

лов при полимеризации в системе MMA – ZnCl₂ (рис. 2, кривая 3) показывает, что эти величины хорошо коррелируют друг с другом: нарастание избирательной сорбции сопровождается резким падением k_0 . Поскольку скорость рекомбинации, как известно, определяется скоростью диффузии активных концов встретившихся клубков растущих цепей, надо полагать, что избирательная сорбция комплексообразователя звеньями макромолекул приводит к значительному замедлению сегментальной диффузии. Механизм этих явлений является предметом дальнейших исследований.

Авторы выражают глубокую благодарность А. Ф. Самарину за измерение M_n использованной фракции ПММА.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
27 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
2. М. Б. Лачинов, Б. М. Абуэль-Хаир, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 504, 1973.
3. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.
4. R. H. Ewart, C. P. Roe, P. Debye, I. R. McCarthy, J. Chem. Phys., 14, 687, 1946.
5. H. Lange, Makromolek. Chem., 63, 209, 1963.

УДК 541.64:532.77

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА СВОЙСТВА ЕГО РАСТВОРОВ

Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Домничева Н. А.,
Бройтман А. Я., Будтов В. П.

Водные растворы ПВС широко применяются в технике, медицине и пищевой промышленности. В ряде работ [1–5] установлена корреляция между условиями омыления ПВА и свойствами водных растворов сополимеров винилового спирта (ВС) и винилацетата (ВА) и высказано предположение, что наблюдаемая корреляция обусловлена влиянием условий омыления ПВА на внутримолекулярное распределение звеньев в полимере. Однако существует мнение, что сополимеры с небольшим содержанием одного из сомономеров (до ~5%) по свойствам аналогичны соответствующим гомополимерам.

В настоящей работе проведено сравнительное изучение свойств ПВС с различным внутримолекулярным распределением звеньев ВА при содержании их в полимере до 5%.

Все образцы ПВС синтезировали из одного и того же линейного ПВА со средней вязкостной степенью полимеризации 230. ПВС-1 и ПВС-2 получали путем щелочного омыления в смеси ацетон – вода (6 : 4 по объему) и в этаноле соответственно. ПВС-3 получали реацетилированием полностью омыленного ПВС в среде вода – уксусная кислота. Полимеры очищали от продуктов реакции путем переосаждения и экстракции этанолом.

Доля изолированных ВА-звеньев и находящихся в блоках из двух и более звеньев, определяли методом ИК-спектроскопии по полосам поглощения 1710 и 1730 cm^{-1} соответственно.

Температуру плавления ПВС определяли методом дифференциальнотермического анализа.

Поверхностное напряжение $\Delta\sigma$ определяли методом отрыва кольца.

Для измерения оптической плотности D и двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) готовили 3%-ные водные и водно-этанольные (1 : 1 по объему) растворы ПВС.

и термообрабатывали их в запаянных стеклянных ампулах при 120° в течение 50 мин. Оптическую плотность измеряли на приборе ФЭК-56 в слое 5 см при длине волны 540 нм. Измерение ДЛП проводили по методике, указанной в [6]. Величину оптической анизотропии определяли по формуле Петерлина [7].

По данным ИК-спектроскопии ПВС-1 не содержит изолированных ВА-звеньев, а в ПВС-2 и ПВС-3 их мольная доля составляет 0,80 и 0,94 соответственно. Причем для ПВС-3 доля изолированных ВА-звеньев и находящихся в блоке соответствует распределению Бернулли, что свидетельствует о статистическом внутримолекулярном распределении звеньев.

По величинам температур плавления полученных образцов ПВС в пределах предположений, сделанных в работе [8], оценены отношения средних размеров последовательностей ВС-звеньев к соответствующей величине статистического сополимера с таким же содержанием ВА-звеньев. Это отношение для ПВС-1 равно 4,5; для ПВС-2 — 2,3 и для ПВС-3 — 1. На основании полученных данных можно предположить, что макромолекулы ПВС-1 имеют наиболее длинные последовательности ВС и ВА-звеньев, ПВС-3 — наиболее короткие, а ПВС-2 занимает промежуточное положение.

Характеристики ПВС и их растворов *

Образец полимера	Содержание ВА-звеньев, %	Т. пл., °C	$\Delta\sigma$, дин/см ($c = 0,125 \text{ г/дл}$)	D_{540}^0	D_{540}^{15}	Летальность подопытных животных, %	Поражение глаз	Свежеприготовленные растворы		Растворы через 15 суток			
				D_{540}^0	D_{540}^{15}			$\Delta\gamma_0'$, $\cdot 10^{25}, \text{ см}^{-3}$	$\Delta\gamma_0''$, $\cdot 10^{25}, \text{ см}^{-3}$	$\Delta\gamma_{15}'$, $\cdot 10^{25}, \text{ см}^{-3}$	$\Delta\gamma_{15}'' \cdot 10^{25}, \text{ см}^{-3}$		
								водный	водно-этанольный	водный	водно-этанольный		
ПВС-1	4,1	219±1	26±1	>3	>3	90	+	—	29	—	-31 000		
ПВС-2	4,7	215±1	18±2	~0,03	~0,03	0	—	44	27	44	27		
ПВС-3	4,7	198±2	14±1	~0,03	~0,17	100	+	32	30	50 000	8		

* D_{540}^0 и D_{540}^{15} — оптическая плотность 3%-ных растворов ПВС ($\lambda=540 \text{ нм}$) свежеприготовленных и через 15 суток соответственно; $\Delta\sigma$ — разница между поверхностным натяжением воды и водного раствора ПВС.

Как видно из таблицы, температура плавления ПВС и $\Delta\sigma$ водного раствора монотонно меняются в ряду ПВС-1, ПВС-2, ПВС-3, тогда как изменение величины D_{540} во времени, обусловленное образованием надмолекулярных частиц (НМЧ) в растворах вследствие ассоциации и агрегации макромолекул, нарушает этот ряд. ПВС-1 дает мутные водные растворы, которые становятся прозрачными при добавлении низкомолекулярных спиртов.

Свежеприготовленные водные растворы ПВС-3 прозрачны, но при их хранении величина D_{540} возрастает от 0,03 до 0,17; при хранении же водных растворов ПВС-2 величина D_{540} не меняется, что свидетельствует об их стабильности и подтверждает данные, полученные ранее методом ДЛП [9].

В настоящей работе для изучения влияния структуры ПВС на структурообразование в растворах также применен метод ДЛП.

Для свежеприготовленных водных растворов ПВС-2 и ПВС-3 наблюдается линейная зависимость величины ДЛП от градиента скорости и углы ориентации равны 45°, что характерно для молекулярно-дисперсных систем. Некоторое различие в значениях оптической анизотропии $\Delta\gamma_0'$ (таблица), вычисленных из зависимости ДЛП от градиента скорости, свидетельствует о различном ориентационном взаимодействии ПВС-2 и

ПВС-3 с водой. При хранении растворов ПВС-3 зависимость ДЛП от градиента скорости перестает быть линейной и становится характерной для суспензий анизодиаметрических частиц [9], при этом величина $\Delta\gamma_0'$ возрастает на три порядка.

Для водных растворов ПВС-2 зависимость ДЛП от градиента скорости и величина $\Delta\gamma_0'$ при хранении не меняются, т. е. эти растворы остаются молекулярно-дисперсными системами.

Так как из-за большой величины D_{540} водных растворов ПВС-1 не представлялось возможным провести измерения ДЛП, были исследованы их водно-этанольные растворы. Для свежеприготовленных водно-этанольных растворов ПВС также наблюдается линейная зависимость ДЛП от градиента скорости, но величины $\Delta\gamma_0''$ для ПВС-1, ПВС-2 и ПВС-3 одинаковы. При хранении растворов зависимость ДЛП от градиента скорости для ПВС-2 не меняется, тогда как в случае ПВС-1 и ПВС-3 эта зависимость становится характерной для суспензий анизодиаметрических частиц, при этом для ПВС-1 наблюдается изменение знака ДЛП и резкое возрастание величины $\Delta\gamma_0''$. Изменение знака ДЛП означает, что при замене одного растворителя другим происходит изменение структуры НМЧ.

Таким образом, на процессы структурообразования в растворах оказывает влияние как расположение звеньев ВС и ВА в ПВС, так и взаимодействие этих ди фильных полимеров с такими специфическими растворителями, как вода и смесь вода — этиловый спирт, причем больший вклад вносит первый фактор.

Изучение биологического действия ПВС показало, что ПВС-1 и ПВС-3 при внутрибрюшинном введении из расчета 5 г/кг веса животного вызывают у крыс быстрое развитие явлений, обусловленных побочной биологической активностью, и летальность животных. Полимер ПВС-2, введенный животным внутрибрюшинно в тех же дозах, совершенно не обладает побочной биологической активностью и не вызывает никаких патологических сдвигов (таблица).

Полученные данные показывают, что физико-химические и биологические свойства ПВС, даже при малом содержании ВА-звеньев в нем, зависят от внутримолекулярного распределения этих звеньев, которое определяется условиями получения ПВС, причем влияние строения ПВС на свойства его растворов, проявляющееся в различной способности к агрегации и ассоциации, зависит от качества растворителя. Это обстоятельство, несмотря на корреляцию между образованием НМЧ в водных растворах ПВС и побочной биологической активностью, свидетельствует о том, что ПВА, по-видимому, не связана прямым образом со способностью макромолекул ПВС к агрегации и ассоциации.

Авторы выражают благодарность Н. А. Платэ за внимание к настоящей работе.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
6 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Хаяси, Т. Накано, Т. Мотояма, Кобунси кагаку, 22, 358, 1965; 16, 424, 1965.
2. И. Сакурада, Кобунси, 17, 190, 1968.
3. K. Toyushina, Soc. Chem. Ind., London, 1967, № 30, стр. 154.
4. А. Я. Сорокин, Н. В. Мейя, М. Э. Розенберг, Т. П. Толмачева, А. Я. Брайтман, Пласт. массы, 1970, № 11, 11.
5. Ok Ji Hin, Pak Sang Bal, Хважакиша квахак коноп, 14, 168, 1971.
6. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физики, 25, 447, 1955.
7. A. Peterlin, Z. Phys., 112, 129, 1939.
8. С. С. Мнацаканов, А. Я. Сорокин, Л. Л. Еженкова, В. М. Копылов, М. Э. Розенберг, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А14, 851, 1972.
9. В. П. Будров, Н. А. Домничева, Н. В. Мейя, А. Я. Сорокин, Т. П. Толмачева, Высокомолек. соед., В16, 159, 1974.