

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:535.557

ИЗУЧЕНИЕ ВРЕМЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ РАСТВОРОВ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО
ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ

В. П. Будтов, Н. А. Домничева, Н. В. Мейя,
А. Я. Сорокин, Т. П. Толмачева

Применение поливинилового спирта (ПВС) в технике хорошо известно [1]. В последнее время внимание исследователей привлечено к ПВС в связи с применением его в качестве плазмозаменителя [2, 3]. Одними из основных требований, предъявляемых к растворам ПВС как к плазмозаменителю, являются нетоксичность, стабильность и прозрачность растворов в течение длительного времени. В работе [4] показано, что на свойства растворов ПВС в воде влияют условия омыления поливинилацетата (ПВА). На стабильность и прозрачность растворов ПВС влияет скорость образования надмолекулярных агрегатов [5].

С целью изучения временной стабильности растворов ПВС было проведено исследование динамического двойного лучепреломления в постоянном сдвиговом поле и вязкости.

Для исследования использованы два образца ПВС, различающиеся структурой, определяемой условиями омыления. Исследуемые образцы ПВС-А и ПВС-Б получали из одного и того же ПВА щелочным этанолизом при 40°. Условия омыления отличались лишь соотношением NaOH и ПВА: для образца ПВС-А — 3 моля NaOH на 100 молей ВА, для образца ПВС-Б — 20 молей NaOH на 100 молей ВА. Содержание ацетатных групп в ПВС-А составляло 4,8, в ПВС-Б — 2,6%, ацетата натрия 0,43 и 0,47% соответственно. Характеристическая вязкость этих образцов в воде при 20° равна 30 см³/г.

Большое влияние на свойства растворов ПВС в воде оказывают условия их приготовления [6]. Для приготовления растворов ПВС выбирали температуру и время стерилизации, при которых оптическая плотность растворов была наименьшей. Все исследуемые растворы ПВС в воде ($c=0,03$ г/см³) запаивали в ампулах и стерилизовали при 120° в течение 50 мин. Первую ампулу вскрывали сразу после приготовления раствора и проводили измерения. Другие ампулы вскрывали через сутки, двое и т. д.

Относительные вязкости растворов ПВС измеряли в капиллярном вискозиметре, время истечения воды в котором равно 91,2 сек. Все измерения проводили при 21°.

Для исследования структуры растворов ПВС применяли метод двойного лучепреломления в потоке (ДЛП). Конструкция динамометра и схема установки описаны в ряде работ [7].

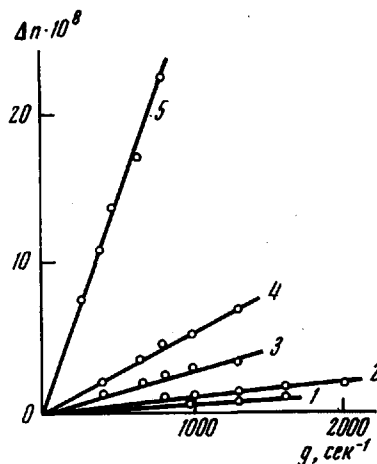


Рис. 1. Зависимость Δn от g для водных растворов ПВС-А с концентрациями 2 (1); 3 (2); 6,4 (3); 8,9 (4) и 15,1 г/дл (5)

Результаты и их обсуждение

Для растворов ПВС-А в воде величина ДЛП Δn в течение всего времени исследования (39 дней) количественно не изменялась, линейно зависела от градиента скорости g и проходила через начало координат (рис. 1, кривая 2). Для растворов ПВС-Б наблюдали иные закономерности. Величина Δn имела различный характер при различном времени хранения раствора (рис. 2). Подобные зависимости для растворов ПВС (рост Δn со временем хранения) наблюдали и ранее [8].

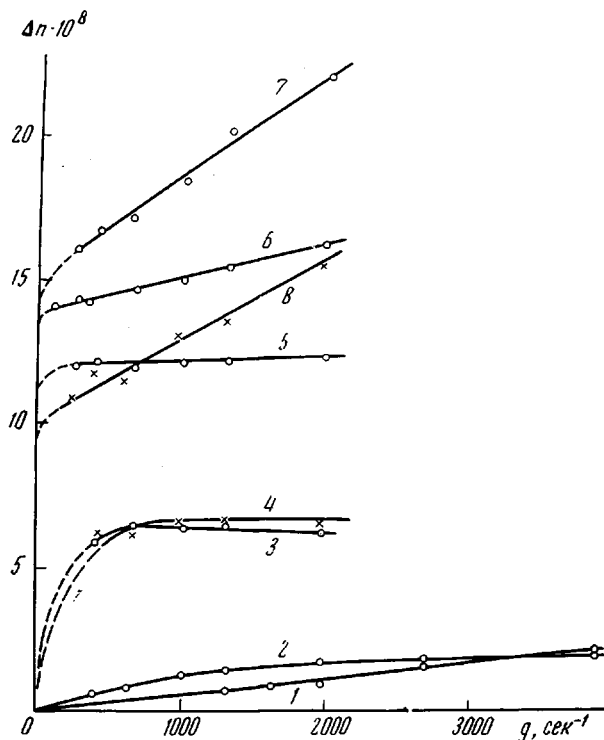


Рис. 2. Зависимость Δn от g для водных растворов ПВС-Б с концентрацией 3 г/дл, выдержанных в течение 1 (1); 2 (2); 3 (3); 4 (4); 7 (5); 9 (6); 16 (7); 24 дней (8)

Относительные вязкости растворов ПВС-А ($\eta_{отн}=2,5$) и ПВС-Б ($\eta_{отн}=2,1$) со временем не изменялись.

Величина Δn является структурной характеристикой изучаемых растворов [9]. Зависимость Δn от g , наблюдаемая для растворов ПВС-Б, характерна для растворов жестких анизодиаметрических частиц [10]. Для качественной характеристики скорости образования структур в растворах ПВС-Б построена зависимость величины Δn для градиента скорости $g=500 \text{ сек}^{-1}$ от времени хранения раствора (рис. 3). Величина Δn изменяется в 20–30 раз, что говорит о большой чувствительности величины Δn к структурообразованию в растворе. Подобные изменения оптической анизотропии при постоянстве вязкости растворов можно понять, если предположить, что с течением времени в растворе в процессе структурообразования происходит значительное изменение ориентации элементарных участков молекул без существенного изменения гидродинамического объема. Из рис. 3 видно, что скорость структурообразования в этих растворах ПВС меньше, но уже в первый день хранения в растворах наблюдается большое Δn . Такое различие в кинетике образования

структур в растворах ПВС-Б и ПВС по данным работы [8] связано, вероятно, с различием структуры ПВС. Таким образом, высокая чувствительность метода ДЛП к структурообразованию в растворах позволяет надежно установить, что в период всего времени исследования структурообразования в растворах ПВС-А не наблюдается. Такая стабильность водных растворов ПВС-А наблюдалась при описанном выше способе хранения впервые.

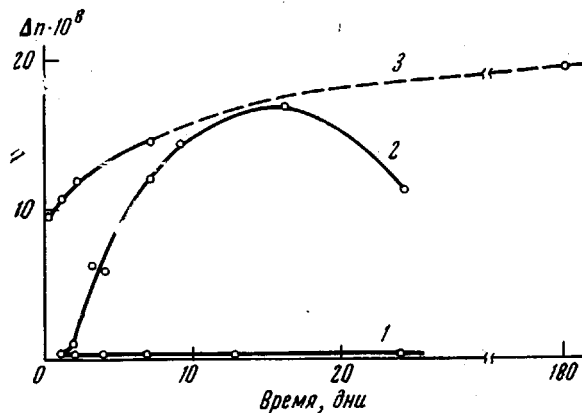


Рис. 3. Зависимость Δn от времени хранения для растворов ПВС-А (1); ПВС-Б (2) и ПВС по данным работы [8] (3) при $g=500 \text{ сек}^{-1}$

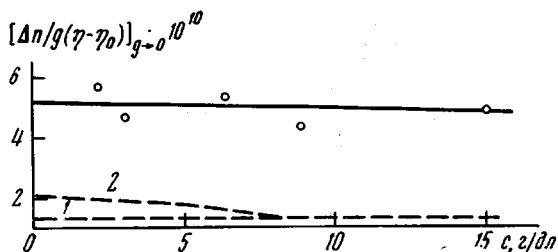


Рис. 4. Зависимость величины $[\Delta n/g(\eta-\eta_0)]_{g \rightarrow 0}$ для растворов ПВС-А от концентрации; 1 и 2 — теоретические кривые эффектов микро- и макроформы

На рис. 4 приведена концентрационная зависимость величины $[\Delta n/g(\eta-\eta_0)]_{g \rightarrow 0}$ (η_0, η — вязкость растворителя и раствора), пропорциональной оптической анизотропии статистического сегмента $\Delta\alpha$. Характеристическое двойное лучепреломление в потоке растворов полимера равно [9]

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \left(\frac{\Delta n}{gc\eta_0} \right) = [n] = [n]_i + [n]_{fs} + [n]_f,$$

где $[n]_i$ — эффект собственной анизотропии цепи, $[n]_{fs}$ и $[n]_f$ — эффекты микро- и макроформы. Были проведены оценки величины $[n]_{fs}/[\eta]$ и $[n]_f/[\eta]$. Получены значения $[n]_{fs}/[\eta] = 1,3 \cdot 10^{-10}$ (для $s=6$, s — число мономеров в сегменте) и $[n]_f/[\eta] = 0,8 \cdot 10^{-10}$. Для растворов полимера конечной концентрации оптическая анизотропия равна [11]

$$\left[\frac{\Delta n}{g(\eta-\eta_0)} \right]_{g \rightarrow 0} = \theta_i + \theta_{fs} f(c) + \theta_f F(c),$$

где $\theta_i = [n]_i/[\eta]A$, $\theta_{fs} = [n]_{fs}/[\eta]A$ и $\theta_f = [n]_f/[\eta]A$, A — константа для данного растворителя при $T = \text{const}$, $f(c)$ и $F(c)$ — функции концентрации.

Концентрационная зависимость эффекта микроформы θ_s , слабая и может быть представлена [12] как $f(c) = (1 - c/\rho)$, где ρ — плотность полимера.

Концентрационная зависимость эффекта макроформы более сильная. Для «плохого» растворителя функция $F(c)$ при $c[\eta] = 3$ равна нулю [13]. С учетом эффектов микро- и макроформы (рис. 4) получено значение оптической анизотропии статистического сегмента ПВС, равное $\Delta\alpha = +(50 \pm \pm 5) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Теоретический расчет [14, 15] оптической анизотропии мономерного звена ПВС дает значение $9,3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Тогда величина сегмента для макромолекулы ПВС $s = 5 \pm 1$.

Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
16 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд-во АН СССР, 1960.
2. Н. В. Шестаков, Синтетический плазмозамещающий раствор — поливинол, Киров, 1965.
3. З. А. Чаплыгина, Л. Г. Михайлова, Патология и физиология, 12, 22, 1968.
4. А. Я. Сорокин, Н. В. Мейя, Т. П. Толмачева, М. Э. Розенберг, А. Я. Бройтман, Пласт. массы, 1970, № 11, 11.
5. В. И. Кленин, О. В. Клеина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
6. О. В. Клеина, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 1277, 1970.
7. Э. В. Фрисман, В. Н. Цетков, Ж. техн. физики, 25, 447, 1955.
8. S. Peter, H. Fasbender, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 196, 125, 1964.
9. Н. В. Цетков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
10. A. Peterlin, H. Stuart, Z. Phys., 112, 129, 1939; 113, 663, 1939.
11. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
12. В. Н. Цетков, А. Е. Грищенко, Г. А. Славецкая, Высокомолек. соед., 6, 856, 1964.
13. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А9, 1511, 1967.
14. М. Ф. Вукс, Оптика и спектроскопия, 2, 494, 1957.
15. I. Jackson, S. Gill, J. Polymer Sci., 5, A-2, 795, 1967.

УДК 541(64+24):539.107

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ И КРИСТАЛЛИЗУЕМОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНАДИПИНАТОВ

*В. С. Минкин, А. А. Мухутдинов, В. Н. Ястребов,
П. А. Курничников*

Кристаллизруемость полиэтиленадипинатов (ПЭА), применяемых для получения уретановых эластомеров ($M \sim 2000$), в литературе описана достаточно подробно [1, 2]. Однако в литературе отсутствуют работы по исследованию молекулярной подвижности и влияния молекулярного веса на степень кристалличности, а также на характер надмолекулярных образований в ПЭА.

В данной работе представлены результаты исследований молекулярной подвижности и кристаллизруемости ПЭА различных молекулярных весов методом ЯМР и ДТА.

Объекты и методы исследования

ПЭА синтезировали на основе этиленгликоля и адипиновой кислоты, очищенных вакуумной перегонкой и перекристаллизацией соответственно. Среднечисленные молекулярные веса полиэфиров, определенные по концевым гидроксильным