

УДК 541.64:539.2:532.72

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2002 г. П. М. Пахомов\*, С. Д. Хижняк\*, Е. Nordmeier\*\*,  
W. Nierling\*\*, 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 04.09.2001 г.  
Принята в печать 14.01.2002 г.

Методом динамического светорассеяния в зависимости от концентрации раствора и длительности его выдержки при комнатной температуре исследованы водные растворы исходного и модифицированного ПВС, содержащего 5% карбоксильных групп. Обнаружено различие в характере агрегации макромолекул в указанных растворах и размерах образующихся кластеров. Процесс агрегации в растворах исходного ПВС протекает быстрее и размеры образующихся макромолекулярных агрегатов и кластеров существенно выше, чем в растворах модифицированного ПВС.

В последние годы существенно вырос интерес к изучению и использованию гидрофобно модифицированных, растворимых в воде полимеров, таких, как полиакриламид, эфиры целлюлозы, ПЭГ и ПВС [1]. Последний среди названных полимеров занимает особое место, так как отличается хорошей химической стабильностью и сравнительно легко модифицируется различными способами. Кроме того, ПВС образует гели, которые уже широко используются в различных областях (от медицины до робототехники). При этом особенно важно отметить, что с помощью метода гель-формования из ПВС можно получать высокопрочные волокна, высокосорбирующие и наполненные материалы [2, 3]. Таким образом, ПВС и его модифицированные аналоги являются перспективным объектом при создании экологически чистых промышленных производств новых уникальных материалов, в том числе и прочных водорастворимых волокон.

Поскольку конечные свойства материала во многом определяются исходным состоянием раствора полимера (концентрацией и агрегацией макромолекул), представляет интерес изучение процессов структурообразования при переходе

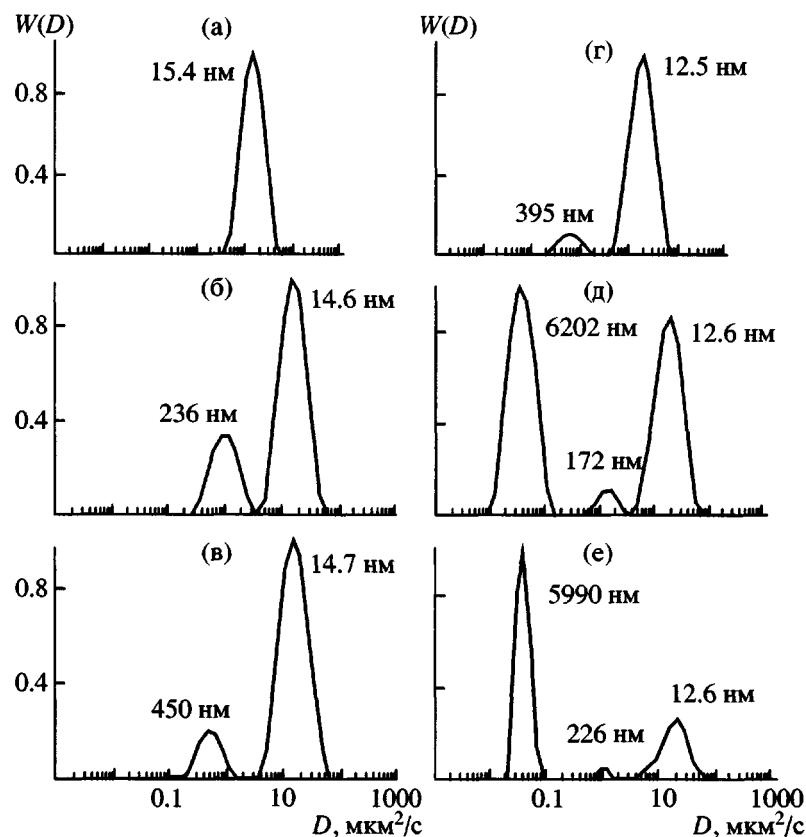
от раствора к гелю полимера. Особенно ценную информацию о строении растворов и гелей полимеров могут дать методы светорассеяния [4–6]. Цель настоящей работы (изучение методом динамического светорассеяния (ДСР) влияния химической модификации на характер агрегации макромолекул в водном растворе ПВС).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил ПВС с  $M_w = 5.0 \times 10^5$  и величиной полидисперсности  $\beta = M_w/M_n = 5.0$ , а также модифицированный ПВС  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH})-]_m$  с соотношением  $n:m = 1:0.05$ , полученный из исходного полимера в результате его взаимодействия с хлорангидридом адипиновой кислоты в присутствии пиридина. Содержание остаточных ацетильных групп в исходном полимере составляло менее 1%. Растворитель – бидистиллированная вода. В соответствии с методикой [7] готовили водные растворы ПВС и его модифицированного аналога с концентрацией  $c = 5.0$  и  $50.0$  г/л.

Процессы структурообразования в водных растворах исследуемых образцов в зависимости от концентрации и длительности их пребывания при комнатной температуре изучали методом

E-mail: Pavel.Pakhomov@tversu.ru (Пахомов Павел Михайлович).



**Рис. 1.** Распределение коэффициента диффузии для водного раствора ПВС при концентрациях  $c = 5$  (а–в) и 50 г/л (г–е) в зависимости от длительности хранения раствора при комнатной температуре: а, г – свежие растворы; б–е – время хранения 5, 8, 9 и 25 суток соответственно.

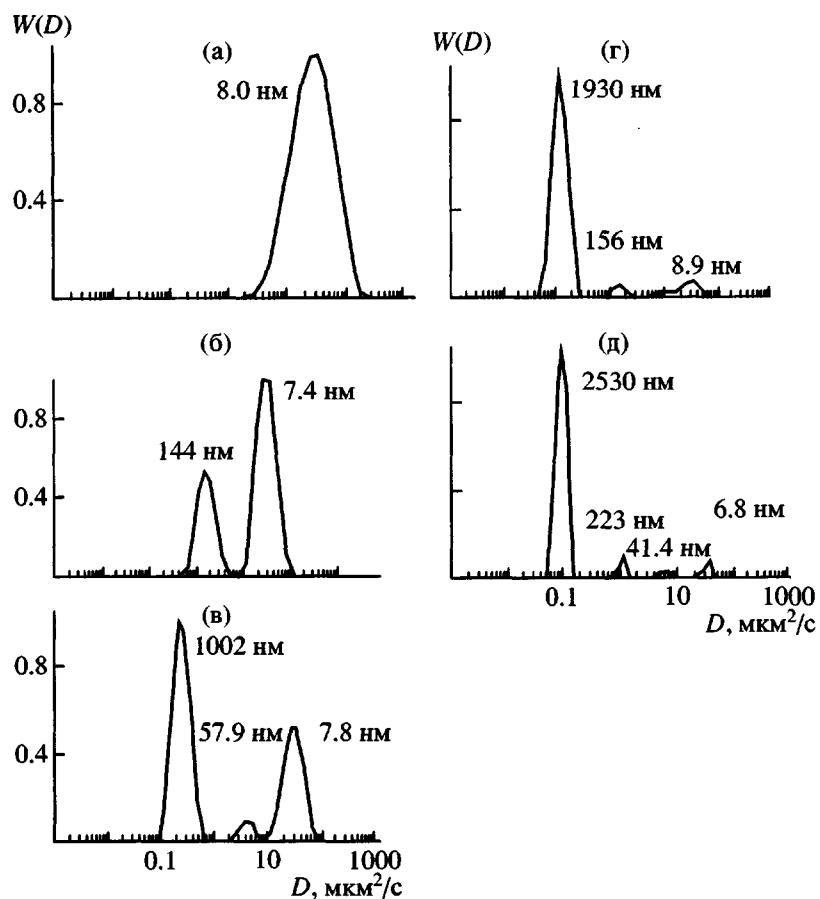
ДСР в соответствии с методикой [6, 7]. Измерение ДСР осуществляли с помощью спектрометра, включающего Al-Sp 81 гониометр и цифровой фотонный коррелятор-структуратор ALV-5000 в диапазоне углов 30°–150°. В качестве источника света использовали Не–Не-лазер (632.8 нм) мощностью 36 мВт.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рисунки 1 и 2 характеризуют изменение распределения коэффициента диффузии  $W(D)$  в водных растворах исходного ПВС (рис. 1) и его модифицированного аналога (рис. 2) в зависимости от концентрации раствора и длительности его нахождения при комнатной температуре. Для слабо концентрированных растворов ( $c = 5.0$  г/л) наблюдаются сходные процессы структурообразования в обоих образцах (рис. 1а–1в и 2а, 2б). В свежеприготовленных образцах (рис. 1а и 2а) проявляется одиничный пик, отвечающий гидродинамическому радиусу  $R_h$  изолированной макромолекулы полимера. Однако обращает на себя внимание тот факт, что  $R_h$  в растворе модифицированного ПВС существ-

енно меньше (8.0 нм по сравнению с 15.4 нм исходного ПВС). Подобное явление можно объяснить увеличением концентрации внутримолекулярных водородных связей в ПВС за счет удлинения и большей гибкости боковой модифицирующей группировки, что вызывает уплотнение макромолекулярного клубка и уменьшение его размера.

По мере роста длительности нахождения раствора при комнатной температуре в нем происходит агрегация макромолекул, о чем свидетельствует наличие второго пика на кривых распределения  $W(D)$  (рис. 1б, 1в и 2б). При этом размеры агрегатов из полимерных молекул (области с флюктуациями плотности [6]) в растворе исходного ПВС существенно выше, чем в растворе модифицированного (ср. рис. 1в и 2б). Появление более крупных агрегатов в растворах исходного ПВС можно объяснить предпочтительностью образования межмолекулярных водородных связей по сравнению с внутримолекулярными. В то же время в растворах модифицированного ПВС агрегация макромолекул происходит за счет образования межмолекулярных водородных мости-



**Рис. 2.** Распределение коэффициента диффузии для водного раствора модифицированного ПВС при концентрациях  $c = 5$  (а–б) и  $50$  г/л (в–д) в зависимости от длительности хранения раствора при комнатной температуре: а, в – свежие растворы; б–д – время хранения  $30$ ,  $5$  и  $26$  суток соответственно.

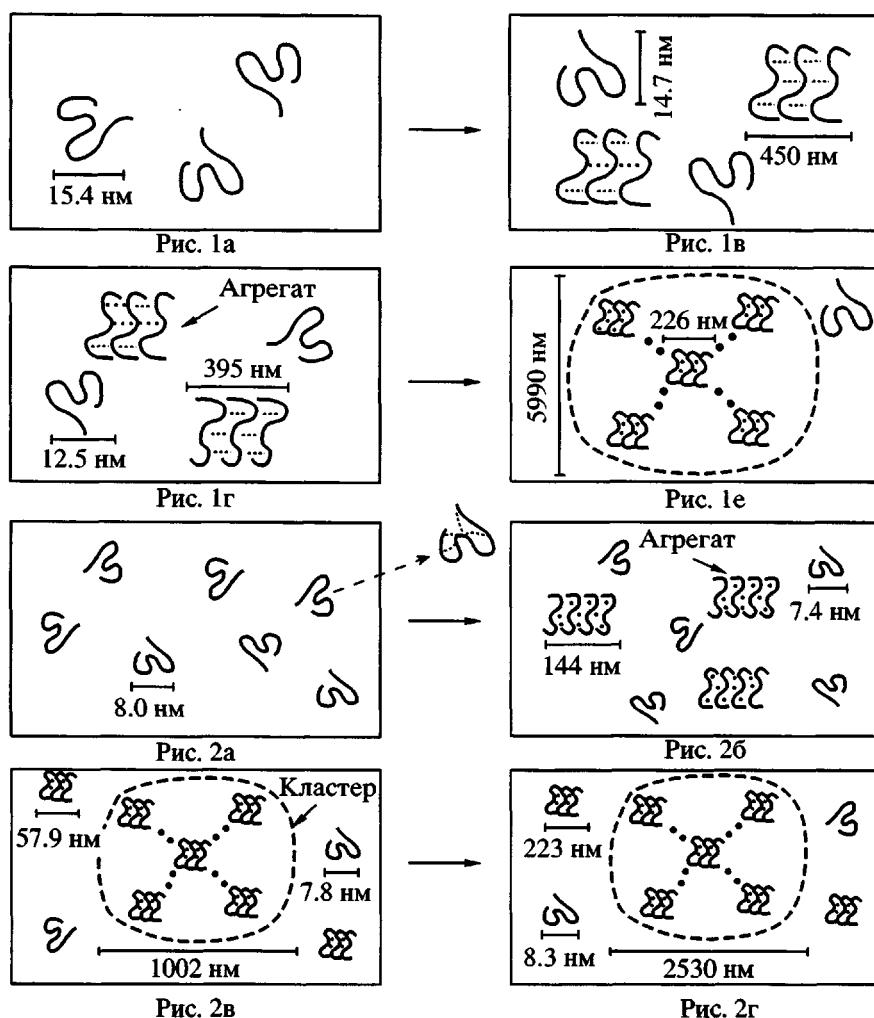
ков и вследствие внутримолекулярного связывания. Из более плотных макромолекулярных клубков формируются агрегаты меньшего размера.

Увеличение концентрации водного раствора полимера до  $50.0$  г/л приводит к возникновению на кривых  $W(D)$  третьего пика, который связан с дальнейшим развитием процесса структурообразования и возникновением больших кластеров из полимерных агрегатов [8], например “гель-областей” [6]. При этом в свежеприготовленном растворе исходного ПВС третий пик отсутствует и появляется только в ходе хранения (рис. 1д, 1е). В случае модифицированного ПВС третий пик наблюдается с самого начала приготовления раствора (рис. 2в), и далее в процессе хранения раствора возрастает по величине (рис. 2г, 2д). Кроме того, при длительном хранении на кривых  $W(D)$  модифицированного ПВС появляется еще небольшой четвертый пик (41.4 нм), природа которого пока не ясна (рис. 2д). Следует также отметить, что процесс кластерообразования в исход-

ном ПВС протекает быстрее и размер кластеров существенно выше, чем в модифицированном ПВС. Так, в растворах исходного ПВС в течение 8 суток размер кластера достигает  $6202$  нм (рис. 1д) и далее практически не изменяется, в то же время в растворах модифицированного ПВС рост кластеров не прекращается и через 26 суток (рис. 2в, 2г). Более крупные размеры кластеров в растворах ПВС объясняются существенными величинами  $R_h$  для индивидуальных макромолекул и большими размерами агрегатов из этих макромолекул, по сравнению с растворами модифицированного ПВС.

На основе полученных экспериментальных данных процессы структурообразования в водных растворах ПВС и его модифицированного аналога на стадиях, предшествующих гелеобразованию, можно представить схематически, как это изображено на рис. 3.

Таким образом, можно сделать заключение, что химическая модификация молекул ПВС ведет к существенному изменению характера их агрегации в водных растворах. В дальнейшем пред-



**Рис. 3.** Схематическое представление процессов структурообразования в водных растворах ПВС и его модифицированного аналога по данным метода ДСР, представленным на рис. 1 и 2.

ставляет интерес выяснение вопроса о влиянии типа модифицирующей группы (химическое строение и длина) и ее концентрации на характер структурообразования цепей в водных и других органических растворах ПВС.

В заключение выражаем благодарность М.Л. Кештову за любезно предоставленные образцы модифицированного ПВС.

Работа выполнена при финансовой поддержке службы DAAD (Германия) и гранта NATO (SfP 973925).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marstokk O., Roots J. // Polym. Bull. 1999. V. 42. P. 527.
2. Kwon Y.D., Kavesh S., Prevorsek D.C., Schellekens R., Bastiansen C.W.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 43. P. 2311.
3. Пахомов П.М. // Физикохимия полимеров. Тверь: Тверской гос. ун-т, 1996. Вып. 2. С. 4.
4. De Gennes P.G. Scaling Concept in Polymer Physics. Ithaca; London: Cornell Univ. Press, 1979.
5. Burchard W. // Macromol. Symp. 1996. V. 101. P. 103.
6. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Nierling W., Nordmeier E., Lechner M.D. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1035.
7. Nierling W., Nordmeier E. // Polym. J. 1997. V. 29. № 10. P. 795.
8. Duval M. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 7862.

**Structurization in Aqueous Solutions of Modified Poly(vinyl alcohol)**

**P. M. Pakhomov\*, S. D. Khizhnyak\*, E. Nordmeier\*\*,  
W. Nierling\*\*, 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**—The dynamic light scattering from the aqueous solutions of initial and modified poly(vinyl alcohol) with 5% carboxyl groups was studied depending on the concentration and the duration of aging at room temperature. A difference in the character of aggregation of macromolecules in these solutions and in the sizes of the clusters formed were determined. The aggregation process in the solutions of initial poly(vinyl alcohol) proceeds more rapidly and the sizes of macromolecular aggregates and clusters are substantially larger compared to the solutions of modified poly(vinyl alcohol).