

7. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Я. В. Генин, В. П. Герасимов, В. Ю. Левин, Н. Н. Макарова, Д. Я. Цванкин, Докл. АН СССР, 187, 1285, 1969.
8. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Н. Н. Макарова, И. А. Архипов, В. С. Папков, В. Ю. Левин, Высокомолек. соед., Б14, 7, 1972.
9. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, В. С. Папков, Е. М. Белаевцева, Е. С. Оболонкова, Н. Н. Макарова, Ю. П. Качев, Высокомолек. соед., Б15, 395, 1973.

УДК 541.64:539.107

ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ НА ХАРАКТЕР ЗАСТУДНЕВАНИЯ

Л. Н. Верхотина, Е. Н. Губенкова, Л. С. Гембицкий, Л. И. Полубаринова

В работах Гликмана [1] было показано, что в растворах полимеров существуют структурные образования, отличные от флуктуаций концентрации, так называемые ассоциаты, возникающие в результате межмолекулярных взаимодействий. Лабильные межмолекулярные контакты образуются одновременно лишь в немногих точках макромолекул, но при ограниченной подвижности последних могут приводить к длительной взаимной ориентации участков макромолекул. При концентрации растворов увеличивается статистическое число одновременно существующих межмолекулярных связей и при некоторой предельной концентрации образуется пространственная сетка, охватывающая раствор низкомолекулярных фракций полимера.

Увеличение жесткости макромолекул, происходящее по мере ориентации, затрудняет дальнейший процесс ориентации макромолекул в сетке.

В работах [2, 3] обнаружено, что структура концентрированных растворов и студней поливинилового спирта (ПВС) зависит от способа получения студней и от природы растворителей. На основании термозластического исследования спитых пленок ПВС при набухании в различных средах в [4] показано, что застудневание данного полимера связано с жесткостью макромолекул в исследуемой среде и с возможностью образования межмолекулярных водородных связей.

Структурирование в растворах, приводящее к застудневанию, определяется как жесткостью макромолекул, так и скоростью конформационных превращений, т. е. кинетической гибкостью.

Процессы структурирования, происходящие в концентрированных растворах, предшествуют образованию студня и могут характеризоваться термодинамическими параметрами (энтальпией активации вязкого течения ΔH_v и энтропией активации ΔS_v), отражающими изменение жесткости макромолекул.

Цель данной работы — изучение температурной зависимости вязкости растворов ПВС в различных средах, кинетики структурирования и характера плавления студней методом дилатометрии.

Объект и методы исследования

Исследовали ПВС производства Ереванского завода «Поливинилацетат» $\bar{M}_v = 46 \cdot 10^3$ (константы для определения взяты из [5]), содержание остаточных ацетатных групп 1,49%.

Применяли следующие смешанные растворители: вода — моноэтаноламин (МЭА), вода — этилендиамин (ЭДА), вода — ацетамид (АА), вода — ДМФА, вода —

диоксан (ДО), вода – метанол (Ме), а также воду и ДМСО. Растворы готовили по методу, описанному в [6], при 105° во всех средах, за исключением водного диоксана (90°). Вязкость концентрированных растворов определяли на реовискометре Гейслера по общепринятой методике. Наблюдение за изменением вязкости растворов при 25° во времени проводили в течение суток после растворения.

Плавление студней изучали в dilatометрах конструкции [7]. Температуру плавления отмечали по падению дробинки в массе студни.

Повышение температуры проводили через 3°, термостатировали в течение 3 час. при каждой температуре.

Результаты и их обсуждение

В ряде работ [8–10] показано, что по величине теплоты активации вязкого течения можно судить о жесткости макромолекул в данной среде, по величине энтропии – о степени упорядочения макромолекул в структурных образованиях концентрированных растворов. Для полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием прочность структур характеризуется высокими значениями энергии активации и их сильной зависимостью от температуры.

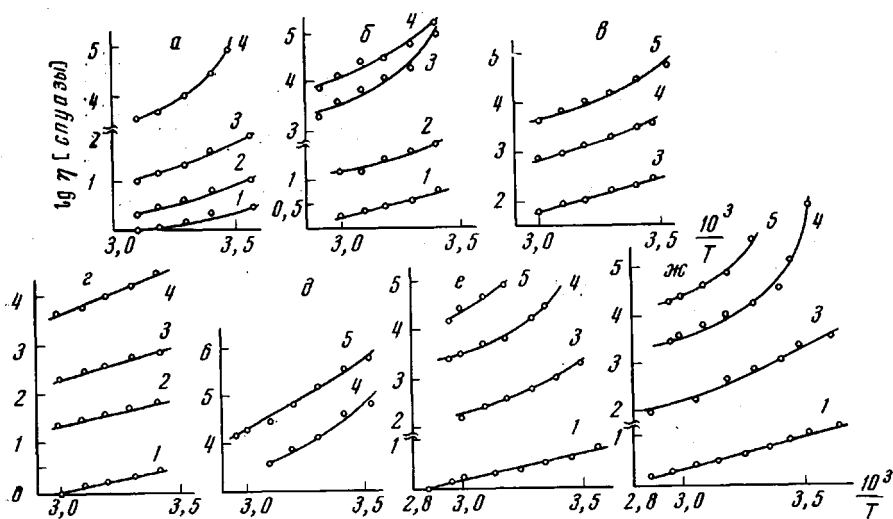


Рис. 1. Зависимость абсолютной вязкости от температуры для систем: вода – Ме (3:1) (а); вода – глицерин (6:1) (б); вода (в); ДМСО (г); вода – ЭДА (3:1) (д); вода – АА (3:1) (е) и вода – МЭА (3:1) (ж) при концентрациях полимера 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 30% (5). Здесь и на рис. 2, 3 – в скобках указаны молярные соотношения компонентов растворителя

Зависимость $\lg \eta - 1/T$ линейна для систем ПВС – ДМСО при всех концентрациях (рис. 1, г), в остальных средах – лишь при концентрациях, не превышающих 5%. Для растворов, застудневающих при понижении температуры, характерно отклонение от линейной зависимости.

Зависимость вязкости от температуры, как указывалось в [9], может быть описана уравнениями типа Аллена – Фокса

$$\lg \eta = B + \frac{C}{T^m} \quad (1)$$

На основании данных рис. 1 рассчитаны константы уравнений для различных сред. Используя эмпирические уравнения, приведенные в таблице, по методу [9] рассчитаны ΔH_v и ΔS_v 20%-ных растворов ПВС (рис. 2).

Приведенные уравнения подтверждают, что вязкое течение концентрированных растворов ПВС во всех исследованных растворителях, за исключением ДМСО, является сложным процессом.

При одинаковом мольном соотношении компонентов растворителя наиболее сильные изменения ΔH_v и ΔS_v с температурой наблюдались для застудневающих систем ПВС — вода — МЭА, вода — Ме и вода — АА.

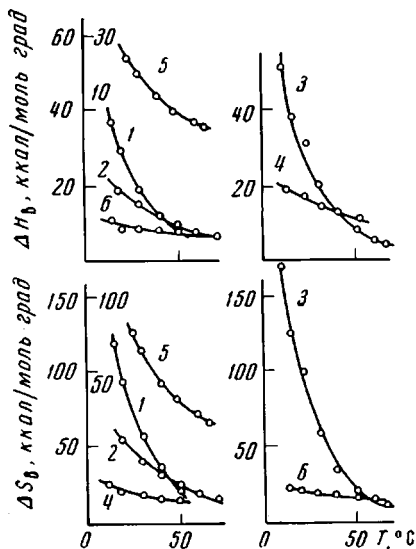


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость ΔH_v и ΔS_v 20%-ных растворов ПВС в следующих средах:

1 — вода — Ме (3 : 1), 2 — вода — глицерин (6 : 1), 3 — вода — МЭА (3 : 1), 4 — вода — ЭДА (3 : 1), 5 — вода — АА (3 : 1), 6 — вода. Правая ось ординат — для кривых 5

Рис. 3. Кинетика структурирования 20%-ных растворов ПВС:

1 — вода — АА (3 : 1), 2 — вода — глицерин (6 : 1), 3 — вода — метанол (3 : 1), 4 — вода — МЭА (3 : 1), 5 — вода — ДМФА (10 : 1), 6 — ДМСО, 7 — вода — ЭДА (3 : 1). Пунктир — очень быстро застудневающие системы: вода — ДМФА (50%) (4 : 1), вода — диоксан 20% (20 : 1)

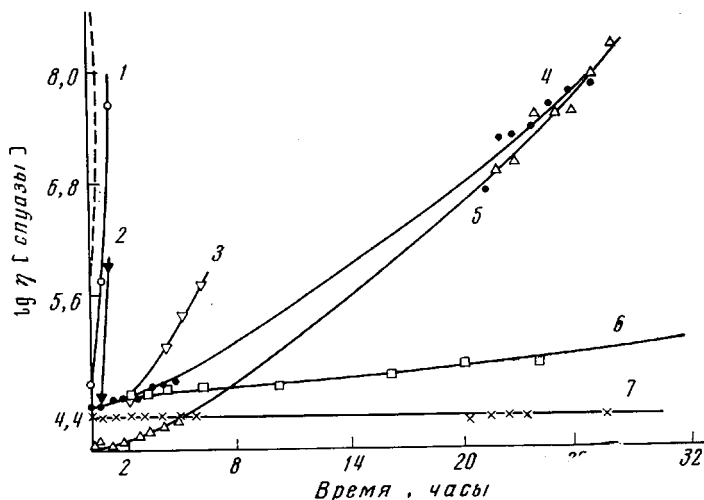


Рис. 3

Близка к ним система ПВС — вода — глицерин при меньшем содержании глицерина в растворителе (6 : 1). Даже для очень медленно застудневающих систем (вода, вода — ЭДА) показатель степени при $(1/T)$ в указанных уравнениях отличен от единицы.

При 20° величины ΔH_v и ΔS_v 20%-ных растворов ПВС в водных МЭА, Ме и АА близки между собой и в два-три раза превышают эти величины для незаостудневающих систем. При высоких температурах ΔH_v и ΔS_v для всех систем почти одинаковы.

Степень взаимной ориентации макромолекул, характеризуемая величиной ΔS_v , оказывается более чувствительной к природе растворителя, чем ΔH_v , и, очевидно, связана со скоростью застудневания.

Обнаружено различие скоростей нарастания вязкости во времени, заканчивающееся застудневанием (рис. 3). Скорость уменьшается в ряду: вода — АА (кривая 1) > вода — Ме (кривая 3) > вода — МЭА (кривая 4).

Температурная зависимость $\lg \eta$, энтальпия и энтропия активации вязкого течения 20%-ных растворов ПВС при 20°

Растворитель (мольное соотношение компонентов)	Уравнение	ΔH_v , ккал/моль	ΔS_v , кал/моль
Вода	$\lg \eta = 1,7 + 23,3 \cdot 10^{-3} (10^3/T)^{3,5}$	9	20
Вода — Ме (3 : 1)	$\lg \eta = 3,2 + 1,92 \cdot 10^{-8} (10^3/T)^{14,8}$	29	92
Вода — глицерин (6 : 1)	$\lg \eta = 3,5 + 7,03 \cdot 10^{-5} (10^3/T)^{8,2}$	19	56
Вода — АА (3 : 1)	$\lg \eta = 3,2 + 4,16 \cdot 10^{-7} (10^3/T)^{12,5}$	28	82
Вода — МЭА (3 : 1)	$\lg \eta = 3,4 + 3,75 \cdot 10^{-9} (10^3/T)^{16,1}$	30	100
Вода — ЭДА (3 : 1)	$\lg \eta = 2,4 + 2,05 \cdot 10^{-3} (10^3/T)^{5,6}$	16	20
ДМСО	$\lg \eta = 2,3 + 1,96 (10^3/T)$	9	—

20%-ные растворы ПВС в водном ЭДА не застудневают, а в 50%-ном водном растворе ДМФА и 20%-ном водном диоксане застудневают практически мгновенно, образуя мутные, сильно синерезирующие студни. Очень быстро застудневает ПВС в 40%-ном водном растворе глицерина (мольное соотношение вода : глицерин — 6 : 1). В ДМСО и воде вязкость растворов очень мало меняется во времени.

Для образования локальных межмолекулярных связей в концентрированных растворах при застудневании необходимо некоторое ограничение гибкости макромолекул или отдельных их участков, которое может происходить в результате взаимодействия со средой и понижения температуры. Так как макромолекулы ПВС образуют межмолекулярные водородные связи, то ограничение гибкости способствует возникновению дополнительных контактов, увеличивающих жесткость макромолекул и приводящих к высоким значениям ΔH_v и ΔS_v .

При медленном застудневании достигается более высокая степень взаимной ориентации макромолекул, что приводит к высоким значениям ΔS_v .

Следовательно, при формировании элементов структуры студней приобретает определенное значение время их образования, связанное с гибкостью макромолекул.

Своеобразие застудневания обнаруживается при плавлении студней, созревающих в изотермических условиях (5°) различное время.

Как видно из рис. 4, во всех средах наблюдали повышение $T_{пл}$ при увеличении длительности созревания. Самая высокая $T_{пл}$ у 20%-ного студня в 30-ном водном ДМФА, самая низкая — у 23%-ного студня в ДМСО (период созревания 3 месяца).

Плавление сопровождается изменением коэффициента объемного термического расширения и наиболее четко это наблюдается в водных ДМФА и МЭА.

Следует отметить непосредственную связь между кинетикой структурообразования в концентрированных растворах и характером плавления.

В системах, застудневающих с умеренными скоростями (рис. 3, кривые 4 и 3), за период созревания успевает проявиться гибкость межузловых участков и создаются благоприятные условия для возникновения более совершенных структур в массе студня. Плавление таких структур приводит к появлению объемного эффекта на dilatометрических кривых ПВС — вода — ДМФА и ПВС — вода — МЭА (рис. 4, а, кривая 2, 4, б — кривые 1, 2).

Для мгновенно застудневающих растворов (20%-ный ПВС в 20%-ном водном диоксане) характерно отсутствие объемного эффекта плавления (рис. 4, *в*). Это можно объяснить затруднением перестройки и изменением структуры студня во времени вследствие высокой жесткости макромолекул. Форма дилатометрических кривых не зависит от времени созревания.

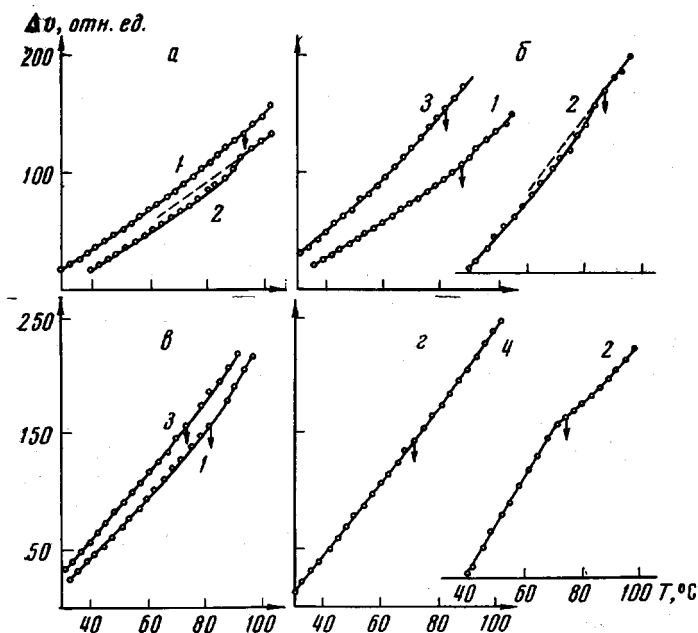


Рис. 4. Дилатометрия плавления 20%-ных студней ПВС с периодами созревания 1,5 (1); 3,0 (2); 0 (3) и 1,0 месяц (4) в системах вода — ДМФА (30%) (а); вода — МЭА (30%) (б); вода — диоксан (20%) (в) и 23% ПВС в ДМСО (г). Стрелками указаны температуры плавления

Поведение 20%-ного студня ПВС в ДМСО (1 месяц созревания) при плавлении характеризуется прямолинейной зависимостью $\Delta v - T$ в широком диапазоне температур. После старения в течение 3 месяцев тот же студень при плавлении дает своеобразную форму дилатометрической кривой.

Выбранные нами растворители представляли собой водные растворы органических веществ, различных по полярности и характеру функциональных групп.

Сильно полярные растворители (ДМФА, АА), добавленные к воде даже сравнительно в небольших количествах, вызывают активное застуднение вследствие взаимодействия амидной группы с гидроксилами полимера. Небольшое изменение в их содержании резко меняет характер застуднения от мгновенного «схватывания» (50% ДМФА) до умеренного (30% ДМФА).

Органические растворители, близкие по полярности к воде (МЭА и Ме), также способствуют образованию студня, однако, из-за меньшей, по сравнению с амидами, полярности требуется вводить их в большем количестве. Одинаковая скорость нарастания вязкости достигается при следующих мольных соотношениях — вода : ДМФА (10 : 1), вода : МЭА (2 : 1).

Малополярный ДО, плохо взаимодействуя с полимером, даже в очень малых количествах (вода : ДО = 20 : 1) оказывает действие, близкое к высасывающему (дает мутные студни с сильным синерезисом).

ДМСО, имеющий самый высокий (из исследованных растворителей) дипольный момент, хорошо растворяет ПВС и дает прозрачные несинезирующие студни. Возможно, что сетка студня в этом растворителе имеет мономолекулярную природу.

Научно-исследовательский
институт химии при Саратовском
государственном университете
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
2 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Гликман, Введение в физическую химию высокополимеров, Изд-во Саратовского ун-та, 1959, стр. 27, 136.
2. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Л. С. Гембицкий, Е. Л. Серова, Е. Н. Губенкова, Высокомолек. соед., А15, 1256, 1973.
3. Л. Н. Верхогина, Е. Н. Губенкова, Л. С. Гембицкий, Высокомолек. соед., Б13, 625, 1971.
4. Л. Н. Верхогина, Л. С. Гембицкий, Е. Н. Губенкова, Тезисы II Всесоюзного совещания, Саратов, 1972, стр. 32.
5. Т. С. Дмитриева, Е. Д. Похваленский, Г. П. Пащенко, Сб. Процессы структурообразования в растворах и гелях полимеров, Саратов, 1971, стр. 60.
6. Л. С. Гембицкий, Е. Н. Губенкова, Л. Н. Верхогина, В. В. Сперанский, Высокомолек. соед., А12, 259, 1970.
7. Е. Н. Губенкова, Л. Н. Верхогина, С. А. Гликман, Высокомолек. соед., Б9, 550, 1967.
8. А. А. Тагер, В. Е. Древал, Ф. А. Хасина, Высокомолек. соед., 5, 432, 1963.
9. А. А. Тагер, Г. О. Богвинник, В. Е. Древал, Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 229.
10. А. А. Тагер, В. Е. Древал, Г. О. Богвинник, С. Б. Кенина, В. И. Новицкая, Л. К. Сидорова, Т. А. Усольцева, Высокомолек. соед., А14, 1381, 1972.

УДК 541.64:542.952

ОБ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Ад. А. Берлин, Л. В. Розенберг

Особенностью эмульсионной (латексной) полимеризации является постоянство скорости реакции, наступающее с момента исчезновения мицелл эмульгатора и сохраняющееся обычно до израсходования капель мономера [1]

$$d[M]/dt = k_p N \bar{n} c, \quad (1)$$

где k_p — константа скорости роста полимерных цепей, N — число полимерно-мономерных частиц, \bar{n} — средняя концентрация радикалов и c — концентрация мономера в частице. На этой стадии не образуется новых латексных частиц ($N = \text{const}$), в них устанавливается стационарная концентрация радикалов \bar{n} (близкая к 0,5 радикала на частицу [2]) и сохраняется постоянная концентрация мономера, расход которого в результате полимеризации восполняется за счет диффузии мономера в латексные частицы из капель.

Для выяснения особенностей установления постоянства скорости полимеризации рассмотрим, как изменяется концентрация мономера в растущей полимерной частице.

В данной частице мономер расходуется в результате полимеризации со скоростью

$$w_p = k_p \bar{n} c, \quad (2)$$

а поступает в частицу за счет диффузии из мономерных капель через водную фазу. Полагая, что последний процесс лимитируется внутренней диф-