

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ СТУДНЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Л. Н. Верхотина, Е. Н. Губенкова, Л. С. Гембицкий

Исследования структуры студней полимеров с помощью электронного микроскопа представлены несколькими работами [1—3].

Для изучения влияния природы растворителя и способа получения на структуру студней поливинилового спирта (ПВС) нами был применен метод реплик со сколов предварительно быстро замороженных (в жидким азоте) образцов студней [4]. Этот метод позволяет с наименьшими искажениями фиксировать структуру студневой сетки.

ПВС отечественного производства имел $\bar{M}_n = 38\,000$, количество остаточных ацетатных групп составляло 1,3 вес. %. Студни получали в чистых (вода, диметилсульфоксид) и смешанном (водный глицерин) растворителях. Были исследованы студни, различающиеся по концентрации и способу приготовления. Работу проводили на электронном микроскопе марки ЭМ-5, напряжение 50 кв.

Как известно [5], вода является для ПВС таким растворителем, в котором обычно не получаются растворы с молекулярной степенью дисперсности, но тем не менее, концентрированные (10—15%) водные растворы ПВС не дают студней. При более высоких концентрациях полимера (30% и выше) и охлаждении (5°) образуются студни и структура их оказывается глобулярной (рис. 1, а, см. вкл. к стр. 564).

Диметилсульфоксид (ДМСО) — хороший растворитель для ПВС [6], и студни, как и в воде, получаются только при высоких концентрациях полимера (25—30%), однако структура их оказывается резко отличной от водных студней той же концентрации (рис. 1, б).

ПВС в смешанном растворителе (вода — глицерин) дает прочные студни при концентрации 10—15% полимера, а морфология студней оказалась существенно зависящей от концентрации полимера и способа получения студня из раствора.

Обычно студни в водном глицерине получали при охлаждении горячих концентрированных (15%) растворов до комнатной температуры (20°) и созревании их не менее одних суток. При этом в студнях наблюдаются структуры (рис. 2, см. вкл. к стр. 564) типа полосатых, описанные Каргиным с сотр. [7].

Если же получать водноглицериновые студни очень медленным концентрированием разбавленных 1%-ных растворов (под вакуумом при 40° в течение 15—20 суток), то студни образуются при концентрациях порядка 2—3%. При этом можно одновременно определять критическую концентрацию студнеобразования по объему оставшегося раствора и студнеобразующий состав растворителя с помощью рефрактометра. Структура полученного таким методом студня имеет вид системы нанизанных глобул (рис. 3, а). Глобулярные структуры получались нами и для систем ПВС — водный гликоль и ПВС — водный диэтиленгликоль.

Студни, приготовленные медленным концентрированием разбавленных растворов ПВС в смешанных растворителях вода — глицерин, вода — гликоль и вода — диэтиленгликоль, подвергали длительному хранению в ампулах. Наблюдали значительный синерезис. После завершения последнего во всех указанных растворителях наряду с глобулярной структурой отмечается появление сетки, элементы которой проявляются только при достаточно высоком увеличении. На рис. 4 (см. вкл. к стр. 564) показаны участки реплики со студня ПВС в водном гликоле, полученные с разным увеличением.

При быстром охлаждении растворов ПВС в водном глицерине, имеющих состав, определенный методом вакуумирования, образуются студни, микроструктура которых представлена на рис. 3, б.

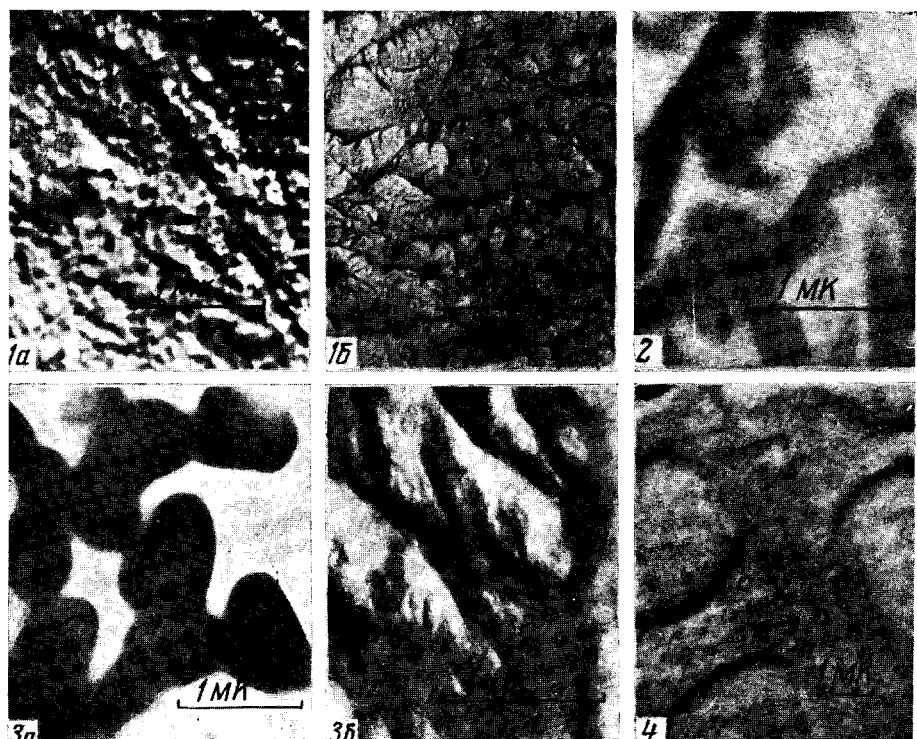


Рис. 1. Студни 30%-ного ПВС в воде (а) и ДМСО (б); $\times 17\,000$

Рис. 2. Студень 15%-ного ПВС в смеси вода:глицерин (7:3); $\times 17\,000$

Рис. 3. Студни 2,1%-ного ПВС в смеси вода:глицерин (1:1):

а — получен концентрированием 1%-ного раствора, б — быстрым охлаждением раствора

Рис. 4. Студень 2,5%-ного ПВС в смеси вода:гликоль (1:1); $\times 56\,000$

Сопоставление рис. 1, а и б позволяет сделать вывод о сильном влиянии природы растворителя на морфологические особенности структуры студней, что может быть связано с различным характером взаимодействия этих растворителей (H_2O и ДМСО) с ПВС. Тонкая структура решетки от студня в ДМСО указывает на то, что ДМСО является хорошим растворителем.

При переходе от воды к водному глицерину меняется характер взаимодействия растворителя с полимером, в результате чего макромолекулы получают возможность разворачиваться; наблюдается переход от надмолекулярных структур типа глобул к полосатым (рис. 1, а и 2). Морфология студневой сетки оказывается зависящей и от способа получения студня (рис. 3, а и б). Условия медленного концентрирования создают возможность формирования свернутых конформаций, и студни имеют глобулярную природу; однако благодаря присутствию глицерина глобулы и глобулярные образования здесь (рис. 3, а) намного крупнее, чем в водном студне (рис. 1, а). В случае быстрого охлаждения раствора ПВС в водном глицерине с критической концентрацией студнеобразования макромолекулы не успевают глобулизоваться, и характер структуры ближе к концентрированным студням (рис. 3, б).

Выводы

1. Подтверждена для поливинилового спирта (ПВС) возможность использования метода предварительного замораживания студней при изучении их структуры с помощью электронного микроскопа.
2. Показана зависимость морфологии студней ПВС от природы растворителя и способа их получения.
3. Предложен метод определения критической концентрации студнеобразования путем медленного концентрирования разбавленных растворов и получены студни ПВС с глобулярной структурой.

Саратовский
государственный университет

Поступила в редакцию
8 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Т. А. Богаевская, Т. А. Корецкая, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 155, 1171, 1964.
2. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. М. Папков, Высокомолек. соед., Б10, 166, 1968.
3. С. М. Папков, З. В. Уханова, Химич. волокна, 1966, № 2, 45.
4. Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, В. М. Белавцева, В. Е. Толстогузов, Высокомолек. соед., Б10, 640, 1968.
5. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 172, 849, 1967.
6. И. Сакурада, Химия и технология полимеров, 1964, № 10, 93.
7. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 144, 1089, 1969.

УДК 541.64 : 532.72

ДИФФУЗИЯ ПАЛОЧКОБРАЗНЫХ ЧАСТИЦ В ГЕЛЯХ

Ю. А. Дрейзин

В настоящей работе рассматривается диффузия частиц в гелях, состоящих из сплошной пространственной сетки и заполняющего ее растворителя. Сетка геля образована нитевидными фибрillами, объем которых много меньше общего объема геля. Пусть a — средний размер ячейки сетки.