

УДК 541.64:620.183:

**ФОРМИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОРЯДКА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА
КАК ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

***O. V. Кленина, B. I. Кленин, L. I. Полубаринова,
C. Я. Френкель***

Ранее нами были обнаружены температурно-концентрационные области формирования и разрушения надмолекулярного порядка (НМП) в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) [1, 2].

Отмечено, что наблюдаемые эффекты видоизменения НМП проявляют черты, сходные с процессами кристаллизации и плавления макромолекулярных систем в присутствии низкомолекулярного компонента.

Принимая это во внимание, представлялось целесообразным изучить процесс формирования НМП в водных растворах ПВС на основе принципов, принятых при исследовании кристаллизации полимеров из раствора [3].

В этой работе мы провели серию экспериментов для выяснения возможной зависимости между температурой формирования НМП (температура кристаллизации) (T_{kp}) и температурой его плавления (T_{pl}).

Кроме того, сопоставлен временной ход процесса формирования НМП в условиях гетерогенного и гомогенного зародышеобразования.

Экспериментальная часть

Характеристика образца ПВС приведена в работе [1].

Временную зависимость формирования НМП определяли в 1- и 5%-ных растворах, подвергнутых термостатированию при T_{kp} в интервале 80–150° через 10°.

Навеску полимера помещали в автоклав из нержавеющей стали, заливали соответствующей порцией воды и оставляли набухать при комнатной температуре, как правило, в течение 1–2 суток. Затем автоклав помещали в глицериновую или силиконовую баню с T_{kp} .

Через определенные промежутки времени t автоклав вынимали из бани, охлаждали до комнатной температуры и на приборе ФЭК-56 снимали спектр мутности, из которого определяли эквивалентный средневесовой радиус надмолекулярных частиц \bar{r}_w [1, 4, 5]. Известно [6], что при хаотической ориентации анизодиаметрических частиц мутность раствора с хорошей точностью соответствует мутности эквивалентных шарообразных частиц с объемом, равным объему анизодиаметрических частиц.

Растворы с достигшим равновесного значения уровнем НМП при данной T_{kp} нагревали затем при температурах $T > T_{kp}$ (через 10° по 30 мин. при каждой температуре) с контролем уровня НМП после каждого этапа термостатирования.

Указанный режим нагрева при $T > T_{kp}$ был выбран с таким расчетом, чтобы обеспечить условия обнаружения температурной области плавления паракристаллического порядка при минимальном эффекте рекристаллизации (отжига).

При расчете \bar{r}_w частиц в 1%-ном растворе вносили поправку на мутность молекулярного рассеяния, которую оценивали по уравнению Дебая $K \cdot c / t \sim 1/M$ [4], где K — константа, t — мутность раствора.

При каждой T_{kp} проводили два-три опыта. На сводных графиках представлены средние значения экспериментальных величин с интервалом погрешности.

С целью определения тонкой морфологии частиц получены электронно-микроскопические снимки, снятые на электронном микроскопе ЭМ-5. Отделение частиц от раствора проводили фильтрованием жидкости через мембранный бактериологический фильтр (в фильтровальном стакане Зейца) с последующей редиспергацией в воде частиц, задержанных на поверхности мембран. Каплю дисперсии надосили на коллоидную подложку и оттеняли хромом.

Процесс формирования НМП в растворах, первоначальная структура которых была близка к молекулярно-дисперсному состоянию, характеризовали по индикаторе рассеянного света, измеренной на круговом нефелометре Цветкова — Сказки [7], в частности M_k — кажущимся молекулярным весом (кажущимся весом агрегатов) и z — средним радиусом частиц: $M_k = 1 / (K \cdot c / R_0)$, где R_0 — экстраполяционное значение отношения Редел при $\theta = 0$ и $c = 0,9 \text{ г/дл}$.

Так как $1 / M_k = 1 / \bar{M}_w + 2A_2 \cdot c$ [1], то при известном втором вириальном коэффициенте A_2 для данной концентрации c по M_k можно судить о \bar{M}_w (средневесовом молекулярном весе или весе агрегатов). \bar{r}_z рассчитывали из построения $K \cdot c / R_0 = -\sin^2 \theta / 2$ по [8]

$$\bar{r}_z^2 = \frac{9 \cdot \lambda^2}{32 \pi^2}$$

В схему кругового нефелометра были внесены следующие изменения. В конструкции прибора [7] световой пучок сравнения после прохождения призмы Франка — Риттера дважды отражается от поворотных зеркал (Z_1 и Z_2 — рис. 2 в работе [7]), вследствие чего он частично деполаризуется, что, в свою очередь, ведет к некоторому нарушению круговой поляризации светового пучка, падающего на эталонное стекло после прохождения пластинки в четверть волны. Во избежание этих нарушений призму Франка — Риттера P_2 установили непосредственно перед четвертьволновой пластинкой, что значительно облегчило юстировку прибора.

Для повышения интенсивности падающего в кювету пучка света в качестве источника света установили лампу ДРШ-1000 с соответствующей заменой охлаждающего кожуха. Замена источника света существенно повысила чувствительность прибора и точность отсчета интенсивности рассеянного света.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что характер кинетических кривых изменения НМП существенно отличается в двух температурных областях $T_{kp} < 130^\circ$ и $T_{kp} > 130^\circ$.

В температурной области $T_{kp} < 130^\circ$ происходит формирование НМП, что следует из возрастания мутности системы и эквивалентного радиуса надмолекулярных частиц (рис. 1, a , b).

Время достижения равновесного значения параметров НМП уменьшается с повышением T_{kp} (рис. 2), как и при изотермической кристаллизации полимера в присутствии растворителя или пластификатора (например, система полиэтилентерефталат — метанол [9]).

В режиме ускоренного нагревания при $T > T_{kp}$ для 1%-ных

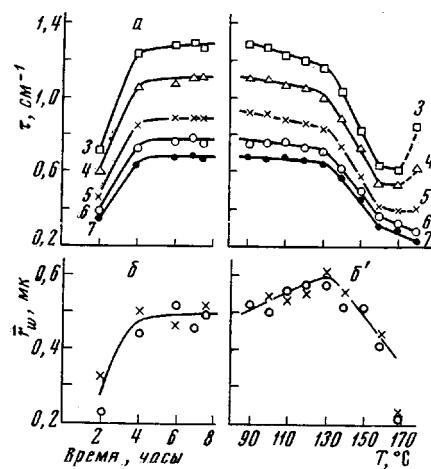


Рис. 1

Рис. 1. Изменение спектра мутности (a, a') и размеров частиц (b, b') в 5%-ном растворе ПВС в воде в зависимости от времени $T_{kp} = 80^\circ$ (a, b); температуры термообработки ($T > T_{kp}$) и времени терmostатирования при каждой температуре 30 мин. (a', b'). Цифры у кривых обозначают номер светофильтра для следующих длин волн: 4000 (3), 4400 (4), 4900 (5), 5400 (6) и 5830 (7) Å; различные обозначения точек соответствуют сериям независимых опытов (b, b')

Рис. 2. Полупериод формирования НМП по данным мутности в зависимости от T_{kp} в 1- (1) и 5%-ном (2) растворах ПВС в воде

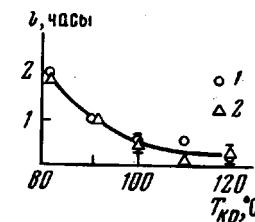


Рис. 2

растворов мутность системы и размер частиц практически не меняются до некоторой температуры $T_{\text{пл}}$, выше которой происходит спад как $\tau(\lambda)$, так и \bar{r}_w до некоторых минимальных значений $\tau_{\text{мин}}$ и $(\bar{r}_w)_{\text{мин}}$. Для 5%-ных растворов при таком же режиме нагревания $T_{\text{кр}} < T < T_{\text{пл}}$ наблюдали частичное плавление мелких фракций НМП, что выражается в небольшом уменьшении мутности в коротковолновой области спектра и в увеличении среднего размера частиц (рис. 1, a' , b'). Область плавления НМП при $T > T_{\text{пл}}$ и в 5%-ных растворах фиксируется довольно четко (рис. 1, a' , b').

Повышение оптической плотности при $T > 170-180^\circ$ (рис. 1, a' , b') (в наибольшей степени проявляющееся в коротковолновом диапазоне) связано с проявлением истинного поглощения из-за дегидратации ПВС [1].

На рис. 3 представлена зависимость области плавления НМП от $T_{\text{кр}}$.

Полученные закономерности характерны для явления изотермической кристаллизации и плавления полимерных кристаллических структур в присутствии растворителя [10].

Например, диапазон $T_{\text{пл}}$ уменьшается при увеличении концентрации поли-

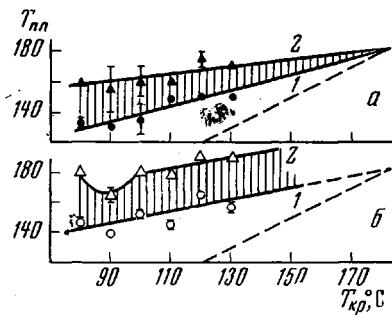


Рис. 3

Рис. 3. Интервал плавления (заштрихованная область) НМП в зависимости от температуры формирования в 5%-ном (а) и 1%-ном (б) растворах:

1 — начало плавления частиц, определенное по мутности; 2 — температура достижения минимального уровня НМП. Пунктир соответствует случаю $T_{\text{пл}} = T_{\text{кр}}$

Рис. 4. Кинетика изменения НМП в 5%-ном растворе при $T_{\text{кр}} = 150^\circ$:

а — спектр мутности, б — эквивалентный радиус частиц; обозначения — см. подпись к рис. 1, а, а'

мера (рис. 3) (как это следует из теории и подтверждено экспериментальными данными для ряда систем [3]).

Типичный кинетический ход мутности и размеров частиц при термостатировании растворов при $T > 130^\circ$ представлен на рис. 4.

На начальном этапе термостатирования происходит весьма ускоренный процесс формирования НМП (скорее всего в процессе установления в автоклаве температуры бани). При более продолжительном термостатировании ($>0,5$ часа) происходит постепенное разрушение НМП.

Минимальный уровень НМП в 1%-ном растворе выражается следующими величинами:

$$\tau_{\text{мин}} = (0,02 \pm 0,01) \text{ см}^{-1} \text{ и } (\bar{r}_w)_{\text{мин}} = (0,1 \pm 0,05) \text{ мк}$$

$$\left(\frac{\tau}{c} \right)_{\text{мин}} = (0,02 \pm 0,01) \cdot 100 \text{ см}^2/\text{г}$$

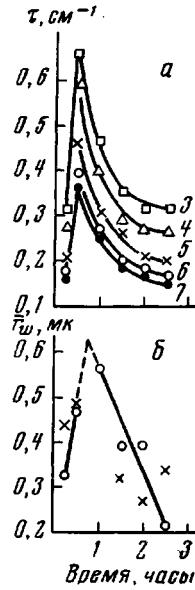


Рис. 4

(по данным более 20 опытов по плавлению НМП). Температуры, при которых достигали минимального уровня НМП в 1%-ных растворах, представлены на рис. 3, б прямая 2. Для 5%-ных растворов (по данным более 20 опытов) по плавлению НМП

$$\tau_{\min} = (0,30 \pm 0,1) \text{ см}^{-1} \text{ и } (\bar{r}_w)_{\min} = (0,35 \pm 0,1) \text{ мк}$$

$$\left(\frac{\tau}{c} \right)_{\min} = (0,06 \pm 0,02) \cdot 100 \text{ см}^2/\text{г}$$

Температуры достижения минимального уровня НМП в 5%-ных растворах выражены кривой 2 на рис. 3, а. Таким образом, минимальный уровень НМП в 5%-ных растворах в 3 раза выше, чем в 1%-ных, как по приведенной мутности, так и по размерам частиц.

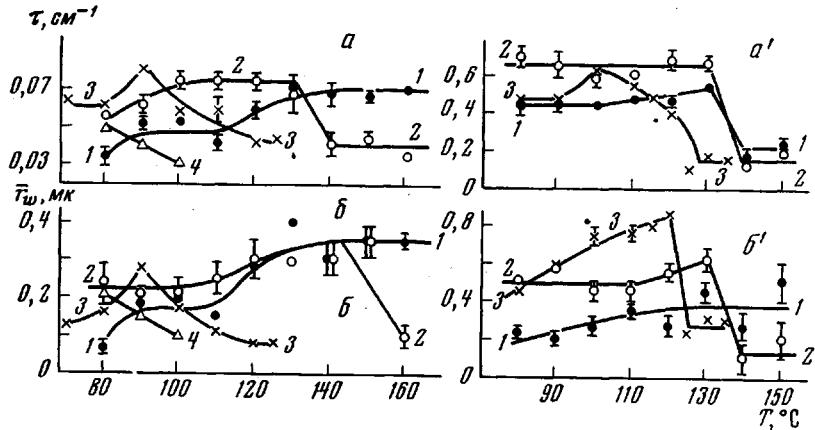


Рис. 5. Изменение мутности при $\lambda = 5400 \text{ Å}$ (a, a') и размеров частиц (b, b') в 1- (a, b) и 5%-ном (a', b') растворах ПВС разной предыстории в зависимости от температуры:

после 1 часа термостатирования при данной температуре (1), максимальный уровень НМП при данной температуре (2); видоизменение уровня НМП при последовательном термостатировании растворов в течение 10 час. при каждой температуре (3) [1] и при данной температуре с механическим перемешиванием растворов 2%-ной концентрации (4), [5]

Характер видоизменения НМП в зависимости от условий термического воздействия на растворы представлен на рис. 5. Кривая 1 отражает уровень НМП после 1 часа термостатирования, т. е. близкого к «начальному», частицы которого служат, по-видимому, матрицей дальнейшего генерирования паракристаллической фазы. Кривая 2 относится к параметрам НМП в области насыщения кинетических кривых.

Пересечение кривых 1 и 2 (рис. 5) при $T_{kp} \sim 130^\circ$ отражает инверсию хода кинетики видоизменения НМП в этой области температур.

Следовательно, при термостатировании смеси ПВС — вода при некоторой температуре в области $80^\circ < T < 130^\circ$ генерируется НМП сверх того, который оказывается в растворе после растворения основной части полимера (аморфной или менее упорядоченной). Морфология начального уровня НМП зависит от целого ряда причин: условий синтеза образца полимера, условий его термообработки в сухом или набухшем состоянии и других обстоятельств, которые требуют еще специального изучения.

Из данных рис. 5 следует, что и в 1- и в 5%-ных растворах начальный (время — 1 час) уровень НМП при $T_{kp} = 80^\circ$ зависит от концентрации и близок к минимальному. В рис. 5 включены данные предыдущих исследований уровня НМП при других режимах термического воздействия на растворы. Кривая 3 (по данным [1]) — видоизменение уровня НМП при последовательном нагревании (через 10°) одной и той же порции рас-

твора от 70 до 130—140° с 10-часовым термостатированием при каждой температуре.

Кривая 4 (по данным [5]) — изменение уровня НМП (для 2%-ных растворов) при термостатировании в течение времени, большего 12—15 час. в условиях интенсивного перемешивания системы механической мешалкой. Растворение (и последующее термостатирование) проводили в стеклянной колбе с обратным холодильником при одной температуре (без термической предыстории).

Как видно, режим обработки растворов существенным образом влияет на уровень НМП. В частности, характер перемешивания водных растворов ПВС при их приготовлении и термической обработке играет исключительно важную роль. Это следует также из сравнения кривых 2 и 4 (рис. 5). Минимальный уровень НМП в водных растворах ПВС в принципе достигается несколькими путями (рис. 5). Однако в температурной области $T < 100^\circ$, в которой растворение ПВС не связано с применением специальных автоклавов, минимальный уровень надмолекулярной организации (максимальная прозрачность растворов) с наименьшими затратами времени реализуется в начальный период (1 час и меньше) термостатирования при 80° при легком покачивании колбы.

Дальнейшее термостатирование в этой области температур 80—110° приводит к дополнительному генерированию паракристаллической фазы (к уменьшению прозрачности растворов) с тем большей скоростью, чем выше температура (рис. 2).

Следовательно, для каждого образца полимера существует некая оптимальная температура T_p , при которой основная доля полимера растворяется за относительно короткий промежуток времени (15—40 мин.), когда паракристаллический порядок еще не успевает существенно возрасти.

Следует обратить внимание на то, что любая предварительная термообработка смеси ПВС — вода при $T < T_p$ приводит к смещению температуры визуального растворения (макрорастворения) в сторону больших температур $T > T_p$ в тем большей степени, чем более эффективна (температура и время) предварительная термообработка системы [1].

Как видно из рис. 6, частицы имеют ярко выраженную фибрillярную структуру, что хорошо согласуется с выводами об анизодиаметричности частиц, полученными из градиентной зависимости вязкости термообработанных растворов [2].

Гетерогенное и гомогенное зародышеобразование. Известно, что в полимерной кристаллизующейся системе кинетика кристаллизации и морфология кристаллической фазы в сильной степени зависят от числа и характера гетерогенных зародышей, включая зародыши неполимерного происхождения (сопутствующие или специально введенные [11]).

Вопрос о характере зародышей кристаллизации в системе ПВС — вода находится, разумеется, на начальной стадии изучения (как, впрочем, и многие другие вопросы, касающиеся кристаллизации, поскольку трактовка физико-химических особенностей этой системы с точки зрения явления кристаллизации проводится сравнительно недавно [1, 2, 12]). В этом отношении заслуживают внимания, по нашему мнению, следующие проведенные нами эксперименты.

В предыдущих опытах ПВС и его водные растворы не подвергали, как правило, специальной очистке, в противном случае мы бы выключили «из игры» надмолекулярные частицы, которые являются, по-видимому, основными центрами гетерогенного зародышеобразования при генерировании (и совершенствовании) паракристаллического порядка. Разумеется, в системе оставались частицы посторонних включений, почти всегда имеющиеся в промышленных образцах полимеров (правда, именно в явлении кристаллизации любые частицы могут оказаться не «посторонними»).

Как показали проведенные исследования (включая [1, 2]), в системе ПВС — вода именно полимерный надмолекулярный порядок имеет по-

давляющее значение в эффекте мутности и гидродинамического поведения растворов, поэтому когда надмолекулярный порядок полностью разрушается (при специальной термической обработке 15%-ным раствором [1]), растворы уже показывают мутность, сравнимую с молекулярной [1], несмотря на наличие возможных частиц загрязнений. Понятно, что для измерения молекулярного веса по рассеянию света разбавленными растворами (из термообработанных 15%-ных) их подвергали обычной процедуре фильтрации через мембранные фильтры.

Растворы ПВС с надмолекулярным порядком практически не фильтруются через мембранные фильтры, так как уже на первой стадии фильтрования поры фильтра забиваются надмолекулярными частицами.

Для серии экспериментов с растворами ПВС, освобожденными от надмолекулярного порядка, исходные растворы приготовляли многочасовым термостатированием при $T_{kp} = 100^\circ$ с перемешиванием механической мешалкой ([5] и рис. 5, а, б, кривая 4). Таким путем достигали минимального уровня НМП. Затем растворы многократно фильтровали через стеклянные и мембранные бактериологические фильтры для удаления посторонних частиц и оставшихся фрагментов НМП.



Рис. 6. Электронно-микроскопическая фотография надмолекулярных частиц, сформированных в 5%-ном растворе при $T_{kp} = 100^\circ$

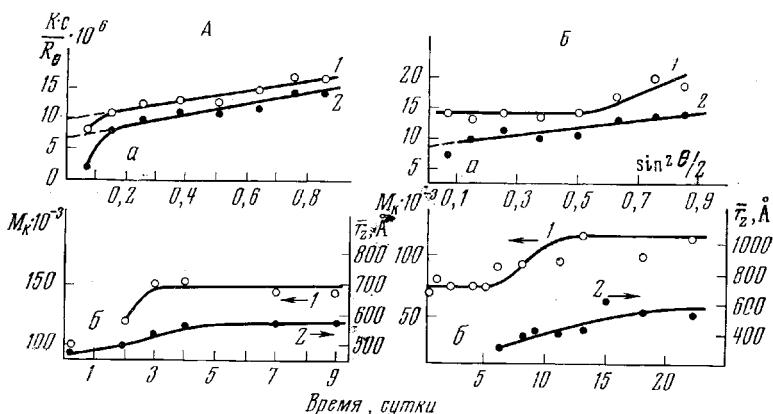


Рис. 7. Кинетика формирования НМП в 0,9%-ном растворе в первом (А) и во втором (Б) опытах:

а — индикатор рассеяния: 1 — свежеприготовленный раствор; 2 — то же после хранения в течение 7 суток; б — временная зависимость НМП: 1 — M_k , 2 — \bar{r}_z

Измеряли индикатору рассеянного света растворов при концентрации полимеров 0,9 г/дл в процессе их хранения при комнатной температуре в рабочих кюветах. Полученные результаты представлены на рис. 7. Видно, что для второго опыта было достигнуто более эффективное удаление надмолекулярных структур. Принимая во внимание значение A_2 для данного молекулярного веса и температуры по результатам работы Мацуо и Имагаки [12] — $A_2 \approx 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-2}$ — оценка \bar{M}_w по уравнению (1) приводит для $M_k \approx 75\,000$ к значению $\bar{M}_w \approx 150\,000$, что находится в отличном согласии с прямыми определениями среднегидродинамических молекулярных весов \bar{M}_n , \bar{M}_s , \bar{M}_v , \bar{M}_{sv} полимера [1].

Учитывая сравнительно небольшой молекулярный вес полимера, для молекулярно-дисперсного состояния раствора следует ожидать релеевскую

индикатору рассеяния (отсутствие зависимости $K \cdot c / R_e$ от $\sin^2 \theta / 2$). Таким образом, характер индикаторы и значение M_k свидетельствуют о том, что структура исходного раствора, близкая к молекулярно-дисперсному состоянию, сохранилась (индукционный период) в течение 4–5 дней.

Следовательно, при наличии гетерогенных зародышей (рис. 1–6), даже сравнимых по величине с молекулами полимера (рис. 7, A) формирование НМП идет без заметного индукционного периода (гетерогенное зародышеобразование), в случае же гомогенного зародышеобразования индукционный период может длиться несколько суток (рис. 7, B).

Следует подчеркнуть, что формирование НМП в этих опытах проходило в условиях минимального гидродинамического возмущения системы.

Интересно, что в опытах по структурированию растворов ПВС, предварительно переведенных в практически молекулярно-дисперсное состояние (например рис. 7) НМП формируется до одинакового уровня с параметрами

$$M_k = 140\,000 \pm 20\,000 \text{ и } \bar{r}_z = 570 \pm 50 \text{ Å}$$

(по данным четырех независимых опытов).

Принимая надмолекулярную частицу за кристаллическую микросистему, мы представили построение Авраами [13] в координатах

$$\lg \left[-\lg \left(1 - \frac{v}{v_m} \right) \right] - \lg t,$$

где $v = 4 / 3\pi r^3$; $v_m = 4 / 3\pi r_m^3$; r — значение эквивалентного радиуса частицы в процессе формирования НМП, r_m — максимальное предельное значение радиуса частицы. На рис. 8 приведено построение Авраами для опытов с гетерогенным

Рис. 8. Построение Авраами кинетики формирования НМП в 5% (1) и 0,9%-ном (2) растворах

(прямая 1) и гомогенным (прямая 2) зародышеобразованием. Параметр Авраами для первого случая составляет $n = 2,44$, для второго — $n = 3,3$.

Разница в значении параметра n , равная ~ 1 , вполне понятна с точки зрения различия n при гомогенном и гетерогенном зародышеобразованиях [3].

Полученные результаты позволяют рассматривать формирование и разрушение НМП в водных растворах ПВС как процессы кристаллизации и плавления полимерных структур.

В свете выполненных ранее исследований, а также данной работы представляется наиболее правдоподобным, что концентрационная зависимость равновесной температуры плавления ПВС в водных растворах выражается кривой, которая даже при очень больших разбавлениях не опускается ниже 130°. Безотносительно к тому, как выглядела бы «аморфная» диаграмма сосуществования ПВС — вода, это объясняет различие в поведении растворов, выдержанных при температурах выше и ниже 130°. Однако следует четко различать термодинамическую и кинетическую стабильность растворов ПВС в воде.

Мерой кинетической стабильности разбавленных растворов может служить индукционный период при гомогенной нуклеации. Причиной же кинетической стабильности является отмечавшаяся одним из авторов внутренняя дифильность ПВС, препятствующая развитию совершенных кристаллических форм в водной среде. С этой же особенностью, по-видимому, связана вся совокупность описанных нами в этой и предыдущих работах явлений «старения» растворов. Внутренняя дифильность не препятствует образованию устойчивых зародышей кристаллов, но делает практически невозможным их рост до обычных присущих кристаллическим образованиям размеров и форм.

Принимая это во внимание, уже в настоящее время можно в значительной степени управлять структурой этих растворов.

Авторы благодарят В. В. Перфилова за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

Выводы

1. Методом спектра мутности исследовано видоизменение надмолекулярного порядка (НМП) в процессе термостатирования водных растворов поливинилового спирта (ПВС) 1- и 5%-ной концентрации при температурах кристаллизации (T_{kp}) от 80 до 150°.

Характер кинетических кривых изменения НМП существенно отличается в двух температурных областях $T_{kp} < 130^\circ$ и $T_{kp} > 130^\circ$. В температурной области $T_{kp} < 130^\circ$ происходит формирование НМП с тем большей скоростью, чем выше температура термостатирования, подобному, как скорость (или полупериод) кристаллизации зависит от температуры изотермической кристаллизации в присутствии низкомолекулярного компонента.

В температурной области $T_{kp} > 130^\circ$ на начальном этапе термостатирования происходит весьма ускоренный процесс формирования НМП, однако более продолжительное термостатирование приводит к постепенному его разрушению до минимального уровня, зависящего от концентрации полимера.

2. Растворы с возникшим при температуре T_{kp} НМП (в области $T_{kp} < 130^\circ$) подвергали ускоренному нагреву при $T > T_{kp}$. Фиксировали температуру T_{pl} , выше которой наблюдали спад как мутности раствора, так и размера частиц до минимальных значений, характеризующих минимальный уровень НМП.

Зависимость области плавления НМП от температуры его формирования имеет такой же характер, как и для плавления кристаллических структур, возникающих при изотермической кристаллизации полимера в присутствии растворителя.

3. Представлена картина формирования и видоизменения НМП при различных режимах термического воздействия растворов в области температур 80—150°.

Представленный комплекс изменения НМП может служить основой выбора того или иного способа растворения ПВС (термообработки растворов) в зависимости от заданных условий в отношении уровня НМП.

4. Исследовали структуру 0,9%-ных освобожденных от надмолекулярных частиц растворов в течение их хранения при комнатной температуре. Структуру этих растворов характеризовали по индикаторисе рассеянного света, в частности M_k — кажущимся молекулярным (агрегативным) весом и \bar{r}_z — средним радиусом частиц.

Характер индикаторисы и значения M_k указывают на то, что структура исходного раствора, близкая к молекулярно-дисперльному состоянию, сохранилась (индукционный период) в течение 4—5 дней.

Таким образом, при наличии гетерогенных зародышей формирование НМП идет без индукционного периода, в случае же гомогенного зародышеобразования индукционный период может длиться несколько суток. Значения параметра Авраами соответствующего построения для двух указанных случаев отличаются на ~ 1 , как это обычно отмечается при сопоставлении гомогенного и гетерогенного зародышеобразования процесса кристаллизации полимерных соединений.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Саратовский государственный университет

Поступила в редакцию
12 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Кленина, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 1277, 1970.
2. Н. К. Колнибоготчук, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 2257, 1970.
3. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
4. W. Heller, H. L. Bhattacharjee, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962; В. И. Кленин, Труды молодых ученых, Изд-во Саратовского государственного ун-та 1965, 160; В. И. Кленин, О. В. Кленина, Н. К. Колнибоготчук, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 32, 39, 45, 51; В. И. Кленин, О. В. Кленина, J. Polymer Sci., C16, 1011, 1967.
5. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
6. И. Я. Слоним, Оптика и спектроскопия, 8, 98, 1960; D. H. Napper, R. H. Ottewill, J. Colloid. Sci., 18, 262, 1963; F. D. Broughton, P. Latimer, Colloid. and Interface Sci., 30, 291, 1969.
7. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808, 1959.
8. Методы исследования полимеров, под ред. Алены, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 188.
9. H. J. Zachmann, J. Koprad, Makromolek. Chem., 118, 189, 1968.
10. A. Peterlin, J. Meinel, J. Polymer Sci., B2, 751, 1964; A. Peterlin, J. Polymer Sci., C9, 61, 1965; K.-H. Jilbers, Makromolek. Chem., 127, 1, 1969; А. Уббелоде, Плавление и кристаллическая структура, изд-во «Мир», 1969.
11. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1966; В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 229, 1965; Е. Д. Яхния, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко, А. Б. Таубман, В. М. Лукьянович, Высокомолек. соед., А12, 771, 1970.
12. I. Matsuo, H. Inagaki, Makromolek. Chem., 55, 150, 1962.
13. M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103, 1939; 8, 212, 1940; 9, 177, 1941.

FORMATION OF SUPERMOLECULAR ORDER IN AQUEOUS SOLUTIONS OF POLY(VINYL ALCOHOL) AS A CRYSTALLIZATION PROCESS

O. V. Klenina, V. I. Klenin, L. I. Polubarinova,
S. Ya. Frenkel'

Summary

The change of the supermolecular order (SWO) in aqueous 1% and 5% solutions of poly(vinyl alcohol) (PVA) kept at constant temperature T_c , 80-150° has been investigated by the turbidity spectrum method. The shape of the kinetic curves of the change in SMO differs significantly in the two temperature regions $T_c < 130^\circ$ and $T_c > 130^\circ$. In the region $T_c < 130^\circ$ the formation of SWO proceeds the faster, the higher is the temperature in the thermostat. In the region $T_c > 130^\circ$, at first the formation of SMO proceeds at a very high rate but with time SMO breaks down to a minimum, which depends on polymer concentration. The dependence of the melting region of SMO formed at $T_c < 130^\circ$ on its formation temperature is of the same nature as for melting of crystalline structures arising during isothermal crystallization of polymer in the presence of solvent a picture of formation and change of SMO under different conditions of heat treatment of solutions in the temperature range 80-150 is given.
