

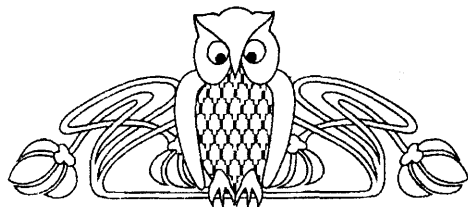
УДК 532.77:541.64

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ СВЧ-ДИАПАЗОНА НА МОРФОЛОГИЮ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

**И.В. Федусенко, В.И. Кленин, Ю.И. Клохтина, Б.Н. Максименко*,
Э.В. Перовский***

Саратовский государственный университет,
кафедра полимеров
E-mail: chem.sgu.ru

* ОАО «Тантал-Наука»



Изучен характер влияния СВЧ-излучения на процесс растворения кристаллизующегося полимера, на первичный уровень надмолекулярного порядка и кинетику формирования вторичного уровня надмолекулярного порядка в водных растворах поливини-

нилового спирта. Установлено, что при использовании излучения сверхвысокочастотного диапазона время визуального растворения полимера существенно сокращается.



Influence of Microwaves on the Morphology of Aqueous Solutions of Polyvinyl Alcohol

I.V. Fedusenko, V.J. Klenin, Yu.I. Klokhina, B.N. Maximenko, E.V. Perovsky

The nature of influence of microwaves on the process of dissolution of a crystallizable polymer, the primary level of supramolecular order and the formation kinetics of the secondary one in aqueous solutions of polyvinyl alcohol was studied. Microwaves were found to significantly reduce the period of visually-controlled dissolution of the polymer.

Поливиниловый спирт является кристаллизующимся полимером. Вследствие различия морфологических форм кристаллитов в конденсированном полимере в визуально-прозрачном растворе кристаллизующегося полимера в широком диапазоне температур и концентраций обнаруживаются надмолекулярные частицы, представляющие собой фрагменты наиболее совершенных кристаллитов. Присутствие надмолекулярных частиц в растворах кристаллизующихся полимеров, несмотря на их очень малую долю от навески полимера, может существенным образом влиять на физико-химические, технологические и эксплуатационно-потребительские свойства таких структурно-сложных растворов полимеров.

Из-за наличия кристаллических областей поливиниловый спирт (ПВС) растворяется в воде лишь при повышенной температуре (80–90°C), хотя термодинамическое качество воды как растворителя ухудшается с повышением температуры [1, 2]. Растворение основной массы полимера (визуальное растворение) в условиях худшего термодинамического качества растворителя происходит из-за плавления большей части кристаллитов при повышенной температуре, которые как скрепки удерживают полимер от растворения при комнатной температуре.

О завершении процесса растворения полимера часто судят по достижению визуальной прозрачности и однородности системы полимер + растворитель. Однако в визуально-прозрачных растворах кристаллизующихся полимеров в широком диапазоне температур и концентраций обнаруживаются надмолекулярные частицы (НМЧ), которые представляют собой фрагменты наиболее совершенных кристаллитов конденсированного полимера [1]. Следует особо подчеркнуть, что оптические свойства ансамбля

НМЧ (концентрация, размер, относительный показатель преломления) таковы, что они не нарушают визуальной прозрачности структурно-сложного раствора полимера. В то же время присутствие надмолекулярных частиц в растворе полимера часто приводит к непреодолимым трудностям при исследовании раствора методами, чувствительными к таким частицам: молекулярного рассеяния света, динамического двойного лучепреломления и др. В целом ряде случаев присутствие НМЧ в растворе полимера отражается на его технико-эксплуатационных свойствах. Особенно это относится к лечебным растворам для внутривенного вливания. Для изучения параметров надмолекулярных частиц (среднего размера, числовой и массовой концентрации и др.) хорошо себя зарекомендовал метод спектра мутности [1, 3, 4].

Надмолекулярные частицы, присутствующие в растворе сразу после визуального растворения полимера, определяют первичный (исходный) уровень надмолекулярного порядка (НМП). В процессе хранения растворов ПВС в широком диапазоне температур и концентраций формируется второй уровень надмолекулярного порядка, в котором надмолекулярные частицы первого уровня играют роль зародышей кристаллизации. По существу этот процесс является отжигом – характерным свойством процесса кристаллизации как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений.

Другое характерное свойство процесса кристаллизации проявляется в большой чувствительности к малейшим возмущающим систему воздействиям, часто трудно контролируемым. Достаточно небольшого механического воздействия на систему, чтобы это в той или иной степени отразилось на морфологии ансамбля кристаллических частиц. Цикл работ, посвященных изучению системы ПВС+вода, свидетельствует о большой зависимости параметров даже первичного уровня надмолекулярных частиц от условий растворения полимера, предварительной обработки исходного полимера, времени и условий хранения полимера [5–8].

С учётом сказанного систематическое изучение влияния условий растворения и последующей обработки растворов представляет весьма актуальную задачу.

Для исследования выбрана система ПВС+вода, так как в ней отсутствует область аморфного разделения, поэтому какие-либо эффекты присутствия и последующего формирования надмолекулярных частиц связаны только с процессом кристаллизации. Подробный фазовый анализ системы ПВС+вода был проведён в [1, 2, 9] с привлечением и обсуждением противоречивых литературных данных, имеющихся на то время. Интерес к этой системе не только не угас, но активно поддерживается новыми исследованиями и применениями [10–14].

В данной работе приведены результаты воздействия электромагнитного поля СВЧ-диапазона на время визуального растворения поливинилового спирта в воде и кинетику формирования второго уровня НМП в водных растворах ПВС. Проведен сравнительный анализ морфологии надмолекулярных частиц, формирующихся в водных растворах ПВС, полученных традиционным способом и при воздействии СВЧ-излучения.

Объектом исследования служил образец ПВС марки ВН-1 производства АООТ Невинномысский «Азот» с характеристиками: $\overline{M}_\eta = 10^5$; $[AG] = 0,3\%$. Средневязкостную молекулярную массу определяли по формуле Куна–Марка–Хаувинка: $[\eta]_{30} = 4,28 \cdot 10^{-4} \overline{M}_\eta^{0,64}$. Параметры НМЧ в водных растворах ПВС (средний размер, числовую и массово-объёмную концентрацию) определяли методом спектра мутности [1, 3–4] на колориметре КФК-2М.

При традиционном способе растворения поливинилового спирта навеску полимера заливают определенным количеством растворителя и оставляют для набухания в течение одних суток при комнатной температуре. Затем термостатируют на водяной бане при температуре около 90°C до визуального растворения полимера в течение 1–3 ч в зависимости от концентрации полимера. Для растворения полимера под воздействием электромагнитного поля СВЧ-диапазона была предложена следующая технологическая установка (рис. 1).

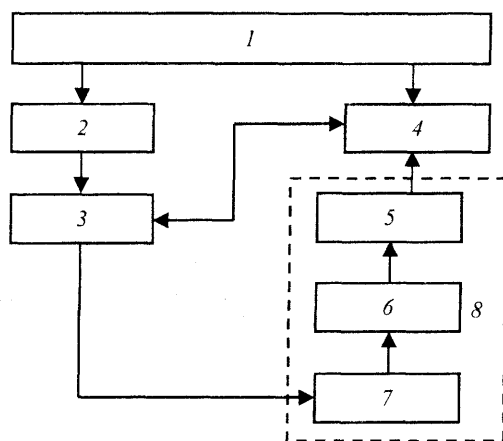


Рис. 1. Обобщенная структурная схема технологической установки СВЧ: 1 – технологическая камера для обработки вещества; 2 – блок датчиков, отслеживающих состояние вещества; 3 – блок автоматического управления процессом обработки вещества; 4 – датчик уровня отражения СВЧ-энергии из камеры (датчик КСВН); 5 – СВЧ-генератор; 6 – источник питания СВЧ-генератора; 7 – блок управления процессом; 8 – блок СВЧ-генератора

Навеску ПВС помещали в термостойкий стакан и заливали определенным количеством воды. Затем стакан помещали в установку для воздействия СВЧ-излучением мощностью 400 и 600 Вт до визуального растворения. Сразу после визуального растворения полимера фиксировали первый уровень надмолекулярного порядка. Кинетику формирования второго уровня надмолекулярного порядка проводили при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$.

Нами установлено, что при обработке системы ПВС+вода СВЧ-излучением время визуального растворения полимера сокращается с 1–3 ч до ~ 5 минут. Следует отметить, что при воздействии СВЧ-излучением стадия предварительного набухания полимера (1 сут при комнатной температуре) не влияет на время растворения, и ее можно исключить из процесса приготовления раствора. В таблице приведено время растворения ПВС при двух значениях мощности СВЧ-излучения.

Для определения влияния СВЧ-излучения на формирование второго уровня надмолекулярного порядка растворы, приготовленные традиционным способом и под воздействием СВЧ-излучения, хранили в течение 20 сут при $T \sim 20^\circ\text{C}$, фиксируя изменение оптической плотности во времени.



Влияние СВЧ-излучения
на время визуального растворения полимера

Концентрация полимера C , мас.%	Температура T , °C	Мощность излучения P , Вт	Время визуального растворения t , с
10	87	600	80
8	88		80
5	88		68
3	87		77
1	88		60
10	88	400	140
8	88		110
5	89		110
3	88		110
1	88		115

На рис.2 представлены кинетические зависимости мутности растворов полимера концентраций 1 и 5 мас.% для растворов, приготовленных традиционным способом (см. рис. 2, а), и для растворов, приготовленных в условиях СВЧ-облучения мощностью 400 Вт (см. рис. 2, б).

Для растворов, приготовленных традиционным способом, наблюдается индукционный период. В растворах, приготовленных при воздействии СВЧ-излучения, отмечаем рост мутности сразу после визуального растворения полимера. По-видимому, это связано с тем, что при воздействии СВЧ-излучения растворение полимера происходит быстрее, чем растворение на водяной бане, но структура частиц первого уровня надмолекулярного порядка более совершенна, так что формирование частиц второго уровня происходит без индукционного периода.

На рис.3 представлена концентрационная зависимость приведенной мутности при $\lambda = 465$ нм для растворов полимера, приготовленных традиционным способом (1) и с помощью СВЧ-излучения мощностью 400 Вт (2). Видно, что для обоих способов растворения значения приведенной мутности первого уровня (рис. 3, а) и второго уровня надмолекулярного порядка (рис. 3, б) имеют близкие значения.

На рис. 4 представлена концентрационная зависимость среднего размера надмолекулярных частиц для растворов полимера, приготовленных стандартным способом и под действием СВЧ-излучения мощностью 400 Вт.

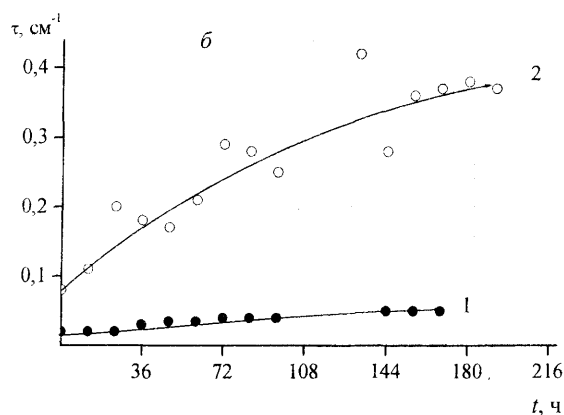
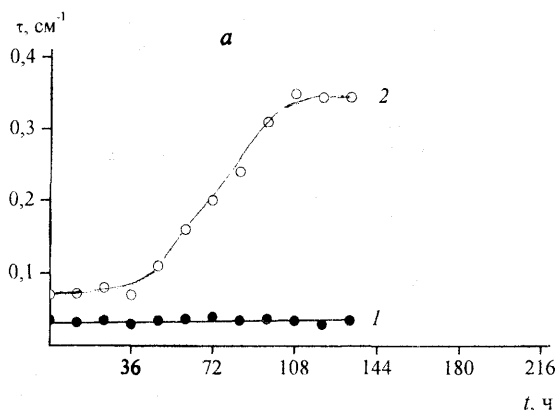


Рис.2. Кинетические зависимости мутности водных растворов ПВС при $\lambda = 465$ нм концентрации 1 (1) и 5 мас.%(2), приготовленных традиционным способом (а) и под воздействием СВЧ-излучения (б)

Концентрационная зависимость размеров НМЧ первого и второго уровней растворов, полученных при обработке СВЧ-излучением, носит экстремальный характер. При средних концентрациях полимера после СВЧ-облучения размер НМЧ, остающихся в растворе, значительно больше, чем при традиционном способе растворения полимера. По-видимому, это связано с существенным сокращением времени растворения полимера. В результате такого кратковременного воздействия аморфная часть полимера растворяется, а кристаллические участки в существенной степени расплавиться не успевают.

В концентрированных растворах в условиях большой вязкости из-за большей плотности раствора под действием СВЧ-излучения происходит локальный разогрев до более высокой температуры. Вследствие этого происходит большая диспергация частиц. Конфигуративная точка в этом случае оказывает

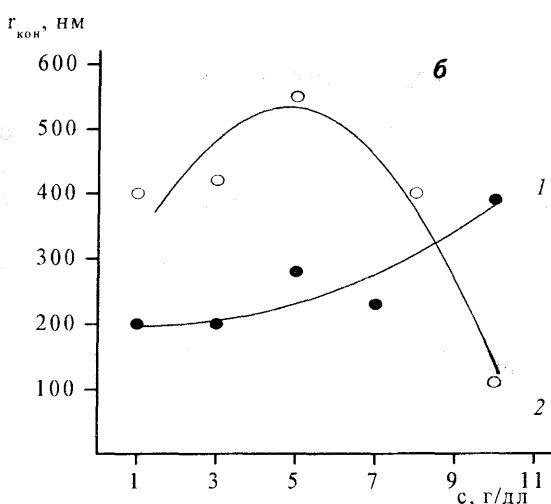
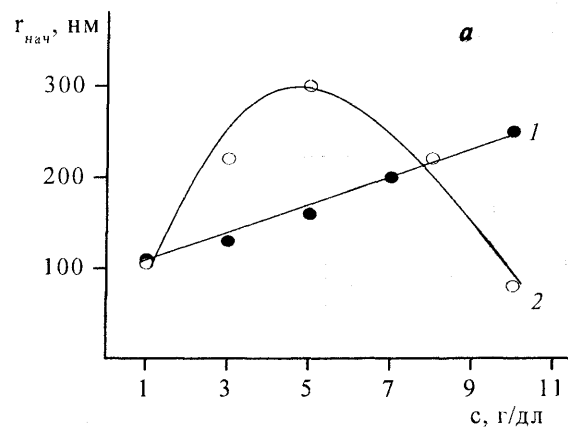
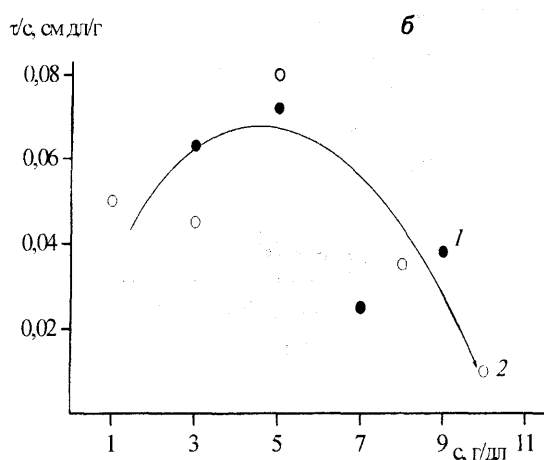
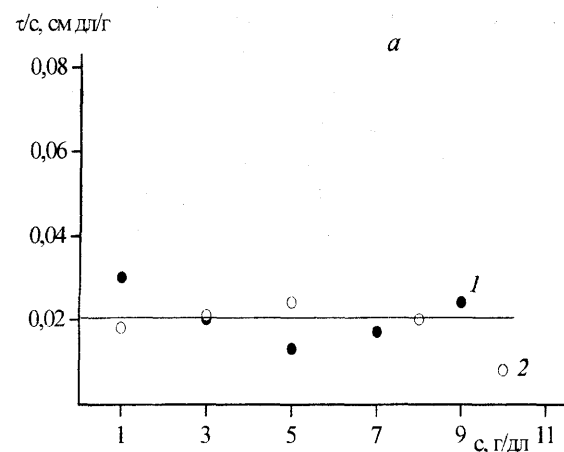


Рис.3. Концентрационная зависимость приведенной вязкости надмолекулярного порядка водных растворов ПВС первого (а) и второго уровня (б), приготовленных традиционным способом (1) и под воздействием СВЧ-излучения (2)

Рис.4. Концентрационная зависимость размера частиц надмолекулярного порядка в водных растворах ПВС первого (а) и второго уровня (б), приготовленных традиционным способом (1) и под воздействием СВЧ-излучения (2)

ся под кривой стеклования, и поэтому формирования НМЧ второго уровня в этом случае мы не наблюдаем, т.е. размер НМЧ во времени не изменяется (рис.4, кривые 2).

Таким образом, получение растворов кристаллизующихся полимеров в электромагнитном поле СВЧ-диапазона позволяет существенно сократить время приготовления растворов, не изменяя параметры надмолекулярного порядка.

Полученные данные имеют большое практическое значение для применения водных растворов и гелей ПВС в фармацевтике, медицине и промышленности.

Библиографический список

1. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1995. С.668–673 [Klenin V.J. Thermodynamics of systems containing flexible-chain polymers. Amsterdam etc. Elsevier, 1999].
2. Klenin V.J., Klenina O.V., Shvartsburd B.I., Frenkel S.Ya. The thermodynamic nature of supermolecular order in the poly(vinyl alcohol) – water system // J. Polymer Sci., Symp. 1974. №44. P.131–140.
3. 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.1277–1287.
4. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1977.



5. Кленин В.И., Федусенко И.В., Клохтина Ю.И. Структура растворов кристаллизующихся полимеров. Влияние способа растворения // Высокомолек. соед. А. 2003. Т.45, №12. С.2054.
6. Федусенко И.В., Кленин В.И., Клохтина Ю.И. Влияние механического поля на формирование надмолекулярного порядка в водных растворах поливинилового спирта // Высокомолек. соед. А. 2004. Т.46, №9. С.1591.
7. Кленин В.И., Федусенко И.В., Клохтина Ю.И. Структура растворов кристаллизующихся полимеров. Влияние предварительной термической обработки полимера // Высокомолек. соед. А. 2004. Т.46, №10. С.1754.
8. Klenin V.I., Fedusenko I.V., Klochtina Yu.I. Structure of crystallizing polymer solutions // 4th Int. Symp.: Molecular Order and Mobility in Polymer Systems. St.Peterburg, 2002. O-16.
9. Кленин В.И., Кленина О.В., Колчанов В.А. и др. Термодинамическая природа метастабильности водных растворов поливинилового спирта // Высокомолек. соед. А. 1974. Т.16, №10. С.2351–2359.
10. Komatsu M., Inoue T., Miyasaka K. Light-scattering studies on the sol-gel transition in aqueous solutions of poly(vinyl-alcohol) // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1986. V.24. P.303.
11. Hara Ch., Matsuo M. Phase separation in aqueous of poly(vinyl-alcohol) solution // Polymer. 1995. V.36, №3. P.603.
12. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Nierling W., Nordmeier E., Lechner M.D. Процессы структурообразования в водных растворах поливинилового спирта // Высокомолек. соед. А. 1999. Т.41, №6. С.1035.
13. Хижняк С.Д., Nierling W., Spranzel F. и др. Структурные исследования водных растворов поливинилового спирта вблизи гелевой точки // Физико-химия полимеров. Тверь, 2000. Вып.6. С.24.
14. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Nordmeier E. и др. Структурообразование в водных растворах модифицированного поливинилового спирта // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т.44, №6. С.1059.