

а — Кинетика полимеризации МАКЛ в присутствии ингибитора ($[ДАК] = 2,5 \cdot 10^{-3}$; $[M] = 0,86$ моль/л; 40°); $[X] \cdot 10^4 = 0$ (1), $1,4$ (2), $3,8$ (3), $5,7$ моль/л (4); б — зависимость индукционного периода от концентрации ингибитора

Исследование кинетики фотохимической полимеризации при различных температурах позволило рассчитать значения E_p ($6,5 \pm 0,5$ ккал/моль) и E_0 ($0,3 \pm 0,01$ ккал/моль), а также предэкспоненциальные множители A_p ($1,2 \cdot 10^6$) и A_0 ($7,9 \cdot 10^6$).

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
24 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Н. Мусаев, А. Каримов, Р. С. Таллаев, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А16, 1931, 1974.
2. В. П. Зубов, Диссертация, 1970.
3. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, Высокомолек. соед., А13, 1324, 1971.
4. У. Н. Мусаев, С. Х. Насиров, Т. А. Азимов, Э. К. Кацкова, Хим.-фарм. ж., 10, 36, 1974.
5. Т. А. Азимов, Х. У. Усманов, У. Н. Мусаев, Всесоюзный симпозиум «Синтетические полимеры медицинского назначения», Ташкент, 173, стр. 31.
6. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.

УДК 541.64 : 539.2 : 532.77

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ НА СВОЙСТВА НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЧАСТИЦ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

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

ПВС имеет очень широкое применение как в промышленности, так и в медицине. Поэтому не удивительно, что в настоящее время имеется ряд работ, посвященных исследованию свойств и структуры растворов ПВС. Однако до сих пор не существует единой точки зрения относительно структуры водных растворов ПВС. В работах [1, 2] предлагается рассматривать формирование и разрушение частиц надмолекулярного порядка (НМП) с точки зрения явления кристаллизации. Напротив, в работе [3] утверждается, что в системе ПВС — вода не образуется кристаллических структур, и студень ПВС в воде аморфен. Кроме того, хорошо известно, что растворы ПВС обладают поверхностно-активными свойствами и, следо-

вательно, в этих растворах возможно мицеллообразование. Ввиду противоречивости данных, полученных для системы ПВС — вода, нам представляется целесообразным привлечение новых методов для исследования этой системы. Метод двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) является одним из самых чувствительных к образованию частиц с большой упорядоченностью элементов. Поэтому изучение растворов ПВС методом ДЛП позволит получить дополнительную информацию о структуре надмолекулярного порядка.

Были проведены измерения величины и ориентации ДЛП и вязкости для водных растворов образцов ПВС-1 и ПВС-2 ($c = 3 \text{ г/дл}$) в интервале температур $3—75^\circ$, а также при вариации концентрации $c = 3—0,15 \text{ г/дл}$ при 25° . Исследуемые образцы ПВС, полностью омыленные, получали щелочным этанолизом при 40° с последующим гидролизом при 60° в избытке щелочи. Присутствие ацетатных групп в образцах ПВС не обнаружено в пределах погрешности методики ($0,01\%$) [4]. Известно, что на свойства растворов ПВС в воде оказывают большое влияние условия их приготовления [5]. Приготовление водных растворов ПВС в данной работе аналогично описанному нами ранее [6].

Вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре, время истечения воды в котором при 20° равно 91,2 сек. Относительные вязкости растворов практически не изменялись во времени (для ПВС-1 $\eta_{отн} = 3,1$ и для ПВС-2 — 2,5). Отметим, что с увеличением температуры опыта относительные вязкости растворов ПВС уменьшаются на 15—20% по сравнению с начальными значениями $\eta_{отн}$ при 25° . Характеристическая вязкость $[\eta]$ этих образцов в воде при 20° равна $0,3 \text{ дL/g}$. Молекулярная масса образцов, рассчитанная по величине $[\eta]$ [7], $\bar{M}_n \approx 10^4$.

Конструкция прибора — динамооптиметра и схема установки по ДЛП описаны в работе [8]. Измерения величины и ориентации ДЛП растворов ПВС проводили в динамооптиметре с рабочей длиной 3,1 см и зазором 0,048 см в области ламинарного потока. Величина градиента скорости g изменялась в широком интервале ($3,6—2690 \text{ сек}^{-1}$).

Для всех исследуемых растворов ПВС в воде измерена градиентная зависимость величины ДЛП $\Delta n — g$. Зависимость $\Delta n — g$ для свежеприготовленных растворов ПВС-1 и ПВС-2 прямолинейна, и углы ориентации имели значение порядка 45° . Для растворов ПВС, хранившихся более 1 суток, зависимость $\Delta n — g$ криволинейна, с насыщением, аналогична наблюдаемой в работе [6]. Углы ориентации для этих растворов имели значение $16—30^\circ$. В данной работе нами использованы лишь значения начальных наклонов кривых $\Delta n — g$, на основании которых определены величины оптической анизотропии частиц $\Delta\gamma$ [9]

$$\Delta\gamma = \frac{27}{4\pi} \frac{n_s k T}{(n_s^2 + 2)^2} \left[\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right]_{g=0},$$

где n_s — показатель преломления растворителя, η и η_0 — вязкости раствора и растворителя.

На рис. 1 представлены температурные изменения оптической анизотропии $\Delta\gamma$ для водных растворов ПВС на 6- и 21-е сутки хранения. Большие значения $\Delta\gamma$, наблюдавшиеся для водных растворов ПВС при комнатной температуре, обусловлены наличием в этих системах жестких анизодиаметрических частиц. С уменьшением температуры ($T < T_{комн}$) величина $\Delta\gamma$ частиц НМП в обоих случаях незначительно уменьшается (на $\sim 20\%$). С ростом температуры в системах ПВС — вода в сравнительно узком интервале температур ($T \approx 5—10^\circ$) происходит резкое уменьшение $\Delta\gamma$. При $T > 45^\circ$ значения оптической анизотропии $\Delta\gamma$ в $10^3—10^4$ раз ниже значений $\Delta\gamma$, наблюдавшихся при $T = 25^\circ$, и практически совпадают со значениями оптической анизотропии макромолекулы в конформации гауссова клубка [6] в случае свежеприготовленных, молекулярно-дисперсных растворов ПВС в воде. Такой вид кривых $\lg \Delta\gamma — T$ (рис. 1) позволяет предположить, что в интервале $T = 30—40^\circ$ наблюдаются резкие изменения надмолекулярной структуры водных растворов ПВС, приводящие к разрушению частиц НМП *.

* Наблюданная нами температура разрушения надмолекулярных структур ($T \approx 40^\circ$) совпадает с температурой разрушения НМС вторичного порядка, установленной в работе [10] с помощью метода спектра мутностей.

Надо отметить, что степень восстановления надмолекулярной структуры в изучаемых водных растворах ПВС зависела от температуры, при которой происходила термообработка. Из рис. 2 видно, что для раствора ПВС-2 (точка 1), прогретого в течение 1 часа при 40° и имеющего в результате этого разрушенную структуру НМП (точка 2), на следующие сутки

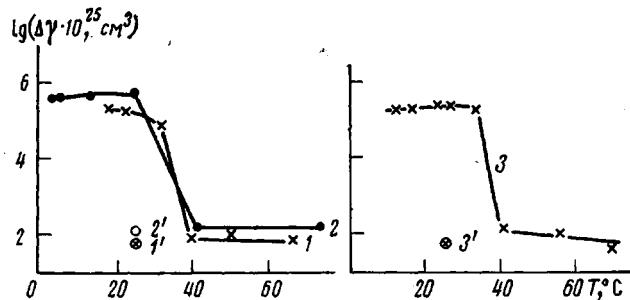


Рис. 1. Температурная зависимость оптической анизотропии $\Delta\gamma$ для водных растворов ПВС-1 (1, 1', 3, 3') и ПВС-2 (2, 2') на 6-е (1, 2) и 21-е сутки хранения (3) и для свежеприготовленных растворов (1'—3')

при 25° наблюдается почти полное восстановление надмолекулярной структуры (точка 3). Термообработка того же раствора ПВС-2 в течение 1 часа при 75° (точка 4) является столь сильным фактором дезорганизации НМП, что образование последнего в изучаемой системе после высокотемператур-

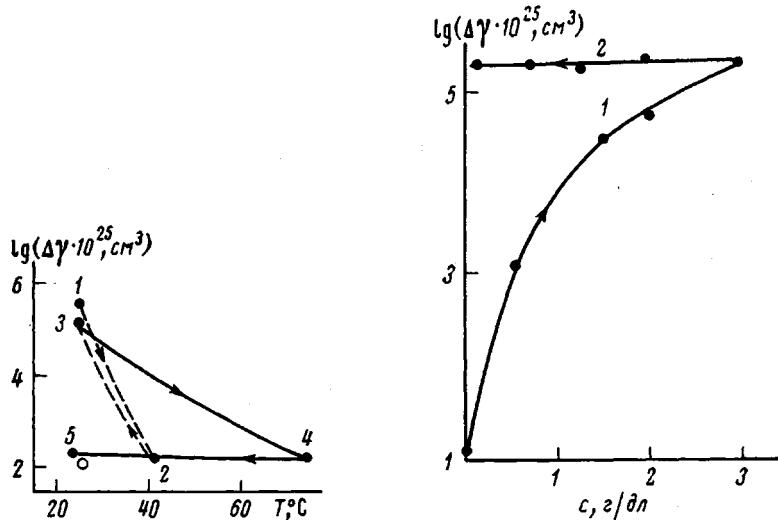


Рис. 2. Степень восстановления уровня надмолекулярных структур в водных растворах ПВС-2 после термообработки в течение 1 часа при 41 ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$) и 75° ($3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$) (см. текст)

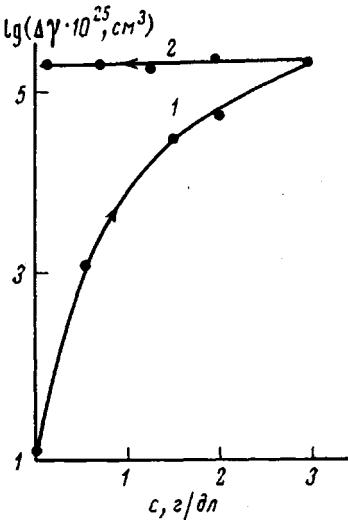


Рис. 3. Концентрационная зависимость величины $\Delta\gamma$ для водных растворов ПВС различной концентрации (1) и при разбавлении водного раствора ПВС-1 (2) на 12-е сутки хранения

ного режима не было обнаружено в течение 4 суток (точка 5). По-видимому, при 75° в системе ПВС — вода происходит не только разрушение внутренней структуры НМП, но и распад зародышей структурообразования *.

* Необходимо отметить, что в наших растворах ПВС не обнаружено структур «первичного порядка», до которых происходит разрушение НМС вторичного порядка [10]. Аналогичный результат получен в работе [11].

Известно, что водные растворы ПВС в силу дифильности строения макромолекулы данного полимера по отношению к растворителю обладают поверхностно-активными свойствами, в частности, солюбилизирующей способностью [12]. Поэтому можно предполагать, что процесс структурообразования в системе ПВС — вода может являться процессом мицеллообразования, при котором появляются характерные точки изменения свойств системы при повышении (или уменьшении) концентрации — ККМ. Такие изменения свойств системы, в частности оптических, четко фиксируются методом ДЛП [13]. Действительно, для водных растворов ПВС на 12-е сутки хранения с ростом концентрации в узкой области концентраций ($c = 0,5\text{--}3 \text{ г/дл}$ *) наблюдаются резкие изменения величины оптической анизотропии (рис. 3, кривая 1), что формально можно интерпретировать как проявление ККМ. Однако при разбавлении водного раствора ПВС-1 от $c = 3$ до $c = 0,15 \text{ г/дл}$ (12-е сутки хранения, 25°) обнаружена иная зависимость (кривая 2), а именно, оптическая анизотропия $\Delta\gamma$ не изменяется и в пределах погрешности опыта равна $2,1 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$. Постоянство величины $\Delta\gamma$ при разбавлении свидетельствует об отсутствии процесса мицеллообразования в этих растворах.

Таким образом, исследование системы ПВС — вода при варьировании температуры и концентрации показало, что процесс структурообразования в водных растворах ПВС аналогичен процессу кристаллизации. При $T \sim 40\text{--}50^\circ$ наблюдаются разрушения НМП в этих растворах, а получаемые растворы являются молекулярно-дисперсными.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
22 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Кленина, В. И. Кленин, Л. И. Полубаринова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А14, 2192, 1972.
2. S. Matsuzawa, K. Yamaura, H. Yanagisawa, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 250, 20, 1972.
3. В. М. Андреева, А. А. Аникеева, Б. И. Лирова, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А15, 1770, 1973.
4. В. А. Баландина, Д. В. Гурвич, М. С. Клещева, В. А. Никитина, А. П. Николаева, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1967, стр. 414.
5. О. В. Кленина, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 1277, 1970.
6. В. П. Будтов, Н. А. Домничева, Н. В. Мейя, А. Я. Сорокин, Т. П. Толмачева, Высокомолек. соед., Б16, 159, 1974.
7. T. Matsuo, H. Inagaki, Makromolek. Chem., 55, 150, 1962.
8. Э. В. Фришман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физики, 25, 447, 1955.
9. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
10. В. И. Кленин, Н. К. Колниболотчук, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б15, 389, 1973.
11. S. Peter, H. Fasbender, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 196, 125, 1964.
12. Е. М. Шахова, Диссертация, 1973.
13. В. П. Будтов, Н. А. Домничева, Н. Е. Яевина, Коллоидн. ж., 35, 451, 1973.

* Каждый раз готовили растворы соответствующей концентрации и хранили в течение 12 суток.