

УДК 541.64:539.2:532.73

СТРУКТУРА РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛИЗУЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ. ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРА¹

© 2004 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 01.12.2003 г.

Принята в печать 27.04.2004 г.

В визуально прозрачном водном растворе ПВС в широком диапазоне температур и концентраций имеются надмолекулярные образования, представляющие собой фрагменты кристаллитов конденсированного полимера и влияющие на физико-химические и эксплуатационные свойства растворов. Изучен характер влияния предварительной термической обработки полимера при 80–110°C на первичный уровень и кинетику формирования вторичного уровня надмолекулярного порядка в водных растворах в диапазоне концентраций 1–10 мас. %. Время “визуального” растворения термически обработанного полимера сокращается в 2 раза. Показано, что мягкая термическая обработка полимера приводит к уменьшению размеров частиц первичного уровня и влияет на скорость формирования вторичного уровня надмолекулярного порядка.

В работах [1–3] обсуждена проблема структуры растворов кристаллизующихся полимеров. Основная идея развиваемого подхода заключена в том, что в визуально прозрачных однородных растворах кристаллизующихся полимеров в широком интервале температур и концентраций существует ансамбль надмолекулярных частиц, которые являются фрагментами наиболее совершенных кристаллитов полимера в конденсированном состоянии.

В таких растворах при их хранении формируется вторичный уровень надмолекулярной организации. Скорость формирования проходит через максимум в зависимости от температуры и концентрации раствора. Экстраполяция этих зависимостей к нулевому значению скорости формирования надмолекулярной структуры определяет кривые ликвидуса и стеклования, которые служат основой для регулирования свойств таких растворов. В частности, температурно-концентрационная область левее ликвидуса отвечает истинно молекулярному состоянию раствора в отсутствие надмолекулярных образований. Это об-

стоятельство особенно важно для определения молекулярных параметров полимера методами, чувствительными к присутствию в системе надмолекулярных частиц: рассеяния света, динамического двойного лучепреломления и т.д. [2].

Из такой постановки проблемы следует очень большая чувствительность начального уровня надмолекулярной организации к условиям приготовления раствора, хранения, предварительной обработки полимера и готового раствора, что в свою очередь оказывается на характере формирования вторичного уровня надмолекулярной организации.

В работе [3] представлены данные о зависимости параметров надмолекулярных частиц первичного уровня и характера формирования вторичного уровня надмолекулярного порядка от условий приготовления водных растворов ПВС.

В настоящей статье приведены результаты исследования зависимости параметров первичного и вторичного уровней надмолекулярной организации в водных растворах ПВС от времени и температуры предварительной мягкой термической обработки воздушно-сухого образца полимера.

Объектом исследования служил ПВС марки ВН-1 производства Акционерного общества открытого типа Невинномысский “Азот” с $M_{\eta} = 10^5$ и концентрацией ацетильных групп 0.3%; средне-

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

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

вязкостную ММ рассчитывали по формуле $[\eta]_{30} = 4.28 \times 10^{-4} M_n^{0.64}$ [4].

Термическую обработку полимера проводили при температурах 70–110°C в течение 5–120 мин. Затем готовили водные растворы ПВС с концентрацией 1–10 мас. %. Для этого навеску полимера заливали расчетным количеством дистиллированной воды и при 20–22°C оставляли для набухания в течение 1 суток. Далее полимер растворяли на водяной бане при $80 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1–3 ч (в зависимости от концентрации раствора) при постоянном перемешивании магнитной мешалкой до “визуального” растворения полимера, время которого фиксировали. После приготовления растворов измеряли первичный уровень и кинетику формирования вторичного уровня надмолекулярного порядка в водных растворах ПВС при $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Параметры надмолекулярных частиц в водных растворах ПВС (средний размер, численную и массово-объемную концентрацию) определяли методом спектра мутности [2, 5, 6] на приборе КФК-2М в диапазоне длины волн 400–540 нм.

Температурный диапазон термической обработки полимера выбирали в соответствии с основными физическими переходами в полимере, температуру которых находили методом термомеханического анализа. Контроль за ММ полимера после термообработки проводили вискозиметрически.

На рис. 1 представлена зависимость средних размеров надмолекулярных частиц первичного уровня надмолекулярной организации в водных растворах ПВС разных концентраций, приготовленных после предварительной термической обработки полимера при 80–110°C. Термическое воздействие на полимер уже при 80°C в течение 5 мин приводит к значительному уменьшению среднего размера надмолекулярных частиц. Следует отметить, что размер надмолекулярных час-

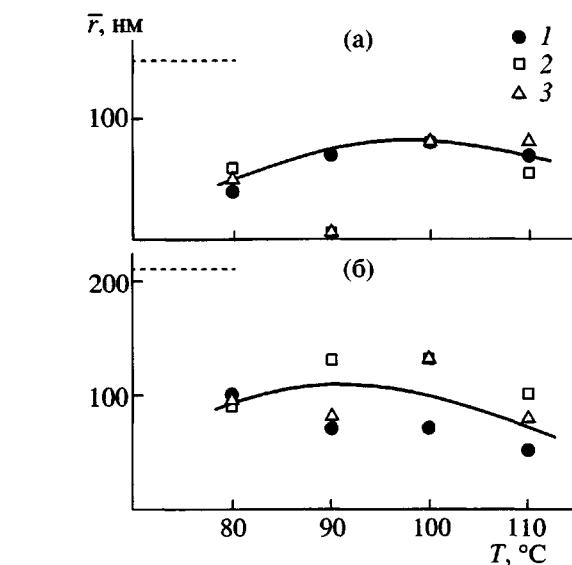


Рис. 1. Зависимость средних размеров надмолекулярных частиц первичного уровня в водных растворах ПВС концентрации 3 (а) и 7 мас. % (б), приготовленных после предварительной термической обработки полимера при 80–110°C и продолжительности термообработки 5 (1), 30 (2) и 120 мин (3). Штриховыми линиями отмечены значения для исходного полимера.

тиц практически не зависит ни от температуры, ни от продолжительности термической обработки полимера и остается в 2 раза меньше, чем размер частиц в растворах исходного полимера в изучаемом диапазоне концентраций. Заметим лишь, что с увеличением концентрации (рис. 1б) фиксировали больший разброс значений среднего размера надмолекулярных частиц. Такое поведение, возможно, следует приписать частичному плавлению морфологически менее совершенных фрагментов кристаллитов в конденсированном полимере. С частичным плавлением кристаллитов разных морфологических форм связано и уменьшение продолжительности визуального растворения термообработанных образцов полимера (таблица).

Зависимость времени “визуального” растворения полимера от температуры его термической обработки в течение 5–120 мин

| Концентрация раствора с, мас. % | Время растворения полимера, мин | Время растворения (мин) при температуре термообработки, °C | | |
|---------------------------------|---------------------------------|--|----|-----|
| | | 80 | 90 | 110 |
| 1 | 60 | 45 | 35 | 30 |
| 3 | 85 | 40 | 40 | 35 |
| 7 | 100 | 45 | 45 | 40 |
| 10 | 120 | 50 | 45 | 40 |

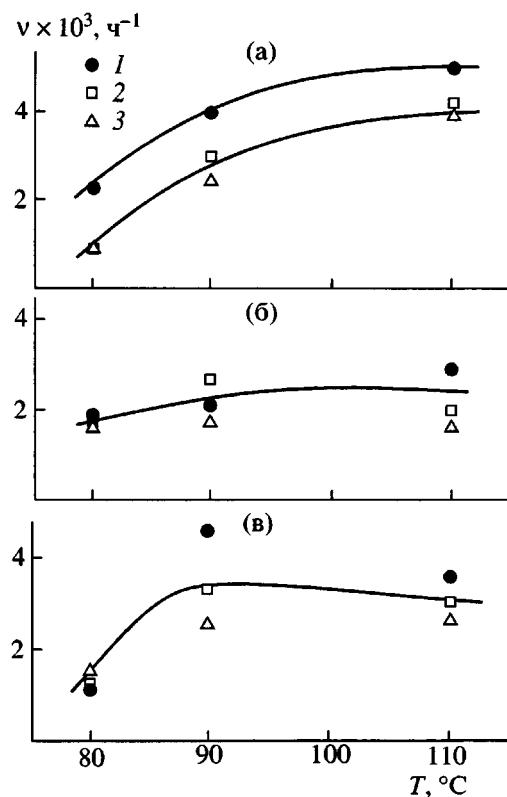


Рис. 2. Зависимость скорости формирования вторичного уровня надмолекулярного порядка в водных растворах ПВС с концентрацией полимера 3 (а), 7 (б), 10 мас. % (в) при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ от температуры предварительной термической обработки полимера в течение 5 (1), 30 (2), 120 мин (3). Скорость формирования вторичного уровня надмолекулярного порядка в растворах, приготовленных из необработанного полимера составляет 1.2×10^{-2} (а), 5.2×10^{-3} (б) и $2.3 \times 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$ (в).

При термостатировании растворов ПВС в широкой области температур и концентраций в системе происходит формирование надмолекулярных частиц вторичного уровня. Кинетика этого процесса отвечает основным признакам кристаллизации полимера в присутствии растворителя [7, 8]. Для растворов исходного ПВС в течение первых 5–6 суток наблюдали относительно быстрое изменение мутности, а затем более медленное с выходом на постоянное значение через 8–10 суток. Для растворов термически модифицированных образцов характер кинетических кривых мутности несколько отличается: рост мутности происходит с меньшей скоростью в течение 16–18 суток, а затем значения мутности остаются постоянными.

Скорость формирования вторичного уровня надмолекулярной организации определяли по на-

чальному наклону кривых $\tau = \tau(t)$: $v_\tau = \Delta\tau/(\tau_0\Delta t)$, ч^{-1} , где $\Delta\tau$ – увеличение мутности за время Δt , τ_0 – мутность, измеренная сразу после “визуального” растворения полимера.

Изменение характера кинетики формирования надмолекулярных частиц вторичного уровня связано с различной морфологией надмолекулярных частиц первичного уровня, которые являются зародышами формирования частиц вторичного уровня. После термообработки полимера надмолекулярные частицы первичного уровня оказываются в 2 раза меньше по размеру, но, по-видимому, более совершенные морфологически.

На рис. 2 приведены результаты измерения скорости формирования надмолекулярных частиц вторичного уровня при $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Для растворов с концентрацией полимера 3 мас. % разница в скорости формирования вторичного уровня надмолекулярного порядка термически модифицированных и исходного образцов полимера достаточно велика. Скорость роста надмолекулярных частиц для необработанного полимера на порядок превышает скорость роста надмолекулярных частиц в растворах термообработанного полимера (рис. 2а). С повышением концентрации разница в скорости формирования вторичного уровня надмолекулярного порядка термообработанных и исходного образцов становится меньше. Для растворов с концентрацией термообработанного полимера 10 мас. % скорость формирования надмолекулярных частиц имеет тот же порядок величины, что и скорость формирования частиц для исходного полимера (рис. 2в).

Из рис. 2 следует тенденция увеличения скорости формирования вторичного уровня надмолекулярной организации при росте температуры обработки исходного полимера. По-видимому, это объясняется тем, что после термообработки полимера в растворе оказываются морфологически более совершенные фрагменты, которые и обусловливают повышенную скорость кристаллизации. Термообработка исходного полимера в большей степени сказывается на морфологии частиц первичного уровня в более разбавленных растворах полимера.

Концентрационная зависимость средних размеров надмолекулярных частиц первичного уровня надмолекулярной организации в зависимости от температуры и времени предварительной тер-

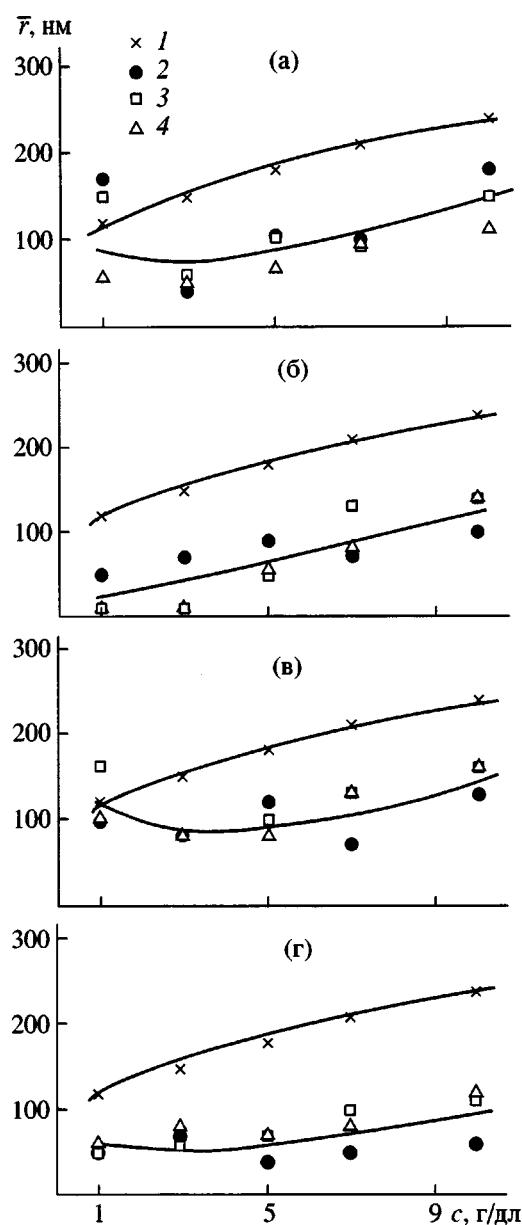


Рис. 3. Концентрационные зависимости средних размеров надмолекулярных частиц первичного уровня надмолекулярного порядка в водных растворах исходного образца ПВС (1) и образцов, обработанных при 80 (а), 90 (б), 100 (в) и 110°C (г) в течение 5 (2), 30 (3) и 120 мин (4).

мической обработки полимера представлена на рис. 3. Для сравнения приведена концентрационная зависимость среднего радиуса надмолекулярных частиц первичного уровня в водных растворах исходного образца ПВС. Для растворов, приготовленных из исходного полимера, наблюдали явную концентрационную зависимость первично- го уровня надмолекулярного порядка. Зависи-

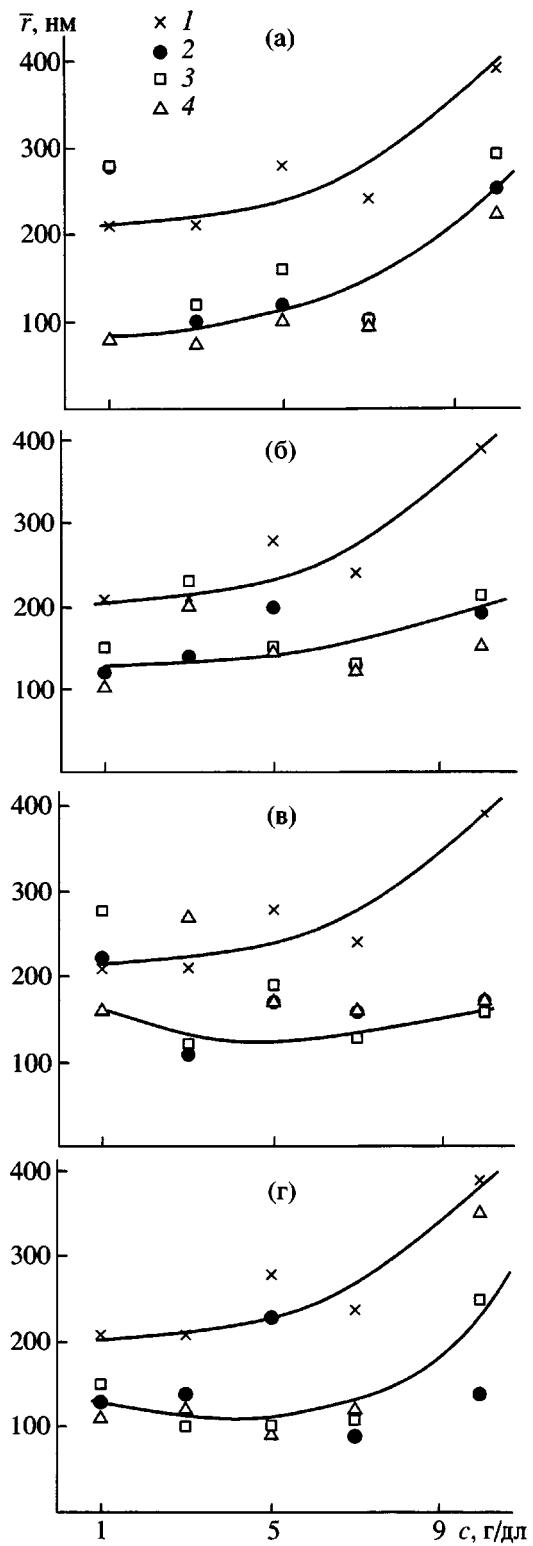


Рис. 4. Концентрационные зависимости средних размеров надмолекулярных частиц вторичного уровня надмолекулярного порядка в водных растворах исходного образца ПВС (1) и образцов, обработанных при 80 (а), 90 (б), 100 (в) и 110°C (г) в течение 5 (2), 30 (3) и 120 мин (4).

мость размера надмолекулярных частиц первичного уровня от концентрации полимера уменьшается по мере увеличения температуры термообработки. Повышение температуры термической обработки сглаживает зависимость морфологии надмолекулярных частиц от концентрации полимера. Однако во всех случаях средний размер надмолекулярных частиц первичного уровня надмолекулярной организации остается меньше, чем для исходного полимера. Размер надмолекулярных частиц вторичного уровня также остается меньше, чем размер частиц в исходных растворах ПВС (рис. 4). Это свидетельствует о том, что морфология частиц вторичного уровня в существенной степени зависит от морфологии частиц первичного уровня.

Таким образом, установлено, что термическая обработка образца ПВС в мягких условиях приводит к уменьшению размеров надмолекулярных частиц первичного уровня надмолекулярного порядка, что, вероятно, связано с процессом плавления в конденсированном полимере менее совершенных кристаллитов. Хотя в надмолекулярные частицы включена малая доля навески полимера, сам факт их существования в растворе полимера и, конечно, вариация их свойств может существенно сказаться на свойствах растворов кристаллизующихся полимеров. Кроме того, ансамбль надмолекулярных частиц первичного уровня надмолекулярной организации в определенном отношении характеризует морфологию полимера в конденсированном состоянии, определяя число и, в определенной степени, размер наиболее совершенных кристаллитов, которые играют роль "скрепок" и препятствуют растворению основной

массы полимера даже в термодинамически хороших растворителях. Мягкой термической обработкой кристаллизующегося полимера можно регулировать морфологию раствора сразу после растворения полимера и в течение его хранения в определенных условиях и тем самым оптимизировать его физико-химические и эксплуатационные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klenin V.J., Fedusenko I.V., Klochtina Yu.I. // 4 Int. Symp. Molecular Order and Mobility in Polymer Systems. St.Peterburg, 2002. O-016.
2. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
3. Кленин В.И., Федусенко И.В., Клохтина Ю.И. // Высокомолек соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 2054.
4. Matsumoto M., Ohyanagi Y. // Chem. High Polymers Jpn. 1960. V. 17. P. 17.
5. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1977.
6. Кленина О.В., Кленин В.И., Френкель С.Я.// Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 6. С. 1277.
7. Klenin V.J., Klenina O.V., Shvartsburd B.I., Frenkel S.Ya. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1974. № 44. Р. 131.
8. Кленин В.И., Кленина О.В., Колчанов В.А., Шварцбурд Б.И., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2351.

Structure of Crystallizable Polymers in Solutions: Effect of Polymer Preliminary Thermal Treatment

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

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

Abstract—Supramolecular particles that represent fragments of condensed polymer crystallites and affect the physicochemical properties and the service behavior of solutions occur in a visually transparent aqueous solution of poly(vinyl alcohol) within wide temperature and concentration ranges. The effect of the preliminary thermal treatment of the polymer at 80–110°C on the first-level supramolecular order and the kinetics of formation of its second level in aqueous solutions in the concentration range 1–10 wt % was studied. It was observed that, upon thermal treatment, the time of the visual dissolution of the polymer decreases by a factor of 2. It was shown that mild thermal treatment of the polymer leads to a reduction in the size of first-level particles and influences the rate of formation of supramolecular order of the second level.