

УДК 541.64.539.2:532.77

ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 1999 г. П. М. Пахомов*, С. Д. Хижняк*, W. Nierling**,
E. Nordmeier**, M. D. Lechner**

*Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

**Department of Physical Chemistry, University of Osnabrück,
Barbarastraße 7, D-49069 Osnabrück, Germany

Поступила в редакцию 10.08.98 г.
Принята в печать 19.11.98 г.

Методами статического и динамического светорассеяния исследованы водные растворы ПВС. При этом варьировали концентрацию полимера, температуру раствора, длительность нахождения раствора при заданной температуре и тип растворителя. Рассмотрен характер агрегации макромолекул в растворе на стадии, предшествующей образованию геля.

Растворы ПВС привлекают повышенное внимание в связи с возможностью получения из них гелей, которые в свою очередь широко используют в медицине и робототехнике, а также при создании высокопрочных, высокосорбирующих и наполненных полимерных материалов [1, 2]. Особенную ценную информацию о строении растворов и гелей полимеров могут дать методы светорассеяния [3–5]. С помощью этих методов, например, можно исследовать процесс агрегации макромолекул при переходе от раствора к гелю [4].

Поскольку конечные свойства материала (механические, сорбционные, диффузионные и т.д.) во многом определяются исходным состоянием раствора полимера (концентрацией, агрегацией макромолекул между собой и с молекулами растворителя), представляет интерес изучение структуры макромолекул в растворе как на стадии, предшествующей процессу гелеобразования, так и на ранних стадиях образования геля. Цель настоящей работы – изучение структурообразования макромолекул ПВС при переходе от раствора к гелю методами статического и динамического светорассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали ПВС с $M_w \approx 1.3 \times 10^5$ г/моль и полидисперсностью $\beta = (M_w/M_n - 1) = 4.4$. Содержание остаточных ацетильных групп в полимере по данным ИК-спектроскопии составляло менее 1%. Основным рас-

творителем являлась бидистиллированная вода. Растворы ПВС в диапазоне концентраций $c = 1.0 - 40.0$ г/л готовили в соответствии с методикой [6]. Сначала получали суспензию порошка ПВС в воде, охлажденной до 5°C. Затем суспензию медленно нагревали до 80°C при постоянном перемешивании, и при этой температуре выдерживали в течение 1.5 ч для набухания полимера. Далее температуру повышали до 95°C и выдерживали систему при указанной температуре еще 2 ч. За это время суспензия превращалась в горячий гомогенный раствор, который затем охлаждали до комнатной температуры.

Структуру водных растворов ПВС изучали методами статического и динамического светорассеяния. Измерение статического светорассеяния (CCP) осуществляли на спектрометре "Fica 50" в неполяризованном свете при 25°C на длине волн 436 и 546 нм. Инкремент показателя преломления dn/dc оценивали на дифференциальном рефрактометре "Brice-Phoenix" ($dn/dc_{436} = 0.1559 \text{ см}^3/\text{г}$ и $dn/dc_{546} = 0.1531 \text{ см}^3/\text{г}$). Данные CCP анализировали в соответствии с работой [7] по формуле

$$\frac{Kc}{R(c, q)} = \frac{1}{M_w P_z(q)} + 2A_2 c + \dots \quad (1)$$

Здесь $R(c, q)$ – отношение Рэлея при концентрации полимера c и волновом векторе q , $P_z(q)$ – фактор рассеяния частиц; A_2 – второй вириальный коэффициент; K – постоянная величина, которая

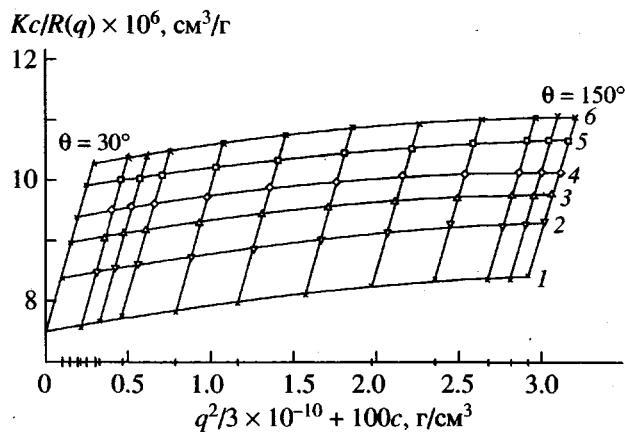


Рис. 1. Диаграмма Зимма растворов ПВС в воде при 25°C. $c = 0$ (1), 0.001 (2), 0.0015 (3), 0.0020 (4), 0.0025 (5) и 0.003 (6).

для неполяризованного света определяется соотношением

$$K = 4\pi^2 n_0^2 [(dn/dc)^2 / (N_A \lambda_0^4)] (1 + \cos^2 \theta), \quad (2)$$

где n_0 – показатель преломления растворителя (воды), N_A – число Авогадро, λ_0 – длина световой волны в вакууме, θ – угол рассеяния.

В случае малых величин q можно записать

$$P_z(q) = 1 - \frac{1}{3} q^2 \langle R^2 \rangle_z + \dots, \quad (3)$$

Здесь $\langle R^2 \rangle_z$ – среднеквадратичный радиус гибкости макромолекулы. С учетом изложенного уравнение (1) запишем

$$\frac{Kc}{R(c, q)} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{q^2 \langle R^2 \rangle_z}{3} \right) + 2A_2 c \quad (4)$$

Таким образом, по формуле (4) из данных CCP можно оценить M_w , $\langle R^2 \rangle_z$ и A_2 .

Измерение динамического светорассеяния (ДСР) осуществляли с помощью спектрометра, включающего Al-Sp 81 гониометр и цифровой фотонный коррелятор-структуратор ALV-5000 в диапазоне углов 30°–150°. В качестве источника света использовали Не-Не-лазер (632.8 нм) мощностью 36 мВт.

В соответствии с работой [8] выражение для коэффициента диффузии броуновских частиц D имеет вид (уравнение Стокса-Эйнштейна)

$$D = kT / (6\pi\eta_0 R_h), \quad (5)$$

где η_0 – вязкость растворителя, R_h – гидродинамический радиус частиц, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Девье установил [9], что полуширина линии рэлеевского рассеяния Γ определяется преимущественно коэффициентом взаимодиффузии двух жидкостей

$$\Gamma = Dq^2 \quad (6)$$

Вместе с тем процесс рассасывания рассеивающих флюктуаций во времени можно представить как релаксационный процесс [9]

$$\Gamma \equiv 1/\tau = \left(\frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \right)^2 D \quad (7)$$

(τ – время релаксации, n – показатель преломления жидкости).

Таким образом, рассеяние света любым веществом происходит из-за возникновения тепловых флюктуаций показателя преломления, которые в растворах полимеров в основном определяются флюктуациями концентрации полимерных цепей, обусловленных броуновским движением. С возможностями метода ДСР при изучении растворов полимеров и методикой эксперимента можно более детально ознакомиться в работах [4, 5, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные по изучению слабо концентрированных ($c = 0$ –0.003 г/см³) водных растворов ПВС методом CCP. Из этих данных при $c \rightarrow 0$ по формуле (4) был оценен средний радиус инерции одиночной макромолекулы ПВС, который равнялся $\langle R^2 \rangle_z^{1/2} \approx 25$ нм.

Для изучения характера агрегации макромолекул ПВС в растворе в зависимости от концентрации полимера c , температуры раствора T , времени выдержки раствора t и типа растворителя был использован метод ДСР.

Рис. 2 характеризует изменение распределения коэффициента диффузии ПВС $W(D)$, растворенного в воде, в зависимости от концентрации полимера в растворе. Видно, что для слабо концентрированных растворов ПВС (рис. 2а) наблюдается только один пик, отвечающий гидродинамическому радиусу изолированной цепи макромолекулы $R_h = 14.8$ нм. При этом

$$\langle R^2 \rangle_z^{1/2} / R_h \approx 1.7, \quad (8)$$

что хорошо согласуется с теоретическим представлением о конформации изолированных мак-

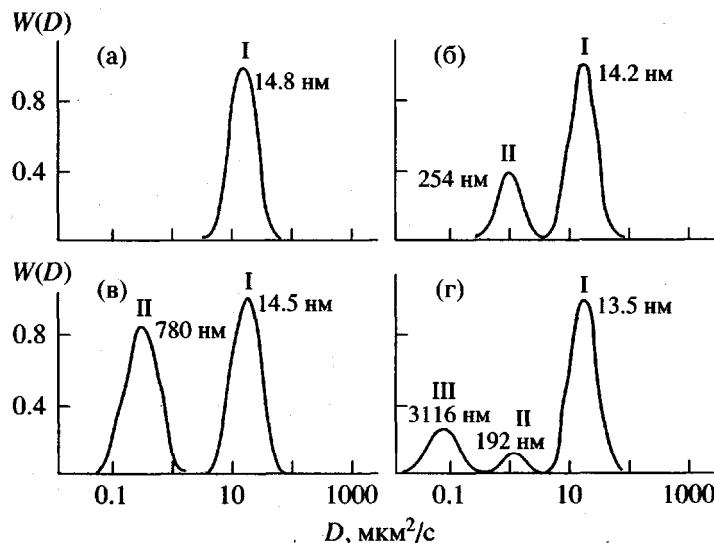


Рис. 2. Распределение коэффициента диффузии макромолекул ПВС в воде при 25°C в зависимости от концентрации полимера в растворе. $c = 1$ (а), 6 (б), 18 (в) и 30 г/л (г). $t = 3$ недели (а–в) и 1 день (г).

ромолекул в виде гауссова клубка для полидисперсных полимеров [5].

По мере увеличения концентрации полимера в растворе сначала появляется пик II при $c \geq c^* \approx 4$ г/л (рис. 2б, 2в), а затем и пик III (рис. 2г) на кривой распределения коэффициента диффузии. При этом положение первого пика практически не зависит от концентрации полимера. Появление пика II обусловлено кооперативными диффузионными процессами и возникновением флюктуационной полимерной сетки в растворе (рис. 3) [5]. Число физических узлов (межмолекулярных въдородных связей E и D и простых зацеплений молекул A, B, C, F) с ростом концентрации раствора увеличивается. Возникающие зацепления не стабильны, но заметно влияют на характер светорассеяния. Если точка зацепления A движется или диффундирует, то она оказывает влияние на диффузионную способность близко расположенных точек зацепления B, D, E, F . Среднее расстояние, на которое распространяется влияние точки A , называется когерентной длиной ξ_c (рис. 3). Среднее расстояние между двумя ближайшими зацеплениями \bar{h} в соответствии с гауссовой статистикой выражается как [5]

$$\bar{h} = \sqrt{6} \langle R \rangle_z \quad (9)$$

В нашем случае величина $\bar{h} \approx 60$ нм. Таким образом, среднее число точек зацепления на длине ξ_c определяется как

$$N_e = \xi_c / \bar{h} \quad (10)$$

Влияние концентрации полимера на характер флюктуационной полимерной сетки иллюстрирует таблица.

Итак, начиная с критической концентрации полимера $c^* \approx 4$ г/л в растворе возникает флюктуационная сетка (рис. 2). Плотность зацеплений в этой сетке непрерывно увеличивается с ростом концентрации (таблица).

Появление пика III (рис. 2в) при $c \geq c^{**} \approx 24$ г/л может быть объяснено формированием "гель-островков" в растворе [11]. При критической концентрации c^{**} и выше полимерный раствор становится гетерогенным. Узлы сетки внутри гель-областей уже имеют кристаллическую природу

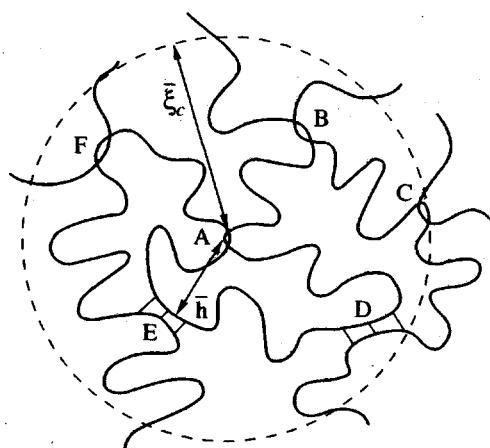


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая возникновение физических узлов и флюктуаций плотности в растворе полимера.

Зависимость густоты (плотности) флюктуационной сетки от концентрации ПВС c в воде при $T = 25^\circ\text{C}$ и $t = 3$ недели

$c, \text{г/л}$	$\xi_c, \text{нм}$	N_e
6	254	4.2
12	450	7.4
18	645	10.6
24	780	12.8
30	1576	25.8

[6, 12]. Средняя минимальная величина гидродинамического радиуса таких агрегатов составляет $R_h \approx 1000 \text{ нм}$. Величина R_h по мере увеличения концентрации раствора непрерывно возрастает. Наконец, при критической концентрации $c^{**} \approx 8-10 \text{ г/л}$ раствор полностью переходил в состояние геля и в нем возникала сплошная гель-сетка, имеющая физическую природу [13].

Влияние температуры раствора на характер распределения коэффициента диффузии $W(D)$ иллюстрирует рис. 4. С повышением температуры раствора от 25 до 40°C флюктуационная сетка

становится более редкой (N_e уменьшается с 12.8 до 4.7), что обусловлено ростом интенсивности броуновского движения, приводящим к разрушению узлов сетки. При $T \approx 60^\circ\text{C}$ число молекулярных зацеплений стремится к нулю. Аналогичные явления происходят с гель-областями в растворе. Их концентрация и размеры, как это было установлено раньше [14], с увеличением температуры уменьшаются. В то же время гидродинамический радиус изолированной макромолекулы с ростом температуры, вследствие повышения интенсивности теплового движения, увеличивается. При 25°C $R_h = 14.5 \text{ нм}$ ($c = 24 \text{ г/л}$), а при 40°C $R_h = 16.7 \text{ нм}$.

Время выдержки раствора также существенно влияет на характер распределения коэффициента диффузии $W(D)$ (рис. 5). Со временем агрегаты (пик III) диссоциируют и становятся меньше по величине (рис. 5а и 5б); пик III переходит в пик II и накладывается на него. Раствор становится более гомогенным. При $t = 1$ неделя для $c = c^{**} = 24 \text{ г/л}$ (рис. 5в) все агрегаты растворяются и обнаруживаются только пики I и II. Для $c > c^{**}$ наблюдались аналогичные тенденции в изменении характера $W(D)$, но полного исчезновения пика III не происходило. В случае $c^{**} > c > c^*$ с ростом времени t диффузионные области (рис. 3), отвечаю-

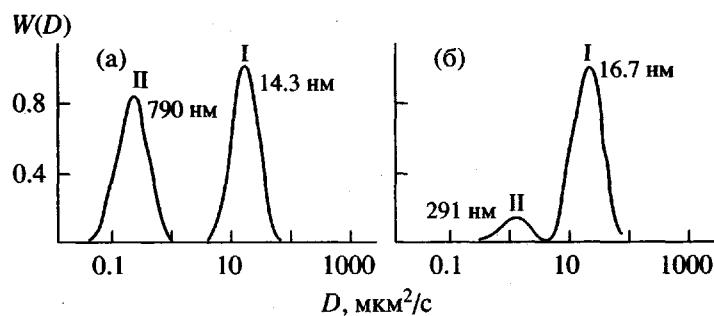


Рис. 4. Влияние температуры раствора ПВС ($c = 24 \text{ г/л}$, $t = 3$ недели) на характер распределения коэффициента диффузии макромолекул ПВС в воде при 25 (а) и 40°C (б).

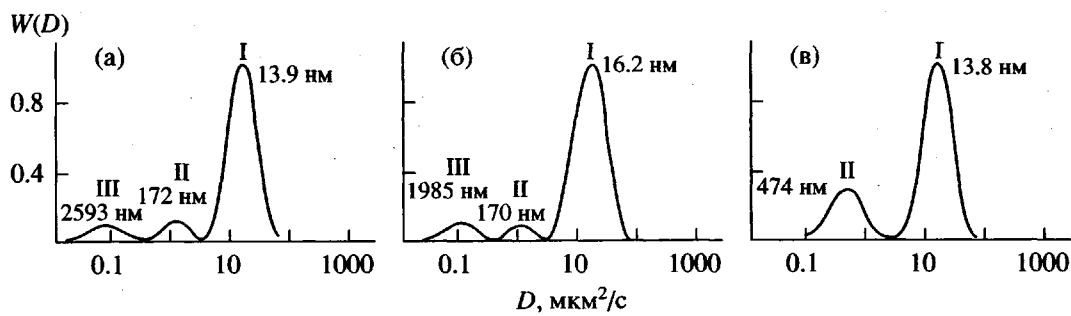


Рис. 5. Влияние времени выдержки раствора ПВС ($c = 24 \text{ г/л}$, $T = 25^\circ\text{C}$) на характер распределения коэффициента диффузии макромолекул ПВС в воде. $t = 1$ (а), 2 дня (б) и 1 неделя (в).

щие пику II, также уменьшались по величине. Так, для $c = 6$ г/л гидродинамический радиус R_h кооперативной диффузионной моды соответственно равнялся 362, 313 и 254 нм для $t = 1, 2$ и 3 неделям соответственно.

На характер агрегации макромолекул ПВС в растворе существенное влияние оказывают не только рассмотренные нами три параметра (c, T и t), но и тип растворителя. Введение в воду 20% ДМСО вызывало увеличение R_h изолированной макромолекулы ПВС (пик I) и уменьшение размеров диффузионных (пик II) и гель-областей (пик III). В соответствии с работами [15, 16] ДМСО является лучшим растворителем ПВС по сравнению с водой. Это в свою очередь приводит к большему набуханию изолированных макромолекул ПВС и препятствует агрегации макромолекул с образованием флюктуационной (пик II) и физической гель-сеток (пик III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kwon Y.D., Kavesh S., Prevorsek D.C., Schellekens R., Bastiansen C.W.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 43. P. 2311.
2. Пахомов П.М. // Физикохимия полимеров. Тверь: Тверской гос. ун-т, 1996. Вып. 2. С. 4.
3. De Gennes P.G. Scaling Concept in Polymer Physics. Ithaca; London: Cornell Univ. Press, 1979.
4. Burchard W. // Macromol. Symp. 1996. V. 101. P. 103.
5. Nordmeier E. // SPIE PRESE. 1997. V. CR69. P. 43.
6. Алексеев В.Г., Глазковский Ю.В., Пахомов П.М. // Физикохимия полимеров. Тверь: Тверской гос. ун-т, 1996. Вып. 2. С. 38.
7. Zimm B.H. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 1093.
8. Einstein A. // Z. Electrochem. Angew. Phys. Chem. 1908. B. 14. S. 235.
9. Debye P. // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 14, № 19. P. 783.
10. Nierling W., Nordmeier E. // Polym. J. 1997. V. 29. № 10. P. 795.
11. Пахомов П.М., Ларионова Н.В., Алексеев В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 5. С. 892.
12. Kanaya T., Ohkura M., Kaji K. // Polym. Prepr. Jpn. 1991. V. 40. P. 4126.
13. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Приемышева М.Н., Алексеев В.Г., Ларионова Н.В., Глазковский Ю.В. // Физикохимия полимеров. Тверь: Тверской гос. ун-т, 1997. Вып. 3. С. 4.
14. Пахомов П.М., Ларионова Н.В., Алексеев В.Г. // Физикохимия полимеров. Тверь: Тверской гос. ун-т, 1996. Вып. 2. С. 5.
15. Hoshino H., Okada S., Urakawa H., Kajiwara K. // Polym. Bull. 1996. V. 37. P. 237.
16. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Круглова Е.В., Гуркина Ю.А., Маланин М.Н., Глазковский Ю.В. // Физикохимия полимеров. Тверь: Тверской гос. ун-т, 1997. Вып. 3. С. 11.

Structurization in Aqueous Solutions of Poly(vinyl alcohol)

P. M. Pakhomov*, S. D. Khizhnyak*, W. Nierling**, E. Nordmeier**, and M. D. Lechner**

*Tver State University,
Sadovy per. 35, Tver, 170002 Russia

**Department of Physical Chemistry, University of Osnabrück,
Barbarastraße 7, D-49069 Osnabrück, Germany

Abstract—Aqueous solutions of poly(vinyl alcohol) were studied by static and dynamic light scattering at various polymer concentrations, solution temperatures, durations of standing at a given temperature, and solvent types. The character of aggregation of the PVA macromolecules in solution at the stage preceding gelation is considered.