанный продолжительном стоянии раствор «стареет», что проявляется в выпадении из раствора видимых на глаз хлопьев.

Полученные результаты объясняют часто встречающиеся в литературе ссылки на плохую воспроизводимость результатов при изучении некоторых свойств растворов и гелей ПВС. Исследователям часто приходится эмпирически подбирать специальные условия растворения ПВС для конкретной методики изучения растворов (см., например, [12]). По-видимому, плохая воспроизводимость результатов в большей степени связана с такими методиками изучения растворов ПВС, которые чувствительны к присутствию в растворе надмолекулярных частиц. Поэтому для улучшения воспроизводимости результатов, полученных при изучении растворов ПВС, можно рекомендовать продолжительную термообработку их при температуре $\sim 100^\circ$ (по крайней мере 12–15 час.) с контролем изменения мутности и достижения ее предельно минимального значения для каждого раствора.

Выводы

1. Методом «спектра мутности» определены размеры надмолекулярных частиц в водных растворах ПВС в диапазоне концентраций от 2 до 15% в течение продолжительной термообработки растворов при температурах 80, 90 и 100°.

2. Показано, что на первой стадии термообработки (5—8 час.) размер частиц увеличивается, что, по-видимому, связано с их набуханием. В дальнейшем размеры частиц уменьшаются до предельно минимального значения, характерного для данной температуры и концентрации раствора (плотные, паракристаллические участки первоначальной структуры частиц).

3. Критическое время разрушения надмолекулярных частиц до уровня, соответствующего данной температуре и концентрации раствора, составляет 12—15 час.

4. Предельно минимальные значения размеров частиц и мутности растворов уменьшаются с уменьшением концентрации раствора и с повышением температуры термообработки. Максимальная степень диспергирования частиц достигается термостатированием раствора ПВС с концентрацией 2% (наименьшей из изученных) в течение 12—15 час. при 100°.

5. Предельное число вязкости $[\eta]$ в процессе термообработки растворов ПВС не изменялось во всех случаях вплоть до 40 час. термостатирования при 100°, что говорит об отсутствии деструкции макромолекул ПВС, а также о полной нечувствительности $[\eta]$ к существенным изменениям надмолекулярного порядка в водных растворах поливинилового спирта.

Саратовский государственный
университет

Поступила в редакцию
19 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 2, Изд. АН ССРР, 1960, стр. 603.
2. H. A. Dieu, J. Polymer Sci., **12**, 417, 1954.
3. T. Matsuo, H. Inagaki, Makromolek. Chem., **53**, 130, 1962.
4. S. Peter, H. Fasbender, Kolloid-Z. u. Z. für Polymer, **196**, 125, 1964.
5. С. Я. Френкель, Полимеры, т. 4, Изд. Сов. энцикл., М., 1965, стр. 98.
6. З. А. Роговин, Основы химии и технологии химических волокон, т. 1, Изд. Химия, 1964, стр. 115.
7. В. И. Кленин, Труды молодых ученых, вып. химич., Изд. Саратовского гос. ун-та, 1965, стр. 160; В. И. Кленин, Н. К. Колниболович, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, Изд. «Наука», 1966; В. И. Кленин, О. В. Кленина, там же.
8. W. Heller, H. L. Bhatnagar, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., **36**, 1163, 1962.
9. W. Heller, W. J. Pangonis, J. Chem. Phys., **26**, 498, 1957.
10. L. Schurz, Papier, **15**, 726, 1961.
11. В. И. Кленин, О. В. Кленина. Докл. на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии в Праге, 1965.
12. Л. И. Хомутов, Г. П. Трофимова, Е. П. Корчагина, С. А. Гликман, Ж. прикл. химии, **38**, 638, 1965; Т. С. Дмитриева, Е. П. Корчагина, С. А. Гликман, Химич. волокна, 1966, № 2, 18.

STUDY OF SUPERMOLECULAR PARTICLES IN AQUEOUS SOLUTION OF POLYVINYLALKOHOL

V. I. Klenin, O. V. Klenina, V. V. Galaktionov

Summary

By means of «turbidity spectra» it were determined the dimensions of supermolecular particles (SMP) in PVA aqueous solutions (polymer concentration 2—15%, prolonged heating at 80, 90 and 100°C). At the first stage of thermal treatment (5—8 hours) SMP dimensions grow (swelling of the particles) and then (after 12—15 hours) are reduced to limited value characteristic to given temperature and concentration being less for lower concentrations and higher temperatures. This value corresponds to the dense regions of original paracrystalline SMP structure. The maximum dispersity is achieved at 2% PVA during 12—15 hours at 100°C. Intrinsic viscosity in all cases is unchanged up to 40 hours treatment that points out the absence of degradation and also on the complete unsensitivity of viscosity to the changes of supermolecular order in aqueous PVA solutions.