

УДК 541 (64+24):532.77

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ, СОДЕРЖАНИЯ
АЦЕТАТНЫХ ГРУПП И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ
НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

***Будтов В. П., Домничева Н. А., Трапезникова Т. В.,
Еженкова Л. Л., Розенберг М. Э.***

Методом двойного лучепреломления установлено влияние некоторых факторов (молекулярной массы, количества ацетатных групп, способа получения) на структурообразование в водных растворах ПВС. Показано, что процесс структурообразования в системе ПВС — вода ослабляется как при увеличении молекулярной массы полимера, так и с ростом числа ацетатных групп в нем. В водных растворах ПВС, полученного из ПВА, заполимеризованного до неполной степени конверсии, структурообразование значительно слабее, чем в растворах ПВС, полученного из ПВА с полной конверсией. Определены число частиц, их размеры, форма.

Структурообразование в водных растворах ПВС и его сополимеров с винилацетатом является объектом пристального внимания исследователей в связи с широким практическим использованием этих растворов. Часто растворы ПВС применяются не только сразу после приготовления, но и через некоторое время после хранения. Замечено, что со временем свойства растворов изменяются. Это приводит к ухудшению качества изготавляемой из них продукции. Поэтому одним из основных требований, предъявляемых к растворам ПВС, является устойчивость его водных растворов в течение длительного времени.

Для исследования свойств и структуры растворов ПВС применяются различные методы (метод спектра мутности, рентгенография, ИК-спектроскопия, релеевское рассеяние света и т. д.). Двойное лучепреломление в потоке является одним из самых чувствительных методов к наличию в системе частиц с большой упорядоченностью элементов и к структурным изменениям раствора в целом.

Ранее с помощью методов двойного лучепреломления и вискозиметрии было проведено исследование системы ПВС — вода при варировании температуры и концентрации [1], которое показало, что структурообразование в водных растворах ПВС аналогично кристаллизации. Подобная точка зрения относительно природы процессов, протекающих в системе ПВС — вода, была высказана и ранее в работах [2, 3]. В литературе не имеется сведений о характере влияния молекулярной массы ПВС, степени омыления, а также о влиянии метода получения ПВА, являющегося основой при получении ПВС, на структурообразование в его водных растворах. Эти вопросы рассмотрены в данной работе.

Для исследования были взяты промышенные образцы ПВС, полученные щелочным алкоголизом ПВА. Характеристики исследуемых образцов приведены в таблице. Содержание ацетатных групп в макромолекулах сополимера определяли по методике [4]. Поскольку на свойства структурирующих растворов ПВС оказывают большое влияние условия их приготовления [5], растворы исследуемых объектов ($c=40 \text{ кг}/\text{м}^3$)

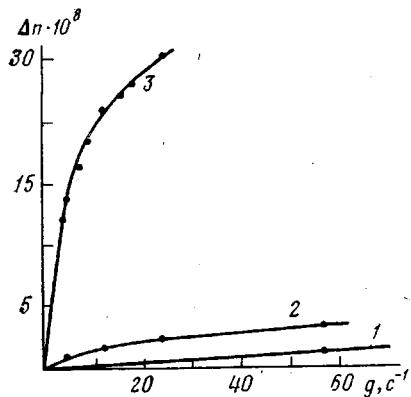


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость Δn от g для водных растворов ПВС (образец 4) во времени: 1 — через 1 ч, 2 — через 6, 3 — через 12 сут после приготовления

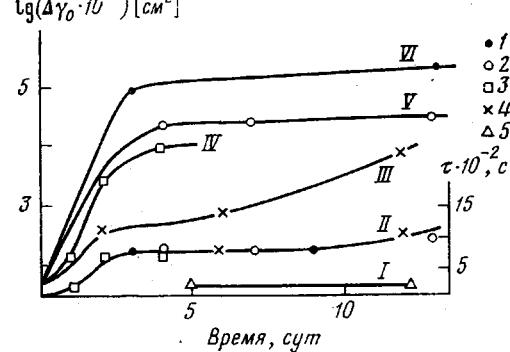


Рис. 2

Рис. 2. Изменение τ (I, II) и $\Delta\gamma_0$ (III—VI) от времени для водных растворов ПВС. Здесь и на рис. 3 номера точек соответствуют номерам образцов в таблице

готовили одинаковым способом. Растворение образцов после предварительного наблюдения при комнатной температуре осуществлялось при 371–373° К в течение 4 ч. Вязкости растворов измеряли в специальном капиллярном вискозиметре. Зависимость вязкости от градиента скорости для исследуемых растворов не обнаружена в интервале $g=20-200$ с⁻¹. Значения вязкостей всех исследуемых растворов лежат в интервале $\eta_{\text{сп}}=(5-30)$. Температура опытов 298 К. Измерения двойного лучепреломления растворов проводили по стандартной методике [1] в интервале времени от 1 ч до 37 сут. Для всех исследуемых растворов ПВС в воде измерена зависимость величи-

Характеристика образцов ПВС

Образец, №	[η], м ³ /кг	Содержание ацетатных групп, %	Образец, №	[η], м ³ /кг	Содержание ацетатных групп, %
1	0,045	1,1	8	0,031	3,7
2	0,071	0,7	9	0,031	11,8
3	0,078	1,3	10	0,031	17,8
4	0,089	1,5	11	0,030	27,5
5	0,091	1,3	12	0,039	11,7
6	0,091	2,4	13	0,075	12,5
7	0,031	0,7			

Примечание. Степень превращения винилацетата при лаковой полимеризации для образцов 1–4 и 7–13 составляет 100%, а для образцов 5,6—50%.

ны двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g . Зависимость $\Delta n-g$ для свежеприготовленных растворов, т. е. через 1–2 ч после приготовления, прямолинейна, и углы ориентации имели значение 40–45°. Для растворов ПВС, хранившихся более суток, зависимость $\Delta n-g$ криволинейна, что типично для систем, содержащих анизодиаметрические частицы. На рис. 1 приведена зависимость $\Delta n-g$ для образца 4 (таблица). Аналогичная картина наблюдается и для других образцов, за исключением тех, которые содержат большее количество ацетатных групп ($>(10-11\%)$). Для растворов ПВС с большим числом ацетатных групп зависимость $\Delta n-g$ прямолинейна длительное время (>30 сут), что свидетельствует об отсутствии структурообразования.

Влияние молекулярной массы. Для исследования влияния молекулярной массы ПВС на процессы структурообразования в водных растворах были взяты образцы 1–4 (таблица), характеристическая вязкость η которых лежит в интервале 0,045–0,089 м³/кг. Нелинейность и наличие насыщения зависимости $\Delta n-g$ свидетельствуют о том, что в изучаемых системах образуются анизодиаметрические частицы.

Используя экспериментальную зависимость $\Delta n - g$ и выражение для величины Δn , вытекающее из теории двойного лучепреломления для растворов жестких анизодиаметрических частиц, можно определить время релаксации τ по методике, предложенной в работе [6]. Значения τ для исследуемых образцов лежат в интервале $10^{-2} - 10^{-1}$ с. Полимеры, содержащие ~ 1 вес.% ацетатных групп, но различающиеся по молекулярной массе, дают практически единую зависимость $\tau - t$ (рис. 2, кривая II).

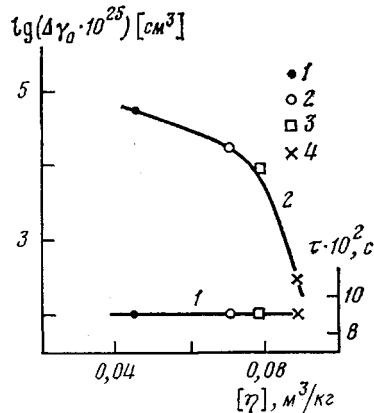


Рис. 3

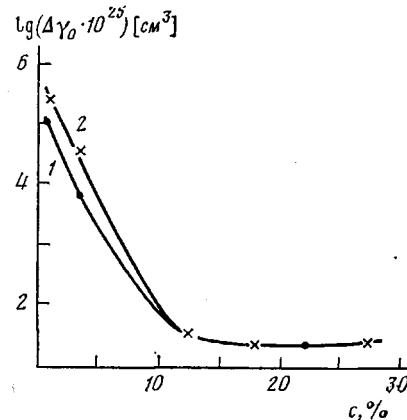


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость τ (1) и $\Delta\gamma_0$ (2) от $[\eta]$ для водных растворов ПВС на пятые сутки хранения

Рис. 4. Зависимость $\Delta\gamma_0$ от содержания ацетатных групп в ПВС с для образцов 7-13 на вторые (1) и двенадцатые сутки хранения после приготовления (2)

Сохранение размеров и формы частиц свидетельствует об адекватности природы развитого ($t > 2$ сут) процесса структурообразования в исследуемых растворах. На рис. 3 представлена зависимость $\tau - [\eta]$ для растворов ПВС на пятые сутки хранения, из которой видно, что молекулярная масса их не влияет на структуру (размер, форма) частиц, образующихся в растворе.

Были рассчитаны величины оптической анизотропии раствора $\Delta\gamma_0$ [7]

$$\Delta\gamma_0 = \frac{27n_s kT}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} \left[\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right]_{g \rightarrow 0}$$

где n_s — показатель преломления растворителя, η , η_0 — вязкость раствора и растворителя. Значения оптической анизотропии $\Delta\gamma_0$ представлены на рис. 2 как функция времени d . Величины $\Delta\gamma_0$ на тринадцатые сутки хранения растворов превышают значения, полученные при $d \rightarrow 0$, в 10^3 раз. При этом чем меньше молекулярная масса ПВС, тем быстрее развивается процесс структурообразования. Поскольку размеры и форма надмолекулярных частиц, образующихся в водных растворах, одни и те же, то величина экспериментально определенной оптической анизотропии $\Delta\gamma_0$ пропорциональна концентрации частиц. Из рис. 3 видно, что величина $\Delta\gamma_0$ уменьшается с ростом ММ. Это обусловлено уменьшением концентрации вновь образующихся частиц. Таким образом, с увеличением молекулярной массы ПВС структурообразование замедляется.

Влияние содержания ацетатных групп. Для исследования влияния содержания остаточных ацетатных групп в ПВС на процессы структурообразования в водных растворах были взяты образцы ПВС с различным содержанием неомыленных ацетатных групп, полученные из одной партии ПВА (таблица, образцы 7-11). На рис. 4, показано изменение $\Delta\gamma_0$ при изменении количества ацетатных групп в образце через 2 (рис. 4,

кривая 1) и через 12 суток хранения (рис. 4, кривая 2). Для образцов, содержащих $>(10-11)\%$ ацетатных групп, оптическая анизотропия $\Delta\gamma_0$ практически не изменяется во времени (рис. 4), что указывает на отсутствие процессов структурообразования в данной системе. Стабильное поведение водных растворов наблюдали также и для образцов с большей ММ (образцы 12, 13) при $>(10-11)\%$ ацетатных групп. В работе [8]

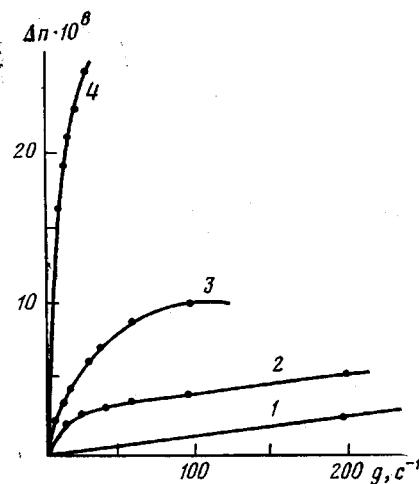


Рис. 5

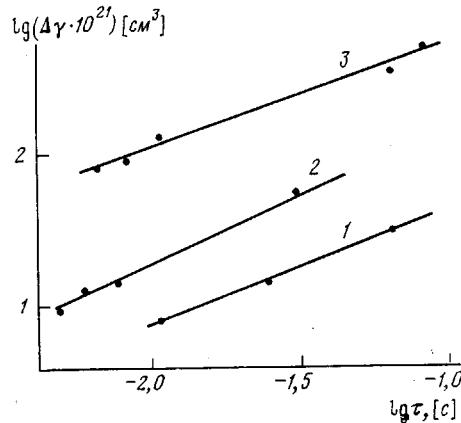


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость Δn от g для водных растворов ПВС во времени: 1 — свежеприготовленные растворы, образцы 4–6; 2 — образец 6 на тридцать седьмые сутки хранения; 3 — образец 5 на тринадцатые сутки; 4 — образец 4 на двенадцатые сутки

Рис. 6. Зависимость $\Delta\gamma$ от τ для растворов ПВС: 1, 2 — ПВС [1]; 3 — образцы 2, 7

установлено аналогичное, стабильное во времени, поведение водных растворов ПВС, полученного другим способом. Экспериментальные данные показывают, что количество ацетатных групп в образце влияет на структурообразование, а именно с увеличением числа ацетатных групп структурообразование затормаживается. По-видимому, это обусловлено уменьшением числа водородных связей между функциональными группами макромолекул, увеличением бокового заместителя, препятствующего кристаллизации, и изменением ориентационных взаимодействий в системе ПВС — вода.

Влияние метода получения ПВА и на его основе ПВС. Образцы ПВА, служившие основой ПВС, были получены лаковой полимеризацией винил-лакетата до различных степеней конверсии. Для сравнения были взяты образцы ПВС 4–6 (таблица). Эти образцы имеют близкие характеристики (ММ и число ацетатных групп), что важно, ибо эти факторы, как было установлено выше, влияют заметно на структурообразование в растворах. На рис. 5 приведена зависимость $\Delta n-g$ для образца 4 ($\sim 100\%$ -ная конверсия) и для образцов 5 и 6 ($\sim 50\%$ -ная конверсия). Из рисунка наглядно видно, что наибольшие изменения величины Δn по сравнению с Δn для свежеприготовленных растворов наблюдаются для образца 4. Величина $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}$ для этого образца превосходит значение $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}$ для образцов 5 и 6 в 15–20 раз, что свидетельствует о более интенсивном структурообразовании в растворах ПВС, полученного из ПВА, заполимеризованного до 100%-ной конверсии. Различие в кинетике структурообразования растворов образцов ПВС 5 и 6 (конверсия $\sim 50\%$), по-видимому, можно объяснить различным содержанием ацетатных групп. При этом как для ПВС со 100%-ной конверсией, так и для ПВС с 50%-ной конверсией с увеличением количества ацетатных групп процесс структурообразования ослабляется. Следует также отметить, что стабильное во времени поведе-

ние водных растворов ПВС (при неполной конверсии) наступает при меньшем количестве ацетатных групп, чем в случае ПВС (при полной конверсии винилацетата). Наблюдается и иная зависимость изменения значений времени релаксации во времени $\tau-d$ (рис. 2, кривая I). Значения τ для растворов (образец 5) меньше в 5 раз, т. е. размеры образующихся частиц меньше. Таким образом, в растворах ПВС, полученных из ПВА с неполной степенью конверсии, процесс структурообразования значительно замедлен.

В работе [9] представлена схема анализа экспериментальных данных, получаемых с помощью методов двойного лучепреломления и вискозиметрии при исследовании растворов, свойства которых изменяются во времени. Число частиц в единице объема можно определить по формуле

$$\bar{N}_{\text{мн}} = \frac{\delta \eta}{kT\tau},$$

где $\delta \eta = \eta(d) - \eta(0)$ — увеличение вязкости раствора во времени. Анизотропия поляризуемости частиц $\Delta\gamma$ определяется из выражения

$$\pm \Delta\gamma_{\max} = \frac{5n_s}{4n} kT \frac{\delta(\Delta n/g)}{\delta \eta},$$

где

$$\delta \left(\frac{\Delta n}{g} \right) = \left(\frac{\Delta n(d)}{g} \right)_{g \rightarrow 0} - \left(\frac{\Delta n(0)}{g} \right)_{g \rightarrow 0}$$

Если рост частиц контролируется процессом на поверхности частица — раствор, то для вытянутых эллипсоидов ($p > 10$, где $p=L/a$, L — максимальная ось эллипсоида, a — его поперечник) $\tau \sim d^3$ и $\Delta\gamma \sim d$ и для сплюснутых эллипсоидов ($p < 0,1$) $\tau \sim d^3$ и $\Delta\gamma \sim d^2$. Для диффузионно-контролируемого роста частиц имеем: для вытянутых эллипсоидов $\tau \sim d^{1,5}$ и $\Delta\gamma \sim d^{0,5}$ и для сплюснутых $\tau \sim d^{1,5}$ и $\Delta\gamma \sim d$. Анализируя совместно $\Delta\gamma(d)$ и $\tau(d)$, получаем для удлиненных эллипсоидов $\Delta\gamma \sim \tau^{1/3}$ и для сплюснутых $\Delta\gamma \sim \tau^{2/3}$.

На рис. 6 приведена зависимость $\lg \Delta\gamma - \lg \tau$ по данным для ПВС [1]. Видно, что $\lg \Delta\gamma \sim 0,7 \lg \tau$, что свидетельствует о сплюснутой форме частиц. Знание формы анизодиаметрических частиц позволяет определить ее размеры. Для сильно сплюснутых эллипсоидов

$$(p < 0,1) \quad \tau = \frac{4\pi\eta_0}{9kT} a^3$$

Для $\tau = (6-11) \cdot 10^{-2}$ с $a = 0,65$ мкм. Среднее число частиц для исследуемых образцов (2, 7, 8) $\bar{N} \approx 10^{11}-10^{12}$ см⁻³, что составляет объемную концентрацию образующихся частиц $\varphi = 10^{-4}-10^{-3}$. Результаты анализа экспериментальных данных для исследуемых образцов ПВС хорошо совпадают с данными для ПВС другого способа получения, рассчитанными по этой же схеме [10].

Таким образом, на основании экспериментальных данных можно заключить, что в водных растворах ПВС развивается процесс структурообразования, суть которого состоит в том, что молекулярно-дисперсные растворы ПВС становятся коллоидными системами, содержащими надмолекулярные частицы, имеющие форму сплюснутого эллипсоида. Число этих частиц, зародившей кристаллической фазы, увеличивается со временем, однако рост их числа замедляется как с увеличением молекулярной массы ПВС, так и с увеличением числа ацетатных групп в нем. В водных растворах ПВС, полученного из ПВА при неполной конверсии, процесс структурообразования значительно слабее, чем в растворах ПВС, полученного из ПВА при полной конверсии.

Результаты настоящей работы представляют интерес как в научном плане при изучении влияния различных факторов на процессы структурообразования, так и в практическом — при получении водных растворов ПВС с управляемой структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Будтov B. P., Домничева Н. А., Сорокин A. Я., Толмачева Т. П., Кузнецова В. А.* Влияние температуры и концентрации на свойства надмолекулярных частиц в водных растворах поливинилового спирта.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 670.
2. *Кленина О. В., Кленин В. И., Полубаринова Л. И., Френкель С. Я.* Формирование надмолекулярного порядка в водных растворах поливинилового спирта как процесс кристаллизации.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2192.
3. *Matsuzawa S., Yamaura K., Yanagisawa M.* Shear-induced crystallization of polyvinyl alcohol from flowing aqueous solutions. *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, 1972, v. 250, № 1, p. 20.
4. *Баландина В. А., Гурвич Д. В., Клещева М. С., Никитина В. А., Николаева А. Н., Новикова Е. М.* Анализ полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1967, с. 414.
5. *Кленина О. В., Кленин В. И., Френкель С. Я.* Формирование и разрушение надмолекулярного порядка в водных растворах поливинилового спирта.— Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1277.
6. *Будтov B. P., Домничева Н. А., Язвина Н. Е.* Исследование мицеллярного состояния оксиэтилированного алкилфенола ОП-7 в воде.— Коллоидн. ж., 1973, т. 35, с. 451.
7. *Peterlin A.* Viscosity and Streaming Birefringence in the Non-linear Concentration Range of Macromolecular Solution.— *J. Polymer Sci.*, 1954, v. 12, N 67, p. 45.
8. *Будтov B. P., Домничева Н. А., Мейя Н. В., Сорокин A. Я., Толмачева Т. П.* Изучение временной стабильности растворов поливинилового спирта методом динамического двойного лучепреломления.— Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 3, с. 159.
9. *Будтov B. P., Домничева И. А.* К вопросу об анализе структурирующихся растворов методами двойного лучепреломления и вискозиметрии.— Коллоидн. ж., 1978, т. 40, № 4, с. 760.
10. *Будтov B. P., Домничева Н. А., Сорокин A. Я., Толмачева Т. П.* Изучение процессов структурообразования в растворах поливинилового спирта.— Коллоидн. ж., 1978, т. 40, № 6, с. 1173.

Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
21.II.1980

INFLUENCE OF MOLECULAR MASS, ACETATE GROUPS CONTENT AND METHOD OF SYNTHESIS ON THE STRUCTURIZATION OF POLYVINYL ALCOHOL IN AQUEOUS SOLUTIONS

*Budtov V. P., Domnitcheva N. A., Trapeznikov T. V.,
Yezhenkov L. L., Rozenberg M. E.*

Summary

The influence of some factors (molecular mass, content of acetate groups, method of synthesis) on the structurization in a aqueous solutions of PVA has been established by birefringence method. The weakening of the structurization process with enhancing of molecular mass of PVA as well as with increasing of the acetate groups content is shown. The structurization in aqueous solutions of PVA obtained from PVAc polymerized up to nontotal conversion is much weaker than in solutions of PVA obtained from PVAc totally polymerized. The number of particles which participate in the process, their dimensions and shape are determined.