

сопровождается уменьшением концентрационной деполяризации флуоресценции.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Катибников, И. Н. Ермоленко, Высокомолек. соед., 3, 105, 1961.
2. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Н. Г. Краковяк, Докл. АН СССР, 182, 361, 1968.
3. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 194, 1108, 1970.
4. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, серия физ., 34, 518, 1970.
5. М. А. Катибников, И. М. Гулис, И. Г. Боровая, Б. Н. Каськов, Вестник БГУ, серия 1, 1972, № 2, 31.

УДК 541.64:532.77.539.107

ФОРМИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОРЯДКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ

В. И. Кленин, Н. К. Колниболотчук, С. Я. Френкель

В работах [1—3] сообщалось о формировании надмолекулярных частиц (НМЧ) фибриллярного типа в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) в условиях их терmostатирования в широком интервале температур ($20^\circ < T < 120^\circ$).

В данной работе изучен процесс генерирования надмолекулярного порядка (НМП) в водных растворах ПВС в турбулентном режиме перемешивания, так как известно, что турбулентный поток может инициировать процесс кристаллизации полимера в растворе [4].

На основании полученных результатов проведена дифференциация уровней структурной организации макромолекул ПВС в водных растворах.

Экспериментальная часть

Растворы ПВС готовили в воде с минимальным развитием НМП [2]. Навеску полимера без предварительного набухания растворяли при 80° в течение 30 мин. при осторожном покачивании колбы. Минимальный уровень НМП зависит от концентрации раствора [2] (рис. 1, а; точки на оси ординат). Растворы перемешивали при комнатной температуре в турбулентном режиме мешалкой, снабженной несколькими лопастями. Скорость вращения мешалки $\omega = 1500 \text{ об./мин.}$

Исследование проводили на ряде промышленных образцов ПВС.

На графиках приведены результаты для раствора образца ПВС со следующими характеристиками: $[\eta]_{25} = 0,77 \text{ дL/g}$ в воде, содержание ацетильных групп — 1,25%.

Спектр мутности снимали на приборе ФЭК-56. Температурную зависимость спектра мутности изучали на сконструированном в нашей лаборатории высокотемпературном фотометре. Градиентную зависимость вязкости определяли на модифицированном Краггом и Ван Оунем многошариковом вискозиметре типа Уббелоде [3]. Из спектра мутности определяли эквивалентный радиус НМЧ [1, 2].

Результаты и их обсуждение

Характер изменения параметров НМЧ зависит от длительности перемешивания и концентрации раствора. Изменение мутности (рис. 1, а, б), и особенно среднего размера НМЧ (рис. 1, в), указывает на сложный характер структурных превращений НМП в условиях турбулентности, что связано, по-видимому, с существованием верхнего предела роста частиц и стадийным механизмом возникновения новых центров кристаллизации.

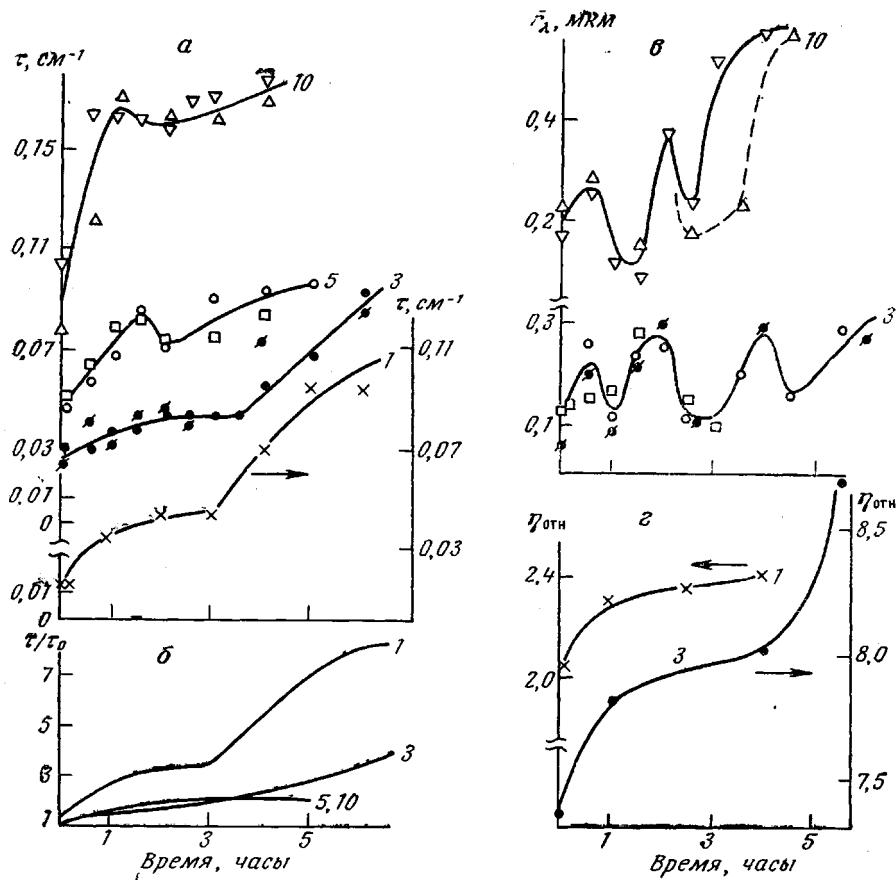


Рис. 1. Кинетика формирования надмолекулярного порядка ПВС в турбулентном потоке:

α — мутность раствора τ при $\lambda = 5400 \text{ \AA}$; *β* — относительная мутность, где τ_0 — мутность исходного раствора; *γ* — эквивалентный радиус надмолекулярных частиц; *z* — относительная вязкость раствора. Здесь и на рис. 3 цифры у кривых — концентрация раствора, г/дл. Разные точки у одинаковых кривых показывают результаты независимых опытов

Подобные (но более слабо выраженные) циклические спады размеров наблюдаются на кинетических кривых $\bar{r}_\lambda(t)$ при изотермическом формировании НМП (где \bar{r}_λ — эквивалентный радиус НМЧ).

Гидродинамическое структурирование в турбулентном режиме проявляется также в появлении градиентной зависимости вязкости (рис. 2), что указывает на значительную анизодиаметричность образовавшихся НМЧ [3].

Сформированный НМП разрушается при $\sim 50^\circ$ до уровня исходного раствора, не подвергнутого воздействию гидродинамического поля (рис. 3). При этой же температуре исчезает градиентная зависимость вязкости (рис. 2, кривая 2').

При охлаждении до комнатной температуры НМП с течением времени восстанавливается (по крайней мере, частично), что фиксируется по мутности и вязкости растворов (рис. 3).

Вертикальные стрелки расположены около экспериментальных точек, относящихся к исходным растворам (не подвергнутым перемешиванию), горизонтальные стрелки показывают на значения величин, полученных после охлаждения растворов.

Таким образом, в турбулентном режиме формируется НМП, который образован взаимодействием (агрегацией) фибрилл первичного уровня

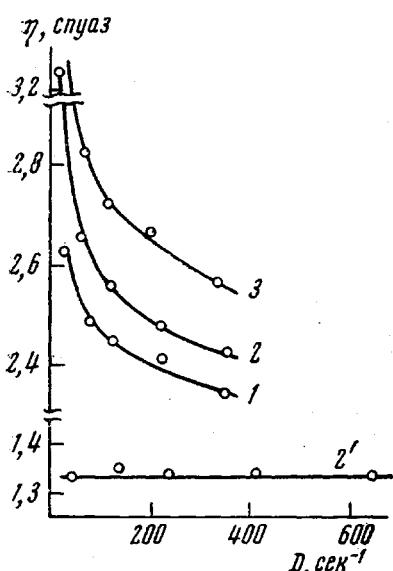


Рис. 2

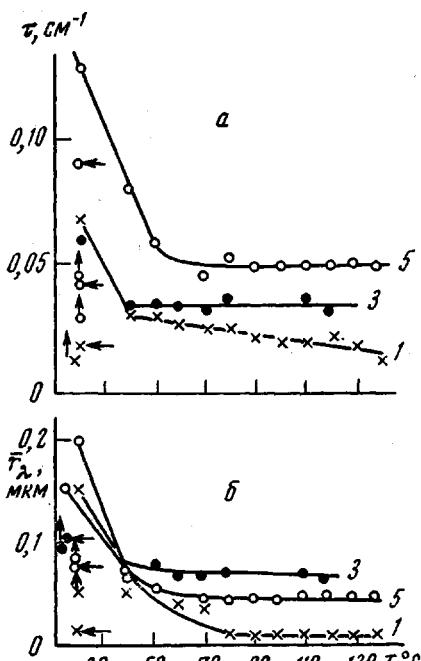


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость абсолютной вязкости от градиента скорости D при 25° для растворов ПВС при концентрации 1 г/дл , обработанных в турбулентном потоке в течение 1 (1), 2,5 (2) и 6 час. (3). Кривая 2' — время обработки 2,5 час., измерения при 50°

Рис. 3. Изменение мутности при $\lambda = 5400 \text{ \AA}$ (а) и эквивалентного радиуса частиц (б) от температуры в растворах, выдержаных в турбулентном потоке 4 часа; скорость нагревания — 10 град/час.

Рис. 4. Зависимость абсолютной вязкости от градиента скорости раствора ПВС при концентрации 1 г/дл , термостатированного при 130° в течение 6 час. Измерения при 25° (1) и 50° (2)

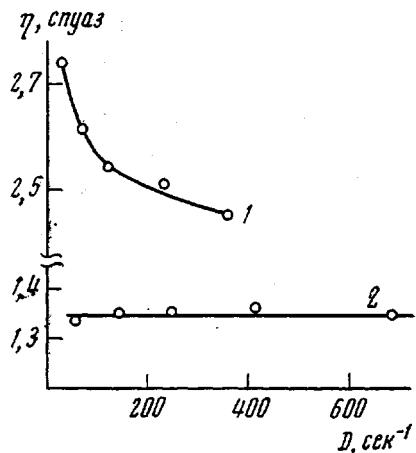


Рис. 4

НМП. Частицы вторичного порядка имеют, по-видимому, анизодиаметрическую форму и разрушаются при 50° .

Обнаруженная нами ранее градиентная зависимость вязкости водных растворов ПВС, термообработанных при температуре выше 100° [3], также, вероятно, обусловлена вторичным уровнем НМП, так как градиентная зависимость вязкости и этих растворов исчезает при 50° (рис. 4). Описанный в [3] эффект повышения приведенной вязкости $\eta_{\text{рд}}/c$ при разбавлении растворов, термообработанных при 130° , по-видимому, объясняется разрушением этого уровня в процессе разбавления раствора.

Выходы

- Изучен процесс формирования надмолекулярного порядка (НМП) в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) в турбулентном режиме в зависимости от концентрации раствора и времени воздействия.

2. Экспериментально обнаружен вторичный уровень НМП ПВС, представляющий собой анизодиаметрические агрегаты первичных пара-криSTALLических фибрилл. Вторичный НМП образуется при охлаждении растворов, термообработанных при температуре выше 100° или при турбулентном течении при более низких температурах. Вторичный НМП разрушается при нагревании растворов до 50°.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
13 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
2. О. В. Кленина, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 1277, 1970; О. В. Кленина, В. И. Кленин, Л. И. Полубаринова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А14, 2192, 1972.
3. Н. К. Колни болотчук, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 2257, 1970.
4. A. J. Panning, J. M. Mark, H. C. Booij, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 236, 99, 1970.

УДК 541.64:539

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*М. С. Акутин, [З. Я. Берестнева], И. М. Петровых,
М. Л. Кербер, Фам Нгок Анъ*

Известно, что изменение морфологических особенностей при модификации жесткоцепных полимеров приводит к изменению их физико-механических свойств. В связи с этим необходимо изучать характер структурных особенностей модифицированных полимеров с целью возможного регулирования и управления процессами структурообразования [1—3]. Вопрос о влиянии модификаторов (регуляторов, пластификаторов) на структуру и свойства аморфных жесткоцепных полимеров освещен недостаточно. Нами сделана попытка изучить структурную организацию модифицированных жесткоцепных полимеров на примере полиарилатов, методы получения которых были освещены в работе [4].

Данное исследование проводили в двух направлениях: 1) дальнейшее изучение влияния искусственных зародышей на структурообразование полиарилатов [5—7], 2) влияние пластификации на структуру и свойства полиарилатов. Последний вопрос почти совсем не затронут в литературе.

Объектом исследования являлись образцы полиарилатов, полученные на основе фенолфталеина и дихлорангидрида изофталевой кислоты (Ф-1). Образцы синтезировали высокотемпературной поликонденсацией в среде высококипящего растворителя, в качестве которого использовался солов [4]. Изучали надмолекулярную структуру образцов, изготовленных методом литья под давлением, поскольку этот метод является одним из наиболее эффективных методов формования изделий из термопластав. Образцы в виде листов и брусков формировали на лабораторной литьевой установке и шнековой литьевой машине марки BSKM-10НК.

Надмолекулярную структуру образцов изучали на электронном микроскопе JeM-5 и JeM-7 при прямом электронно-оптическом увеличении от 10 000 до 50 000. Образцы готовили со сколов методом одноступенчатых палладиево-угольных реплик. Скол получали при замораживании образца в жидким азоте.