

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Вояцкий, А. Д. Зайончковский, В. А. Каргин, Р. А. Резникова, Докл. АН СССР, **94**, 1093, 1954.
2. A. Plaza, R. S. Stein, J. Polymer Sci., **40**, 267, 1959.
3. С. Я. Фрекель, Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., **7**, 854, 1965.
4. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys., **31**, 1873, 1960.
5. Ю. И. Котов, А. С. Новиков, Ж. прикл. спектроскопии, **7**, 726, 1967.
6. M. B. Rhodes, R. S. Stein, J. Polymer Sci., **62**, S84, 1962.
7. G. C. Adams, R. S. Stein, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 31, 1968.
8. В. Н. Рейх, В. В. Самолетова, Л. С. Иванова, Д. П. Ферингер, В. А. Кормер, Каучук и резина, 1960, № 3, 1.
9. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., **A9**, 2275, 1967.
10. А. И. Марей, Е. А. Сидорович, Механика полимеров, 1965, № 5, 85.

УДК 532.77:541.64

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПРИ КРИОЛИТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

М. М. Кухарчик, Н. Е. Барамбай

За последние годы все большее внимание уделяется исследованию влияния замораживания на свойства различных природных соединений, играющих важную роль в биологии и медицине [1—4]. Сложность строения большинства природных объектов исследования и специфичность их свойств создают известные затруднения при изучении механизма явлений, сопровождающих цикл замораживания-оттаивания. Число работ, относящихся к исследованию изменения свойств растворов синтетических, особенно водорастворимых, полимеров после замораживания, весьма ограничено [5, 6].

Известно [7], что в случае водных растворов высокомолекулярных соединений вследствие изменения удельного объема воды в процессе замораживания-оттаивания возможно возникновение значительных напряжений, приводящих к деформации валентных углов, распрямлению макромолекул, крекингу цепей (криолизу) по наиболее слабым связям. Наиболее общий подход к явлениям полимерной химии при криолизе дан в работах Берлина [8, 9]. К числу явлений, сопровождающих замораживание водных растворов, относят уменьшение гидратации, подвижности макромолекул и усиление их межмолекулярного взаимодействия.

В настоящей работе исследовано влияние замораживания-оттаивания на изменение свойств растворов поливинилового спирта (ПВС).

Экспериментальная часть

Исследуемый полимер — нефракционированный ПВС со средневязкостным молекулярным весом $M_v = 8 \cdot 10^4$ [10]; температура охлаждения — 75—80°. Замораживание проводили в запаянных ампулах, объем раствора 10—15 мл. Период замораживания длился не более 2 мин., оттаивание — от 10 до 15 мин., весь цикл — не более 20 мин. Исследовали растворы ПВС в диапазоне концентраций от 0,01 до 10/100 мл. Вязкость растворов измеряли на термостатированном вискозиметре Уббелоде, мутность — на полифотометре.

Результаты и их обсуждение

При замораживании растворов полимеров в системе развиваются усилия, приводящие к разрушению макромолекулярных цепей — криолизу. Это в полной мере относится к водным системам, в которых при замора-

живании возникают значительные напряжения вследствие суммирования сил, развивающихся в результате значительного увеличения объема при кристаллизации воды и сил давления на макромолекулы, обязанных фронтальному росту кристаллов льда [8, 9].

Для криолизованных растворов в большинстве случаев характерно уменьшение удельной вязкости по мере увеличения числа циклов замораживания-дефростации [7]. Основной особенностью поведения водных растворов ПВС является повышение их вязкости в результате криолитического воздействия (рис. 1). В этом смысле изменение вязкости растворов ПВС носит аномальный характер. Отличие полученной зависимости (рис. 2) от известных ранее заключается в наличии участка, соответствующего возрастанию удельной вязкости в области небольшого числа циклов (3–5). Эта аномалия, по-видимому, может быть связана с тем, что криолиз водных растворов ПВС сопровождается процессом резко выраженной агрегации макромолекул. Факторы, способствующие этому, несомненно, связаны как с химической природой полимера, способного к значительному усилению межмолекулярного взаимодействия при десольватации, так и с тем обстоятельством, что вымораживание воды происходит в условиях одновременного фазового разделения системы.

Если считать, что при комнатной температуре состоянию равновесия концентрированных растворов ПВС отвечает фазовое разделение [11], причем одна из фаз обогащена полимером, а вторая представляет собой разбавленный водный раствор, то при понижении температуры сдвиг равновесия будет характеризоваться образованием фаз с еще большей разницей концентраций. Тот факт, что равновесное состояние практически не реализуется вследствие высокой вязкости системы, тем не менее не исключает предположения, что подобное расслаивание может иметь место в микрообъемах. При замораживании системы кристаллизация чистой воды будет приводить все к большему повышению концентрации раствора, все к большему «сближению» его структурных образований. Локальная кристаллизация воды вследствие микрорасслаивания будет, по всей вероятности, создавать меньшие внутренние напряжения, чем если бы имело место равномерное распределение растворенного вещества.

Вероятно, что после оттаивания в системе сохраняются не только участки льдоподобной структуры растворителя [1], но и часть тех структурных макромолекулярных образований, которые возникли при охлаждении и замораживании раствора и обладают достаточно большим временем жизни. Структуры флуктуационного типа могут частично переходить в образования с более прочными связями типа водородных, разрушающихся лишь после длительного прогревания системы аналогично тому, как это наблюдается в высокоориентированных водостойких волокнах ПВС [12].

В случае растворов ПВС с концентрацией более 3 г / 100 мл криолитические циклы приводят не только к повышению вязкости, но и к застудневанию. После каждого цикла замораживания-оттаивания мутность растворов (рис. 3) значительно увеличивается. В течение нескольких последующих суток после оттаивания растворы расслаиваются, в студнях наблюдается синерезис.

Учитывая возможность температурного гистерезиса реологических и оптических свойств, а также тот факт, что в широком диапазоне концентраций при комнатной температуре растворы ПВС находятся ниже критической температуры растворения в области, соответствующей фазовому разделению, исследуемые системы после каждого криолитического цикла подвергали кратковременному, а в конце каждого опыта длительному прогреванию на водяной бане (в течение 1,5–2 час.). Изменение вязкости в зависимости от продолжительности прогрева представлено на рис. 4. Тот факт, что вязкость растворов и после длительного прогрева (8 час.) при 80° оставалась выше исходной, еще не дает, однако, достаточных оснований для утверждения наличия необратимых химических изменений в

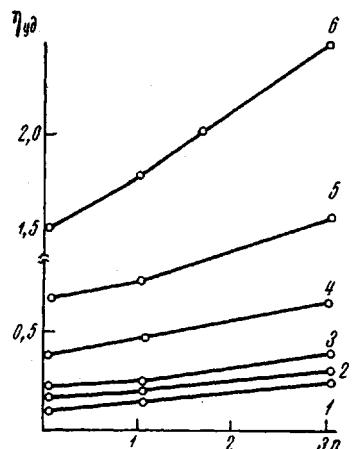


Рис. 1

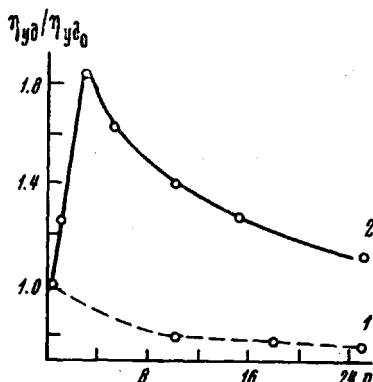


Рис. 2

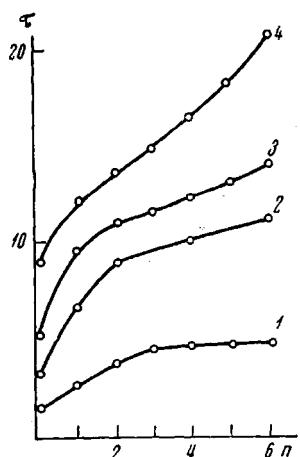


Рис. 3

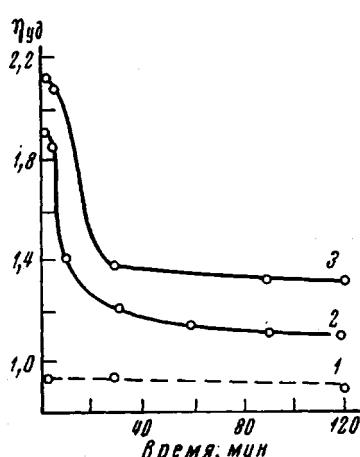


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость удельной вязкости растворов ПВС от числа циклов n криолитического воздействия

Концентрации растворов: 1 — 0,245; 2 — 0,285; 3 — 0,354; 4 — 0,556; 5 — 0,818; 6 — 1,5 г / 100 мл

Рис. 2. Влияние числа циклов криолитического воздействия на изменение удельной вязкости водных растворов метилцеллюлозы ($c = 0,3$ г / 100 мл [7]) (1) и ПВС ($c = 9$ г / 100 мл) (2)

Рис. 3. Зависимость мутности τ растворов ПВС от n при концентрации растворов 1 (1); 3 (2); 5 (3) и 9 (4) г / 100 мл

Рис. 4. Влияние продолжительности прогрева на удельную вязкость растворов ПВС ($c = 9$ г / 100 мл):

1 — без замораживания; 2 — 1 цикл; 3 — 10 циклов

системе. Для подхода к строгому решению этого вопроса, вероятно, необходима работа с фракционированными образцами, создающими большую возможность оценки равновесности системы.

Несмотря на то, что обнаруженное изменение вязкости концентрированных растворов ПВС мы называем аномальным, поскольку подобные зависимости не были исследованы для растворов синтетических полимеров, необходимо отметить наличие некоторой аналогии в характере пове-

дения исследованной нами системы с водными растворами крахмала [8, 9], в которых после замораживания наблюдалось выделение фракции с повышенной вязкостью, или аминоглобулина некоторых белков, характеризующегося значительной агрегацией молекул в результате криолитического воздействия [13].

Выводы

Проведено исследование влияния криолитического воздействия на водные растворы поливинилового спирта и обнаружено аномальное изменение вязкости, обусловленное изменением агрегации макромолекул при замораживании.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
15 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

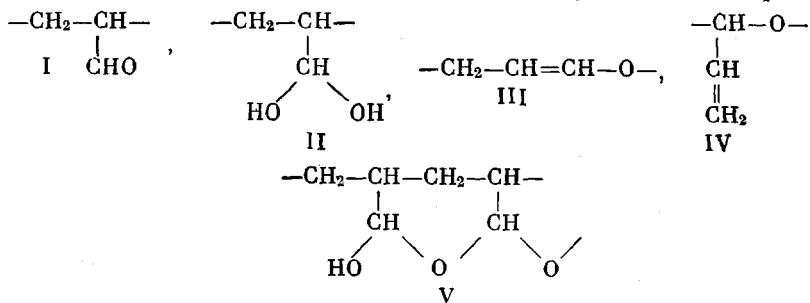
1. О. Смит, Биологическое действие замораживания и переохлаждения, Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Л. А. Утесская, Диссертация, 1968.
3. В. Н. Лысцов, Д. А. Франк-Каменецкий, М. В. Щедрина, Биофизика, **10**, 105, 1965.
4. В. Н. Лысцов, Е. А. Копакина, Л. Ф. Малышева, Ю. Ш. Мошковский, Биофизика, **11**, 726, 1966.
5. W. Kuhn, Helv. chim. acta, **39**, 1071, 1956.
6. B. Luyet, C. Sager, Biodynamica, **10**, 133, 1967.
7. С. Опрыя, К. Симонеску, Высокомолек. соед., **8**, 1132, 1966.
8. А. А. Берлин, Докл. АН СССР, **110**, 401, 1956.
9. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, Докл. АН СССР, **110**, 485, 1956.
10. A. Beresniewich, J. Polymer Sci., **35**, 321, 1959.
11. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, Рига, 1967.
12. А. И. Мес, Л. А. Вольф, Г. Н. Афанасьева, Химич. волокна, 1963, № 3, 18.
13. B. Hansson, Acta Chem. Scand., **22**, 483, 1968.

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАКРОЛЕИНА

*В. З. Анненкова, В. М. Анненкова, Л. М. Антоник,
С. В. Баранова*

В литературе имеются работы [1, 2], посвященные синтезу полиакролеинов (ПА) и исследованию их строения. В настоящее время установлено, что ПА представляют собой полимеры с комбинацией звеньев I — V, соотношение между которыми зависит от способа получения полимера



Очевидно, что поведение ПА при повышенных температурах должно определяться как строением основной цепи полимера, так и боковыми альдегидными группами, находящимися в различных формах.