

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Корепанов, А. И. Черницын, Сб. Парамагнитный резонанс, Изд-во КГУ, 1964.
  2. Б. Я. Тейтельbaum, Высокомолек. соед., 4, 655, 1962.
  3. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, ЯМР в полимерах, «Химия», 1965.
  4. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Н. А. Пилюгина, Высокомолек. соед., Б9, 695, 1967.
- 

УДК 541.64:539.2:536

### КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

*В. И. Кленин, Н. В. Узун, С. Я. Френкель*

Исследованиям надмолекулярного порядка (НМП) в растворах полимеров придается большое значение [1–4].

Между тем, совокупность фактических данных о свойствах надмолекулярных структур (НМС) полимерных растворов все еще чрезвычайно ограничена. Это связано с острым дефицитом методов исследования. Применяемые методы [1–4] ответили на целый ряд принципиальных вопросов, однако информативные ограничения этих методов затрудняют получение всесторонней информации о свойствах НМС (в частности, в широкой области концентраций полимерных растворов).

В этой связи следует обратить внимание на то, что в исследованиях НМП в растворах полимеров не получили еще должного развития и распространения методы светорассеяния (исключая вариант анизотропного рассеяния света [4]). Одной из причин такого положения, по нашему мнению, является устоявшаяся в физической химии полимеров традиционность светорассеяния как метода определения молекулярных характеристик полимера: прежде всего, молекулярного веса и размера макромолекул.

Известно, что определение этих величин связано с предварительной очисткой раствора от «посторонних частиц загрязнения» (как сообщается в большинстве руководств и методических пособий). По-видимому, именно поэтому сложилось убеждение, что метод светорассеяния в принципе не применим к исследованию структуры растворов полимеров без их предварительной обработки. Между тем, процедура очистки имеет значение только в том случае, когда целью анализа является определение молекулярных параметров. В этом случае и НМС искажают картину рассеяния молекулярной составляющей раствора и поэтому оказываются в положении «посторонних частиц», как бы они ни были характерны для данной системы.

С другой стороны, такие способы очистки как центрифугирование или фильтрация могут приводить к нарушению нативности структуры раствора: отделению НМС от остальной части раствора и, как следствие, к бесполезности диагностики и исследования НМС методом рассеяния света.

В данной работе мы провели серию экспериментов по изучению НМС в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) в широком интервале концентраций (0,05–20 г/дл) методами спектра мутности [5] и углового рассеяния света [6].

Учитывая указанные выше исследования, растворы не подвергали никакой специальной очистке. Растворитель (воду) очищали перегонкой (предварительно деминерализовали на ионообменнике). Объектом исследования служили растворы промышленных образцов ПВС производства Ереванского завода «Поливинилацетат». Характеристика образца ПВС-1 приведена в [7]; ПВС-2:  $[\eta] = 0,59 \text{ дL/g}$  в воде при  $25^\circ$ ,  $M_n = 83\,000$  [8], содержание ацетатных групп (АГ) = 1,4%; ПВС-3:  $[\eta] =$

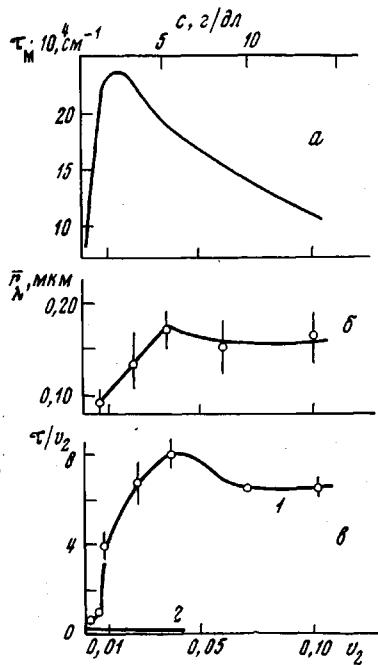


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационная зависимость молекулярной мутности (а), эквивалентного радиуса надмолекулярных частиц (б), приведенной экспериментальной мутности неочищенных растворов (1) и приведенной молекулярной мутности (2) (в) в растворе ПВС-1

Рис. 2. Приведенная мутность разбавленных растворов: экспериментальная для неочищенных растворов (1), расчетная молекулярная (2), экспериментальная для очищенных растворов (черные точки) (а) и диаграмма Зимма для очищенных растворов;  $M_w = 110\,000$ ,  $A_2 = 4,5 \cdot 10^{-4}$  (б)

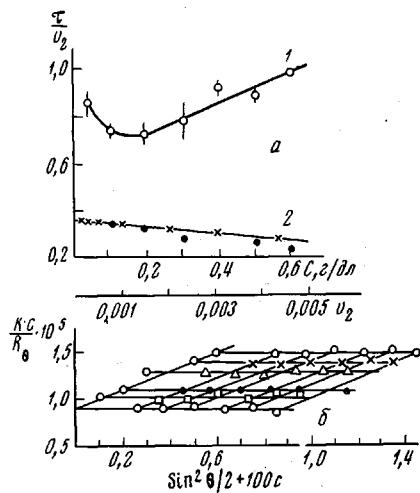


Рис. 2

$= 0,48 \text{ дL/g}$ ,  $M_n = 60\,000$ , АГ = 1,25%. Растворы ПВС приготавливали термостатированием смеси полимер — вода при  $80^\circ$  в течение 30—40 мин. при легком покачивании колбы. Как было установлено ранее [7], при таком способе растворения реализуется минимальный уровень НМП в водных растворах ПВС. Более концентрированные растворы ( $c = 20—1—0,5 \text{ г/дл}$ ) изучали по методу спектра мутности [5], который снимали на приборах СФ-4 и ФЭК-56. Для разбавленных растворов ( $c \leq 0,5—1 \text{ г/дл}$ , что соответствует объемной концентрации полимера  $v_2 \leq 0,004—0,008$ ) измеряли отношение Релея  $R_{90^\circ}$  при  $\lambda = 5460 \text{ Å}$  (а также индикатору рассеяния) на круговом нефелометре Цветкова — Сказки [9]. Из  $R_{90^\circ}$  находили мутность раствора  $\tau$  по соотношению  $\tau = 16\pi R_{90^\circ} / 3$ . Для построения зависимости  $\tau = \tau(c)$  во всем исследованном интервале концентраций ( $0,0005 \leq v_2 \leq 0,13$ ) использовали значения  $\tau$ , определенные на спектрофотометре по  $\tau = 2,3 D / l$  и на нефелометре по  $\tau = 16\pi R_{90^\circ} / 3$ . В интервале концентраций, в котором  $\tau$  могла быть определена двумя способами, значения  $\tau$  хорошо соответствовали друг другу. Для сопоставления экспериментально определенной мутности  $\tau$  с молекулярной  $\tau_m$ , обусловленной гомофазными флуктуациями концентрации,  $\tau_m$  рассчитывали по теории Дебая — Бики [10].

На рис. 1, 2 представлены данные, полученные для раствора ПВС-1. Закономерности, полученные для раствора ПВС-1 (рис. 1, 2), обнаружены для растворов ПВС-2 и ПВС-3.

Характер концентрационной зависимости размеров надмолекулярных частиц (НМЧ) и приведенной мутности  $\tau / v_2$  (рис. 1, в) сходен с зависимостью  $\tau_m = \tau_m(v_2)$  (рис. 1, а). Это обстоятельство дает повод предполо-

жить, что морфология НМС связана с уровнем гомофазных флюктуаций концентрации молекулярной составляющей раствора, и эти НМС можно представлять как долгоживущие гетерофазные флюктуации. Уровень мутности и размер НМС значительно выше соответствующих величин молекулярной компоненты при средних и больших концентрациях полимера (рис. 1). Поскольку НМС являются уже фактически коллоидными частицами, то зависимость мутности от концентрации для них следует выявлять в форме приведенной мутности, как это принято для коллоидных систем для исключения тривиальной зависимости от числа частиц. Рис. 1, в и 2, а показывают, что в области концентрации  $0,0015 \leq v_2 \leq 0,037$  (соответственно  $0,2 \leq c \leq 5 \text{ г/дл}$ )

уровень НМП значительно снижается при уменьшении концентрации раствора. При некоторой характеристической концентрации  $v_{2k}(c_k)$  экспериментально фиксируемый уровень мутности предельно сближается с молекулярной мутностью. Разницу в значениях мутности при  $v_{2k}$  вполне можно объяснить наличием действительно посторонних частиц. Чтобы в этом убедиться, растворы концентрации  $v_{2k}$  (и близкой к ней) фильтровали через стеклянный фильтр Шотта ПС-4 (величина пор 5–15 мкм) и мембранный фильтр № 1 (величина пор ~0,35 мкм). Мутность очищенных растворов совпала с молекулярной (рис. 2, а, черные точки), а индикатором (рис. 2, б) оказалась релеевской, что также является критерием гомофазности раствора полимера [7]. Сравнение размеров пор фильтров и НМЧ (рис. 1, б) приводит к выводу, что фильтрация освобождает раствор (при  $v_{2k}$ ) от частиц пыли, а не от НМЧ, которые могли бы присутствовать в растворе и при  $v_{2k}$ . Поскольку при  $v_{2k}$  НМЧ не обнаруживаются, можно полагать, что их не было и в исходном (неочищенном) растворе.

При  $v_2 > v_{2k}$  растворы не удается очистить до молекулярной степени дисперсности, так как НМЧ забивают поры фильтров, и процесс фильтрации прекращается. Некоторое повышение экспериментальных значений  $\tau / v_2$  при  $v_2 < v_{2k}$  (рис. 2, а) связано с «уровнем загрязнения» растворителя.

Известно, что вода с большим трудом поддается очистке. (Растворы очищаются эффективнее (рис. 2, б)).

Таким образом, при  $v_{2k}(c_k)$  раствор достигает молекулярной степени дисперсности. Обнаруженная характеристическая концентрация  $c_k$  уменьшается с увеличением молекулярного веса полимера (рис. 3).

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

Поступила в редакцию  
17 XII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
2. С. Я. Френкель, Физический энциклопедический словарь, т. 4, «Советская энциклопедия», 1965, стр. 93.
3. Н. Ф. Бакеев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 630, 1964; Сб. Успехи химии и технологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 41; А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
4. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 87.
5. В. И. Кленин, Труды молодых ученых, Изд-во СГУ, 1965, стр. 160; В. И. Кленин, О. В. Кленина, Н. К. Колнибоготчук, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 32,

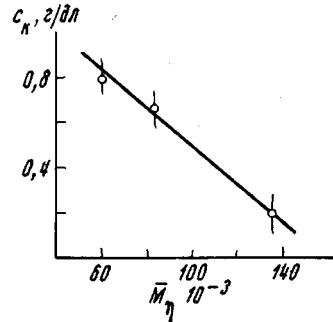


Рис. 3. Зависимость характеристической концентрации от  $M_n$

- 39, 45, 51; В. И. Кленин, О. В. Кленина, J. Polymer Sci., C16, 1011, 1967;  
 В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8,  
 1574, 1966.
6. Методы исследования полимеров, под ред. Ален, Изд-во иностр. лит., 1961.
7. О. В. Кленина, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12,  
 1277, 1970; О. В. Кленина, В. И. Кленин, Л. И. Полубаринова,  
 С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A14, 2192, 1972.
8. T. Matsuo, H. Itagaki, Makromolek. Chem., 55, 150, 1962.
9. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808, 1959.
10. P. Debye, A. M. Bueche, J. Chem. Phys., 18, 1423, 1950.

УДК 541.64:539.107

## ПАРАМЕТРЫ ДЛИНОЦЕННОЙ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА И ИХ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ

*В. П. Будтов, Л. И. Годунова*

Наличие разветвленных молекул в полимерном образце может оказывать существенное влияние на физико-механические и технологические свойства материалов, полученных на его основе. Степень этого влияния на свойства, а также направление их изменения зависят от параметров разветвленности, среди которых наиболее распространеными являются функциональность ветвлений  $f$  и число ветвей в молекуле  $q$ . Знание параметров разветвленности, а также молекулярно-весового распределения (МВР), дает исчерпывающую количественную характеристику полидисперсного разветвленного полимера, однозначно связанную с его свойствами, и позволяет тем самым целенаправленно менять эти свойства.

Упомянутые выше параметры  $f$  и  $q$  годятся лишь для приближенной характеристики разветвленной структуры. Ее детальное рассмотрение требует дополнительного введения таких параметров, как молекулярный вес основной цепи (хребта)  $M_n$ , молекулярный вес ветви  $M_v$ , полидисперсность хребтов и ветвей по длинам, а также распределение узлов ветвления среди молекул разного молекулярного веса. В работе [1] были предложены соотношения, позволяющие определить некоторые из перечисленных выше параметров разветвленности для узких фракций поливинилацетата (ПВА).

В данной работе получены соотношения для оценки указанных параметров разветвленности полидисперсных образцов ПВА, а также исследована на основе литературных данных [2] их зависимость от конверсии  $x$ .

**Получение соотношений для оценки параметров длиноцепной разветвленности полидисперсных образцов ПВА.** При полимеризации винил-ацетата реакции между готовыми полимерными цепями и растущими радикалами приводят к образованию в молекулах ПВА разветвлений двух типов: по основной цепи и по ацетатной группе с преобладанием последних [2].

Реакция омыления позволяет отделить ветвления по ацетатной группе от основной цепи без ее деструкции, а последующее реацетилирование дает ПВА с новым МВР и новой структурой макромолекул, которую можно считать линейной. Именно это обстоятельство делает ПВА одним из наиболее удобных объектов для получения количественной оценки параметров разветвленности.

Следует отметить, что полученные нами соотношения справедливы не только для ПВА, но и для аналогичных разветвленных полимеров, у которых возможно отделение ветвей без деструкции основной цепи.