

УДК 541.64:532.73:539.2

## СТРУКТУРА РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛИЗУЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА РАСТВОРЕНИЯ<sup>1</sup>

© 2003 г. В. И. Кленин, И. В. Федусенко, Ю. И. Клохтина

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410026 Саратов, Астраханская ул., 83

Поступила в редакцию 25.11.2002 г.  
Принята в печать 20.08.2003 г.

Сформулирована проблема структуры растворов кристаллизующихся полимеров. Вследствие различия морфологических форм кристаллитов в конденсированном полимере в визуально прозрачном растворе кристаллизующегося полимера в широком диапазоне температур и концентраций присутствуют надмолекулярные частицы, представляющие собой фрагменты наиболее совершенных кристаллитов. Ансамбль надмолекулярных частиц влияет на физико-химические, технологические и эксплуатационно-потребительские свойства растворов. Параметры нативной структуры надмолекулярных частиц (средние размеры, концентрация и т.д.) могут быть определены методом спектра мутности в широкой области температур и концентраций полимера вплоть до конденсированного состояния. На примере системы поливиниловый спирт–вода показано влияние условий приготовления раствора на средние размеры надмолекулярных частиц в диапазоне концентраций полимера 2–10 мас. %. Проведено формирование надмолекулярных частиц второго уровня в интервале 20–80°C при концентрациях раствора 2–10 мас. %. По данным о кинетике формирования надмолекулярных частиц второго уровня построена кривая ликвидуса.

Полное растворение кристаллизующегося полимера происходит в условиях, отвечающих конфигуративной точке на диаграмме состояния вне бинодальной кривой для бинарных систем (вне области фазового разделения аморфного типа на квазибинарном сечении полинарной системы) и выше кривой ликвидуса.

Учитывая особенности кристаллизации макромолекул, можно полагать, что в образце конденсированного полимера существуют кристаллиты различных морфологических форм с характерными кривыми ликвидуса. Кривая ликвидуса, отвечающая самым совершенным кристаллитам, доля которых очень мала (~0.1 мас. %), значительно сдвинута влево, т.е. в область малых концентраций полимера и высоких температур.

О завершении процесса растворения полимера часто судят по достижению визуальной прозрач-

ности и однородности системы полимер–растворитель. Однако в визуально прозрачных растворах кристаллизующихся полимеров в широком диапазоне температур и концентраций присутствуют так называемые надмолекулярные частицы, которые представляют собой фрагменты наиболее совершенных кристаллитов конденсированного полимера [1]. Параметры этих частиц (средний размер, числовая и массово-объемная концентрации и другие) определяются методом спектра мутности на колориметре обычного типа.

Надмолекулярные частицы в растворах кристаллизующихся полимеров, несмотря на их очень малое содержание, могут существенно влиять на физико-химические, технологические и эксплуатационно-потребительские свойства растворов. Присутствие надмолекулярных частиц часто приводит к непреодолимым трудностям при исследовании раствора такими методами, как молекулярное рассеяние света, динамическое двойное лучепреломление и другие, чувствительные к частицам методы. Вследствие малой концентрации и компактной формы надмолекуляр-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации (грант Е00-5.0-189).

E-mail: KleninVJ@info.sgu.ru (Кленин Виталий Иосифович).

ные частицы, как правило, не влияют на вязкость разбавленных растворов.

К примеру, существование надмолекулярных частиц совершенно недопустимо в растворах, применяемых в качестве плазмозамещающих и в других лечебных растворах. С другой стороны, имеются данные об увеличении способности растворов полимеров снижать гидродинамическое сопротивление в турбулентном режиме при наличии в них надмолекулярных частиц [2].

Имеется громадное число статей, в которых исследователи сообщают об ассоциатах (агрегатах, кластерах и других надмолекулярных структурах) в растворах полимеров. Главным образом эти наблюдения касаются именно кристаллизующихся полимеров, растворы которых изучают методом рассеяния света с целью определения ММ полимера и термодинамических параметров раствора. В качестве примера можно привести недавние работы [3, 4]. Об агрегации судят по искривлению диаграмм Зимма и завышенному значению ММ.

Мы обращаем особое внимание на то, что практически во всех таких экспериментах растворы подвергали центрифугированию и фильтрации с целью их освобождения от посторонних частиц загрязнений (пыли). На самом же деле эти процедуры освобождают раствор от крупной фракции надмолекулярных частиц, причем неизвестно, от какой именно.

Если же переместить конфигуративную точку системы за пределы ликвидуса (разбавлением раствора или повышением температуры), то надмолекулярные частицы (агрегаты, ассоциаты, кластеры и т.д.) растворяются (расплавляются), и раствор становится молекулярно-дисперсным [1, 5, 6].

Положение ликвидуса для конкретной системы определяется методом спектра мутности по данным о кинетике формирования надмолекулярных частиц. Примеры такого определения можно найти в работах [1] (система ПВС–вода), [1, 7] (система ПЭО–вода) и [8] (система полиамидоимид с аспарагинимиидными звенями–ДМФА).

Большое преимущество метода спектра мутности заключается в возможности изучать именно нативную структуру надмолекулярных частиц

(без предварительного центрифугирования и(или) фильтрации) во всем концентрационном диапазоне вплоть до конденсированного состояния полимера и в широком температурном интервале. В случае недостаточной чувствительности колориметра в области разбавленных растворов для этой же цели можно воспользоваться методом спектра рассеяния также на широко распространенном нефелометре НФМ [9].

Если же полученный разбавлением (изотермическим перемещением конфигуративной точки влево через ликвидус) молекулярно-дисперсный раствор снова концентрировать (изотермически переместить конфигуративную точку под ликвидус), то в системе формируются надмолекулярные частицы той же морфологии, какие были до разбавления (см. работы [1, 10] для системы ПЭО–вода).

Если надмолекулярные частицы удалить из раствора центрифугированием или фильтрацией, то в молекулярно-дисперсном растворе через некоторый интервал времени (индукционный период) снова будут формироваться надмолекулярные частицы [1, 11].

Надмолекулярные частицы, присутствующие в растворе сразу после визуального растворения полимера, мы называем надмолекулярными частицами первого уровня [1]. Как правило, размеры частиц первого уровня имеют характерную (убывающую) зависимость от концентрации полимера [6] (ПВС–вода), [8] (полиамидоимид–ДМФА), [10] (ПЭО–вода). Это объясняется приближением конфигуративной точки к ликвидусу при уменьшении концентрации полимера.

Надмолекулярные частицы первого уровня представляют собой фрагменты наиболее совершенных кристаллитов конденсированного полимера, которые в свою очередь играют роль физических узлов (“скрепок”) в конденсированном полимере, препятствующих растворению полимера даже в термодинамически хороших растворителях. Именно поэтому такие полимеры, как ПВС и ПЭО, растворяются в воде только при повышенной температуре (80–90°C), хотя термодинамическое качество воды как растворителя для обоих полимеров ухудшается с увеличением температуры (для ПВС до 80°C, потом снова улучшается [1,

14]). Растворение основной массы полимера (визуальное растворение) в условиях худшего термодинамического качества растворителя происходит из-за плавления большей части кристаллитов при повышенной температуре.

Важным и характерным свойством структурно-сложных растворов кристаллизующихся полимеров является формирование в широком диапазоне концентраций и температур раствора надмолекулярных частиц второго уровня организации. Этот процесс имеет все специфические черты кристаллизации, в котором надмолекулярные частицы первого уровня играют роль ядер (зародышей) кристаллизации.

Особо показательным является формирование частиц второго уровня в тех же условиях, в каких произошло растворение основной массы полимера (явление отжига). Кстати сказать, такое явление отжига имеет критериальное значение для отнесения фазового состояния надмолекулярных частиц к кристаллическому типу [1].

Процесс кристаллизации и плавления как для низкомолекулярных, так и для высокомолекулярных соединений весьма чувствителен к малейшим возмущающим систему воздействиям, часто трудно контролируемым. Достаточно легкого взбалтывающего движения колбы для изменения в той или иной степени морфологии ансамбля кристаллических частиц или их зародышей. Поэтому следует ожидать сильную зависимость параметров надмолекулярных частиц (даже для частиц первичного уровня) от условий растворения полимера, предварительной обработки исходного полимера, времени и условий хранения полимера и т.д. С учетом сказанного систематическое изучение указанных зависимостей представляется весьма актуальной задачей [12].

В настоящей статье приведены результаты исследования надмолекулярных частиц первого уровня в зависимости от условий растворения полимера. Изучено также формирование частиц второго уровня с последующим построением кривой ликвидуса.

Для исследования выбрана система ПВС–вода, так как в этой системе отсутствует область аморфного разделения и какие-либо эффекты

присутствия и последующего формирования надмолекулярных частиц связаны только с процессом кристаллизации.

Подробный фазовый анализ системы ПВС–вода был проведен ранее [1, 13, 14] с привлечением и обсуждением противоречивых литературных данных, имевшихся в то время. Интерес к этой системе не только не угас, но активно поддерживается новыми исследованиями и применениями [15–22]. На сегодняшний день не получены принципиально новые результаты, которые нельзя было бы объяснить фазовым состоянием системы, согласно работам [1, 13, 14].

С другой стороны, в ряде работ некорректно интерпретируются результаты экспериментов, что приводит к принципиально другой картине фазового состояния системы ПВС–вода. Так, не имеет смысла объяснять агрегацию спинодальным разделением [15, 16], поскольку здесь нет области аморфного разделения, а кристаллизация не проходит по механизму спинодального разделения (подробнее об этом см. в работе [1]). Кроме того, как можно говорить о спинодальном разделении при существовании индукционного периода формирования частиц новой фазы [16]? Так называемая спинодальная кривая [15, 16] не достигает максимума даже при концентрации полимера в 30 мас. %, что указывало бы на соизмеримость ММ компонентов в растворе. Между тем степень полимеризации полимера  $Z = 500$  [15] и 2000 [16]. Гели в системе ПВС–N-метилпирролидон прозрачны [18] не потому, что они гомогенны, а из-за малой разницы в показателях преломления полимера и растворителя.

Авторы работ [19–21] вообще решили начать исследование этой системы, так сказать, с чистого листа и обнаружили агрегацию, что было известно в середине прошлого столетия. Термодинамика в этих работах заменена туманными рассуждениями о “гелевых островках”. Возрастание размеров макромолекул ПВС в водном растворе с повышением температуры [19, 20] – это явный артефакт, так как ухудшение термодинамического качества воды в диапазоне 20–80°C надежно установлено разными методами и авторами [1], и прежде всего прямыми измерениями второго виртуального коэффициента  $A_2$  водных растворов

ПВС в температурном интервале 20–130°C [1, 14]. Экстремальный (с минимумом) характер зависимости  $A_2 = A_2(T)$  указывает на то, что система ПВС–вода является вырожденной системой с замкнутой областью аморфного разделения, т.е. не имеет области аморфного разделения. На самом деле “быстрая мода” в динамическом рассеянии света водными растворами ПВС [19–21] относится не к макромолекулам, а к корреляционной длине  $\xi$  [22].

Возрастание  $\xi$  с температурой как раз и свидетельствует об ухудшении термодинамического качества воды как растворителя при повышении температуры. Систематические исследования системы ПВС–вода в диапазоне концентраций полимера 1–7 мас. % и температур 3–55°C методом динамического рассеяния света проведены в работе [22]. “Медленная мода” [19–22] обязана присутствию в растворе надмолекулярных частиц, о которых идет речь в данной статье. Практическая неподвижность надмолекулярных частиц в геле отражается в отсутствии “медленной моды” [22].

Объектом нашего исследования служил образец ПВС марки ВН-1 (производства Акционерного общества открытого типа Невинномысский “Азот”) с  $M_\eta = 10^5$ , содержание ацетильных групп 0.3%. Средневязкостную молекулярную массу находили по формуле  $[\eta]_{30} = 4.28 \times 10^{-4} M_\eta^{0.64}$  [23].

Параметры надмолекулярных частиц в водных растворах ПВС (средний размер, числовую и массово-объемную концентрацию) определяли методом спектра мутности [1, 5, 24] на колориметре КФК-2М.

Первую серию экспериментов по приготовлению визуально прозрачных растворов ПВС с концентрацией 1–10 мас. % и измерению параметров надмолекулярных частиц первого уровня проводили в следующих условиях. Перед растворением полимер набухал в воде при комнатной температуре (~20°C) в течение 7 суток. Затем колбы со смесью ПВС–вода помещали в водянную баню при  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  и периодически встряхивали, перемешивая содержимое до получения визуально прозрачного однородного раствора. Как правило, эта процедура занимала 5–6 ч в зависимости от концентрации полимера. На рис. 1 представлены результаты, полученные для пяти независимо приготовленных растворов. Массово-объемная кон-

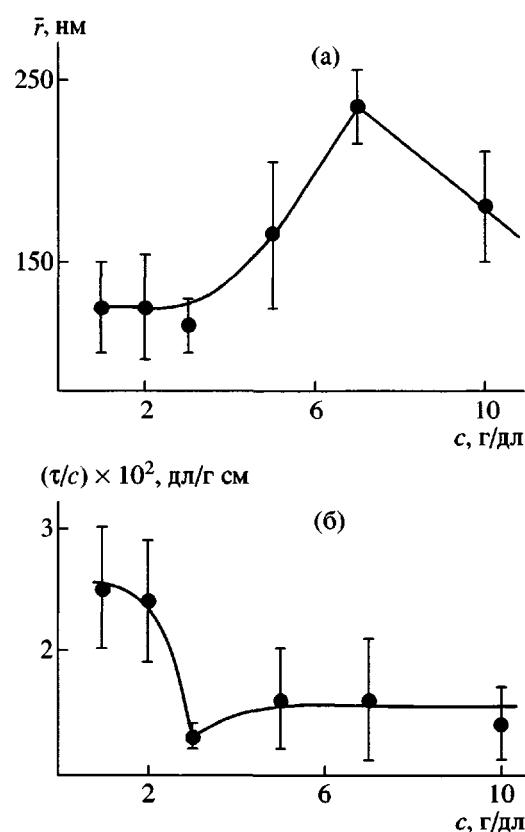
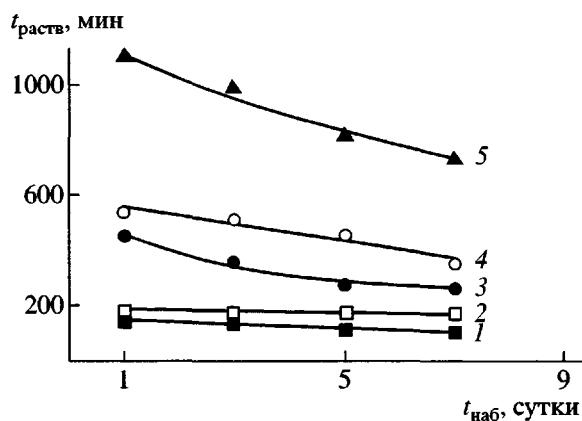


Рис. 1. Концентрационная зависимость среднего размера надмолекулярных частиц первого уровня (а) и приведенной мутности при  $\lambda = 465$  нм (б) для водных растворов ПВС, приготовленных при периодическом встряхивании при  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  после предварительного набухания полимера при 20°C в течение 7 суток.

центрация надмолекулярных частиц составляла порядка  $10^{-2}$ – $10^{-3}$ % от концентрации полимера. Концентрационная зависимость среднего размера частиц  $\bar{r}$  имеет вид, характерный для данного полимера, растворителя и способа растворения. Максимум размера при средних концентрациях объясняется преимущественным растворением сравнительно мелких частиц, в силу чего средний размер частиц увеличивается. При меньших концентрациях полимера происходит дезагрегация фрагментов кристаллитов во всем диапазоне размеров и средний размер надмолекулярных частиц уменьшается до минимального значения.

Для структурно-однородных частиц (например, латексов) приведенная мутность  $t/c$  не зависит от концентрации. Вид концентрационной зависимости  $t/c$  для надмолекулярных частиц (рис. 1) свидетельствует о более плотной структуре (о большем относительном показателе пре-



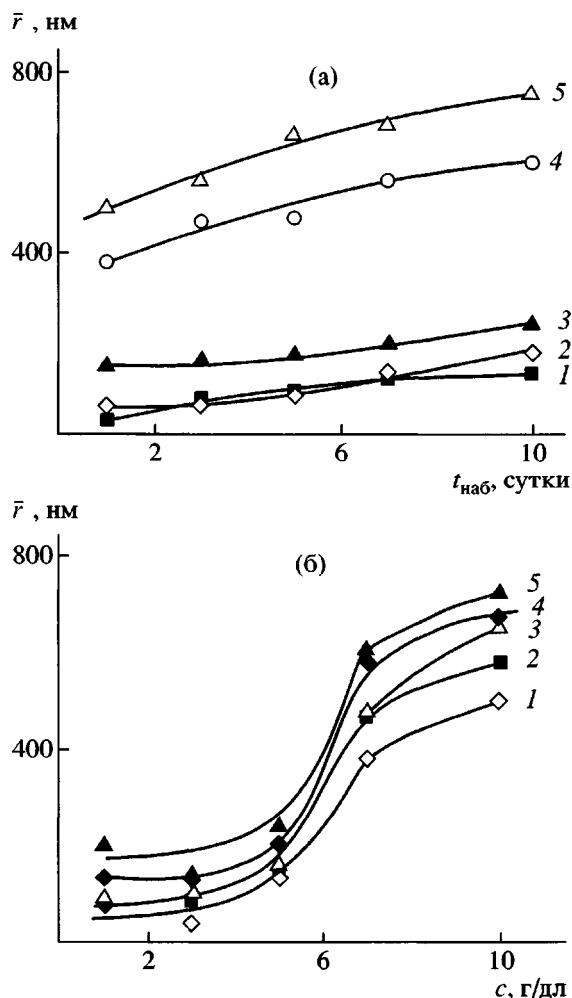
**Рис. 2.** Зависимость времени визуального растворения ПВС при  $95 \pm 3^\circ\text{C}$  от времени предварительного набухания полимера при  $23-25^\circ\text{C}$  для растворов ПВС концентрации 1 (1), 3 (2), 5 (3), 7 (4) и 10 мас. % (5).

ломления) частиц, образующихся при большем разбавлении, что представляется вполне естественным.

Проведенное после набухания в течение 7 суток перемешивание смеси ПВС–вода магнитной мешалкой (вместо периодического встряхивания и покачивания колб) привело к тем же результатам (рис. 1), только с меньшим разбросом значений размеров.

В третьей серии экспериментов растворение полимера проводили при температуре водяной бани  $95 \pm 3^\circ\text{C}$  и периодическом встряхивании колб; предварительно полимер набухал в течение 1–10 суток при  $23-25^\circ\text{C}$ . При этом в диапазоне концентраций раствора 1–10 мас. % фиксировали время визуального растворения (рис. 2) и средний размер надмолекулярных частиц первого уровня – после визуального растворения (рис. 3). Сокращение времени визуального растворения при увеличении времени предварительного набухания объясняется более эффективным внедрением молекул растворителя в аморфные области конденсированного полимера. Между тем в процессе предварительного набухания происходит кристаллизация полимера, что отражается в увеличении средних размеров надмолекулярных частиц первого уровня во всей изученной области концентраций полимера.

В четвертой серии экспериментов растворение полимера проводили при температуре бани  $85 \pm 5^\circ\text{C}$  и перемешивании смеси полимера с во-



**Рис. 3.** Зависимость среднего размера надмолекулярных частиц первого уровня от времени предварительного набухания полимера для водных растворов ПВС разных концентраций (а) и от концентрации полимера при различном времени предварительного набухания (б). а:  $c = 1$  (1), 3 (2), 5 (3), 7 (4) и 10 мас. % (5); б:  $t_{\text{наб}} = 1$  (1), 3 (2), 5 (3), 7 (4) и 10 суток (5).

дой магнитной мешалкой после набухания полимера при  $T \sim 20^\circ\text{C}$  в течение 1 суток. Такой способ растворения ПВС в воде приводит к более или менее одинаковым размерам надмолекулярных частиц в диапазоне концентраций полимера 3–10 мас. % (рис. 4). Ход кривой на рис. 4б указывает на увеличение плотности частиц по мере уменьшения концентрации полимера в растворе.

Уже из приведенных данных понятно, какое большое значение имеют подробное описание способа растворения кристаллизующегося полимера и характеристика надмолекулярной составляющей структуры раствора в нативном состоянии.

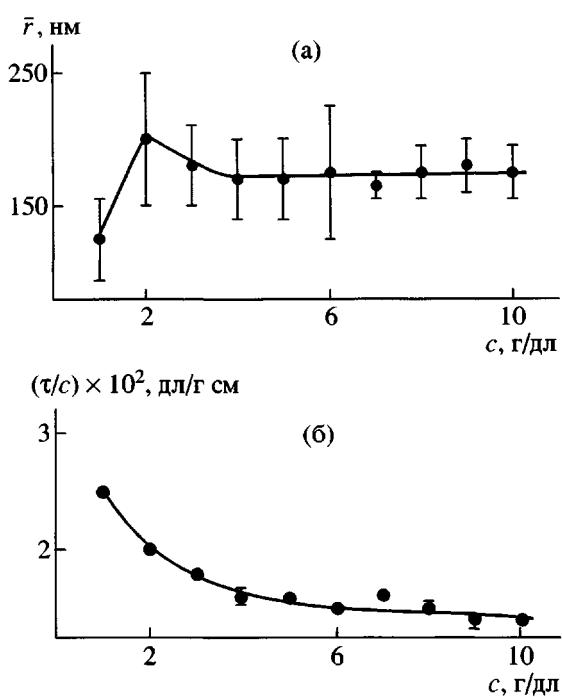


Рис. 4. Концентрационная зависимость среднего размера надмолекулярных частиц первого уровня (а) и приведенной мутности при  $\lambda = 465$  нм (б) для водных растворов ПВС, приготовленных при перемешивании магнитной мешалкой при  $85 \pm 5^\circ\text{C}$  после предварительного набухания полимера при  $20^\circ\text{C}$  в течение 1 суток.

нии (без центрифугирования и фильтрации). Такую характеристику обеспечивает метод спектра мутности.

Для растворов с начальным уровнем надмолекулярных частиц, представленным на рис. 1, проведено формирование надмолекулярных частиц второго уровня в температурном диапазоне 20–60°C. Для примера на рис. 5 и 6 приведены результаты измерения мутности системы и среднего размера надмолекулярных частиц в процессе формирования надмолекулярного порядка при 30°C. Кинетика изменения размеров надмолекулярных частиц имеет три стадии, типичные для процесса кристаллизации: индукционный период, основной рост частиц и вторичный рост (медленная посткристаллизация).

Такой же характер кинетики формирования частиц фиксировали и авторы [16]. Проигнорировав первую и третью стадии, середину процесса они приписали спинодальному разделению. Кстати, экспоненциальный рост частиц новой фазы характерен не только для спинодального разделе-

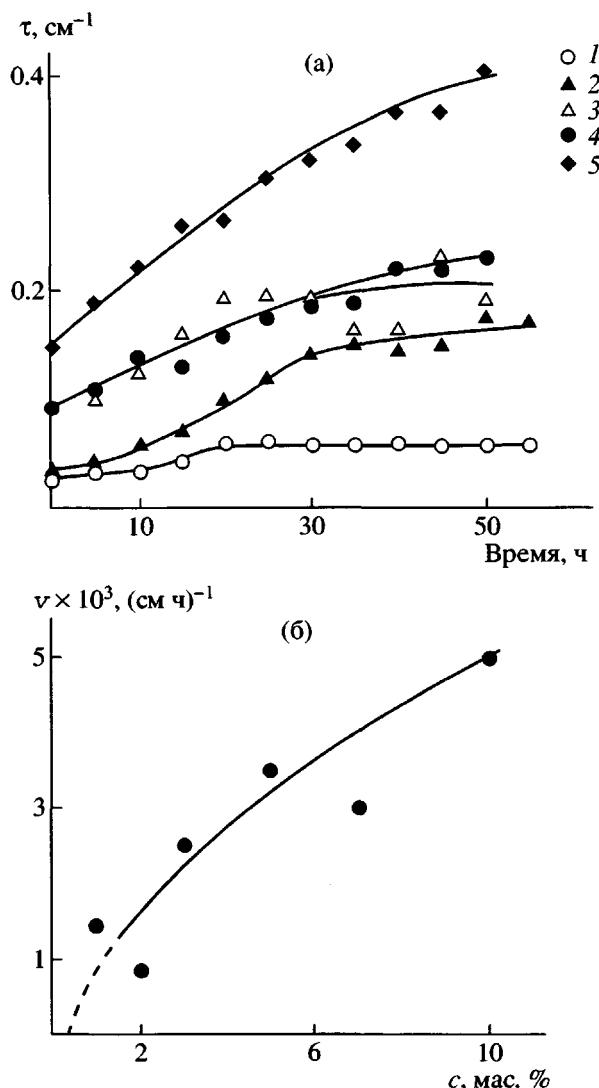


Рис. 5. Кривые изменения мутности при  $\lambda = 465$  нм в процессе формирования второго уровня надмолекулярного порядка в водных растворах ПВС (а) и концентрационная зависимость скорости увеличения мутности (б).  $T = 30^\circ\text{C}$ ; концентрация полимера 1 (1), 3 (2), 5 (3), 7 (4) и 10 мас. % (5).

ния, но и для механизма зародышеобразования и диффузионно контролируемого роста, так что в данном случае экспоненциальный характер роста интенсивности рассеянного света не имеет критериального значения.

В самом общем случае скорость кристаллизации является экстремальной (с максимумом) функцией температуры  $v(T)$  [1]. При  $c = \text{const}$  правая ветвь  $v(T)$  отсекает на оси абсцисс  $v(T) \rightarrow 0$  температуру ликвидуса  $T_l$  при данной концентрации  $c$ . Левая ветвь  $v(T)$  отсекает на оси

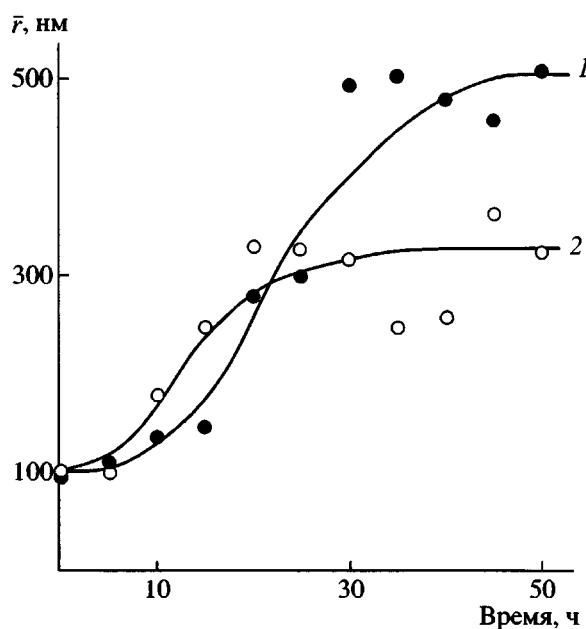


Рис. 6. Кривые изменения среднего размера частиц в процессе формирования второго уровня надмолекулярного порядка в водных растворах ПВС.  $T = 30^\circ\text{C}$ ; концентрация полимера 3 (1) и 5 мас. % (2).

абсцисс  $v(T) \rightarrow 0$  температуру стеклования  $T_c$ . Определяя таким образом  $T_c$  при разных концентрациях, можно построить кривую ликвидуса [1]. Концентрационная зависимость  $v(c)$  при  $T = \text{const}$  не имеет такого универсального значения, однако часто тоже имеет экстремальный (с максимумом) характер, причем на этот раз левая ветвь  $v(c)$  отсекает на оси абсцисс  $v(c) \rightarrow 0$  концентрацию ликвидуса при данной температуре. Проведя такие эксперименты в некотором температурном диапазоне, можно получить кривую ликвидуса.

Скорость формирования надмолекулярных частиц второго уровня мы характеризовали по наклону кинетических кривых на рис. 5а во второй стадии процесса. В данном интервале концентраций наблюдаем только левую ветвь  $v(c)$  (рис. 5б). Экстраполяция  $v(c) \rightarrow 0$  дает концентрацию ликвидуса при  $T = 30^\circ\text{C}$ .

Для примера на рис. 7 представлена температурная зависимость  $v(T)$  для ряда концентраций. По данным температурной  $v(T)$  и концентрационной  $v(c)$  зависимостей скорости формирования частиц второго уровня построена диаграмма состояния системы (рис. 8). Эта диаграмма отражает

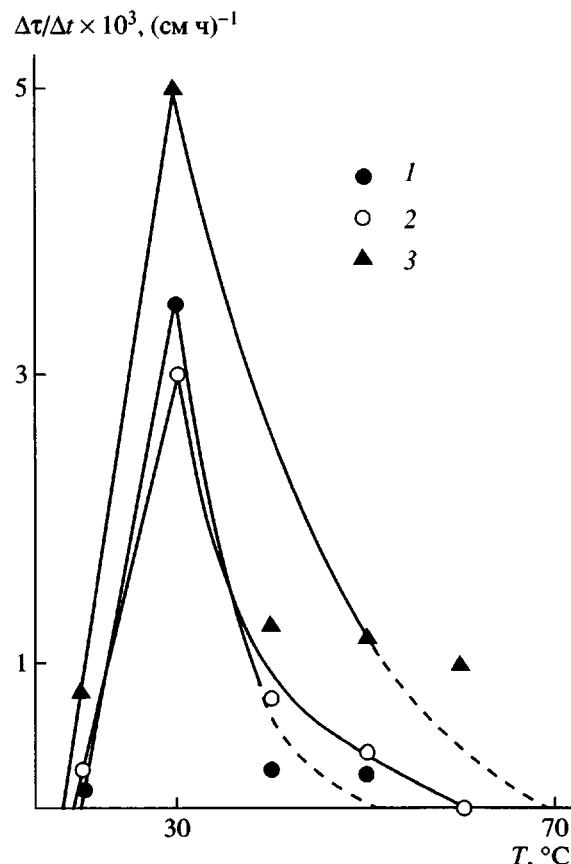


Рис. 7. Температурная зависимость скорости формирования второго уровня надмолекулярного порядка в водных растворах ПВС. Концентрация полимера 5 (1), 7 (2) и 10 мас. % (3).

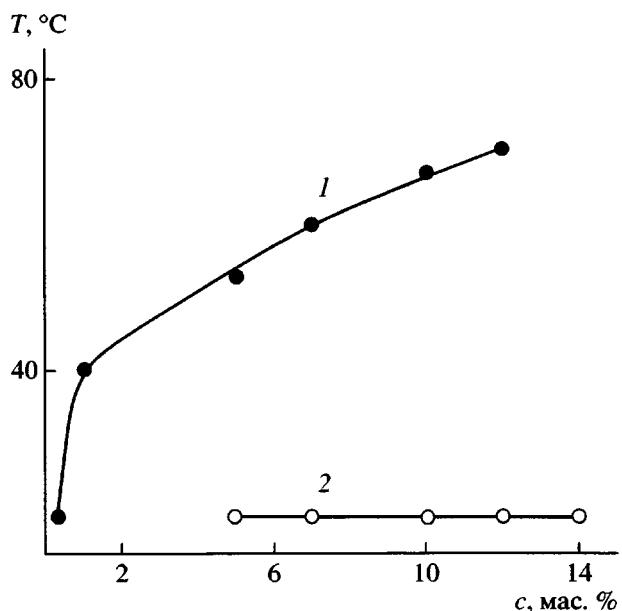


Рис. 8. Ликвидус (1) и температура стеклования (2) по данным о скорости формирования надмолекулярных частиц второго уровня.

ет основные свойства системы и дает ключ к их регулированию.

Необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство: разброс экспериментальных точек на рисунках отражает не нерадивость оператора, а сущность процессов фазовых превращений в системе. Еще раз подчеркнем чрезвычайно большую чувствительность ансамбля надмолекулярных частиц к любым, не всегда контролируемым возмущениям системы. Наш опыт показывает, что достаточно 2–3 раза перелить раствор из одной колбы в другую, как это уже отражается на параметрах надмолекулярных частиц.

Кроме того, изучение фазового состояния системы ПВС–вода носит все еще сугубо принципиальный характер, учитывая существующий до настоящего времени разброс мнений и оценок.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепочечными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1995.
2. Шаховская Л.И., Лемешева Т.А., Кряжев Ю.Г. // Инж.-физ. журн. 1978. Т. 34. № 1. С. 79.
3. Павлова С.-С.А., Дубровина Л.В., Брагина Т.П. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 12. С. 2065.
4. Сигаева Н.Н., Володина В.П., Кулиш Е.И., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 5. С. 828.
5. Кленина О.В., Кленин В.И., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 6. С. 1277.
6. Кленин В.И., Узун Н.В., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 8. С. 601.
7. Кленин В.И., Колниболотчук Н.К., Солонина Н.А., Иванюта Ю.Ф., Панина Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 636.
8. Блинас Ю.-Ю.К., Кленин В.И., Шереметева Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 28. № 5. С. 1020.
9. Кленин В.И., Хлебцов Н.Г., Северинов А.В., Лебедева Л.Г. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 2136.
10. Кленин В.И., Колниболотчук Н.К., Солонина Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2076.
11. Кленина О.В., Кленин В.И., Полубаринова Л.И., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2192.
12. Klenin V.J., Fedusenko I.V., Klochtna Yu.I. // 4 Int. Symp. Molecular Order and Mobility in Polymer Systems. St. Petersburg, 2002. O-016.
13. Кленин В.И., Кленина О.В., Колчанов В.А., Шварцбурд Б.И., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2351.
14. Klenin V.J., Klenina O.V., Shwartsburg B.I., Frenkel S.Ya. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1974. № 44. P. 131.
15. Komatsu M., Inoue T., Miyasaka K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1986. V. 24. P. 303.
16. Hara C., Matsuo M. // Polymer. 1995. V. 36. № 3. P. 603.
17. Lewandowska K., Staszewska D.U., Bohdanesky M. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. P. 25.
18. Hong P.-D., Chon C.-M., He C.-H. // Polymer. 2001. V. 42. P. 6105.
19. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Nierling W., Nordmeier E., Lechner M.D. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1035.
20. Хижняк С.Д., Nierling W., Spranzel F., Lechner M.D., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2000. Вып. 6. С. 24.
21. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Nordmeier E., Nierling W., Lechner M.D. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 6. С. 1059.
22. Fang L., Brown W., // Macromolecules. 1990. V. 23. № 13. P. 3284.
23. Matsumoto M., Ohyanagi Y. // Chem. High Polym. Jpn. 1960. V. 17. P. 17.
24. Кленин В.И., Щёголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1977.

## Structure of Crystallizable Polymers in Solutions: Effect of Dissolution Technique

V. I. Klenin, I. V. Fedusenko, and Yu. I. Klokhina

*Chernyshevskii Saratov State Technical University,  
Astrakhanskaya ul. 83, Saratov, 410026 Russia*

**Abstract**—The problem concerning the structure of crystallizable polymers in solutions is formulated. Because of different morphologies of crystallites in the condensed polymer, fragments of the most perfect crystallites occur in a visually transparent solution of a crystallizable polymer within wide temperature and concentration ranges. The ensemble of supramolecular particles affects the physicochemical, technological, and service behavior of solutions. The native structure parameters of supramolecular particles (the mean size, concentration, etc.) can be determined by measuring the turbidity spectrum over a wide range of temperatures and concentrations of the polymer up to its condensed state. As exemplified by a poly(vinyl alcohol)–water system, the conditions of solution preparation influence the mean size of supramolecular particles at polymer concentrations ranging from 2 to 10 wt %. Second-level supramolecular particles form in the range from 20 to 80°C at a solution concentration of 2–10 wt %. The liquidus curve is constructed on the basis of the kinetic data on the formation of supramolecular particles of the second level.