ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том VIII 1966 № 10

УДК 678.01 : 53+678.744

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ СМЕСЕЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

И. С. Охрименко, И. Ф. Ефремов, Э. Б. Дьяконова, Г. В. Мирошенко

В водном растворе полиметакриловая кислота (ПМАК) и поливиниловый спирт (ПВС) ассоциируют при комнатной температуре с образованием нерастворимого в воде геля, состав которого не зависит от состава исходной смеси и соответствует приблизительно эквимолекулярному соотношению полимеров. Ассоциация обязана возникновению водородных связей по карбоксил-гидроксильным группам и взаимодействию гидрофобных групп. Нефелометрическое изучение процесса ассоциации показало, что задолго до макрорасслоения в растворах ПМАК и ПВС наступает микрорасслоение [1, 2]. Представляло интерес исследовать процесс перехода от микрок макрорасслоению, используя методы определения вязкости и электропроводности растворов.

Реологические и прочностные свойства часто изучаются с целью выяснения процессов структурообразования [3—5]; в качестве прочностной характеристики обычно пользуются величиной предельного напряжения сдвига, которая определяется прочностью единичных контактов между частицами и зависит от их числа в единице объема. Метод электропроводности широко применяется для установления количественных критериев степени ассоциации в растворах полуколлоидных электролитов.

Объекты и методика исследования

Характеристика исходных ПМАК и ПВС приведена в работе [1]. Удельную электропроводность $\varkappa$ определяли при 20±0,1° с реохордным мостом Р-38 и сосудом с платиновыми электродами, покрытыми платиновой чернью. Использованная для приготовления растворов вода имела электропроводность $4{,}7 \cdot 10^{-6}$ $ом^{-1} \cdot см^{-6}$. Для подавления диссоциации ПМАК в растворы добавляли соляную кислоту в количестве 0,18% на ПМАК.

Измерение вязкости проводили на вискозиметре Гепплера в интервале температур 10—30 ± 0,1°. Энергию активации вязкого течения рассчитывали при помощи стандартного аррениусовского построения.

Обсуждение результатов

Смешение растворов ПМАК и ПВС, по сравнению с растворами чистых компонентов, сдвигает точку перегиба кривых $\varkappa = f(c)$ в область меньших концентраций (рис. 1). Концентрацию, соответствующую этой точке по аналогии с критической концентрацией мицеллообразования [6, 7], можно принять за критическую концентрацию ассоциации (ККА) * компонентов

* Под ККА понимается концентрация полимеров, при которой и выше которой наступает процесс интенсивного взаимодействия компонентов.

в растворе. Наступление заметного взаимодействия компонентов обусловливает изменение наклона прямых, которое имеет место при тем меньших концентрациях, чем больше в смеси ПМАК. Так, значения ККА уменьшаются от 0,3 для соотношения кислоты и спирта 1 : 9 до 0,08 *г*/100 *мл* для соотношения 7 : 3, при котором наблюдается максимальное взаимодействие [1, 2]. На кривых *5*, *6* намечаются еще и вторые точки перелома, что, повидимому, связано с изменением степени ассоциации макромолекул и укрупнением ассоциатов, предшествующим макрорасслоению. Представления о таких вторых точках перелома для растворов мыл развиты в работах [8, 9].

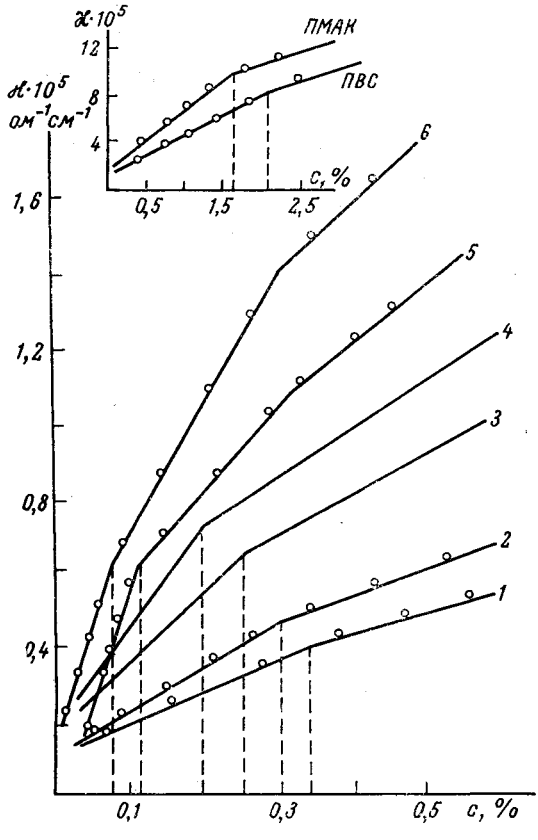

Рис. 1. Электропроводность смесей ПМАК и ПВС в зависимости от их общей концентрации

Соотношение полимеров: *1* — 1 : 9, *2* — 2 : 8, *3* — 3 : 7, *4* — 4 : 6, *5* — 5 : 5, *6* — 7 : 3

Степень ассоциации и свойства самих ассоциатов сильно зависят от природы растворителя, температуры и других факторов. Поэтому добавление небольших количеств диоксана (рис. 2, *а*) приводит к увеличению ККА. Подобное поведение согласуется с представлениями, развиваемыми в работе [2]. Так как растворы ПМАК и ПВС представляют собою расслаивающиеся смеси с нижней критической температурой смешения, то повышение температуры уменьшает, а понижение температуры увеличивает ККА (рис. 2, *б*).

В работе [1] указывалось, что макрорасслоение при обычной температуре наступает лишь в смесях, содержащих 50% ПМАК и выше. Смеси с меньшим содержанием кислоты являются макрогомогенными, но характеризуются большой структурной вязкостью, которая непосредственно связана с плотностью флуктуационных поперечных связей [5]. Изучение реологических свойств смесей концентрированных растворов показало (таблица), что предельное напряжение сдвига, а следовательно и плотность флуктуационной сетки, возрастают по мере увеличения содержания ПМАК в смесях, а также при повышении температуры и продолжительности выдержки. Наличие двух различных участков на кривых зависимости вязкости от температуры для смеси 3 : 7 (рис. 3) указывает на образование двух различных областей микросгущения. По-видимому, в интервале температур 20—30° — с более упорядоченной структурой, способствующей большему взаимодействию ассоциатов. Электронномикроскопическое изучение препаратов, полученных при смешении растворов ПМАК и ПВС, подтвердило выводы об образовании в системе ассоциатов с упорядоченной структурой [10].

Исследование вязкого течения смесей 8%-ных водных растворов кислоты и спирта в интервале температур 10—30° позволило вычислить энергию активации вязкого течения w. Для смесей с отношением кислоты и спирта

1 : 9 в пределах 10—20° значение равно 6,4 *ккал/моль*. С увеличением содержания ПМАК величина w уменьшается до 2,3 *ккал/моль*, вероятно, вследствие дальнейшего микрорасслоения и уменьшения контактов между макромолекулами, находящимися в разных ассоциатах. Затем вблизи области макрорасслоения величина w увеличивается приблизительно до 10 *ккал/моль* за счет образования пространственной гелеобразной сетки.

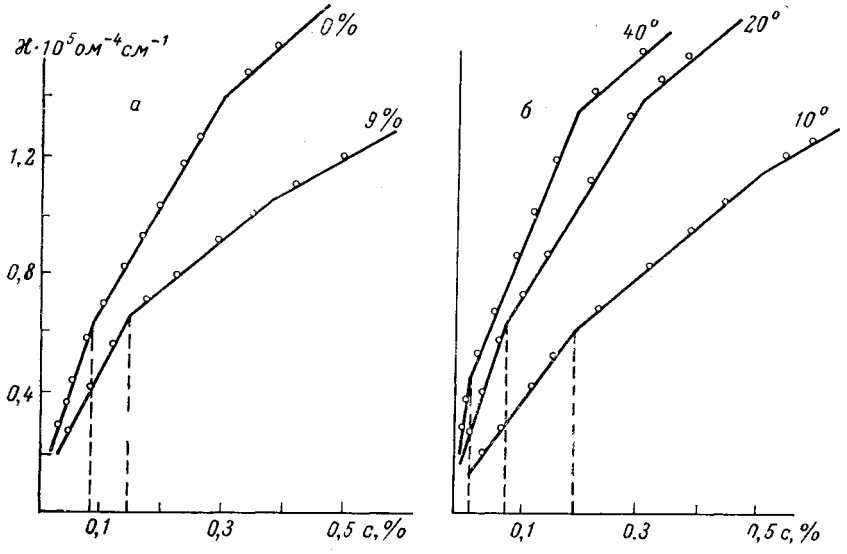

Рис. 2. Зависимость электропроводности от общей концентрации растворов ПМАК и ПВС (7 : 3) при: *а* — добавлении диоксана, *б* — различных температурах

Возрастание энергии активации с повышением температуры связано с изменением состояния системы, что является, по-видимому, общим для систем с нижней критической температурой расслоения. Старение смесей, являю-

Зависимость предельного напряжения сдвига от температуры и продолжительности выдержки для смесей ПМАК и ПВС

Весовое отношение ПМАК : ПВС	Продолжительность выдержки, сутки	Температура, °С		
		10	20	30
		Предельное напряжение сдвига, *г/см²*		
1:9	1	12,0	16,0	18,0
	14	12,5	16,5	19,0
	30	13,0	17,0	23,0
3:7	1	25,0	28,0	33,0
	14	27,0	30,0	35,0
	30	35,0	37,0	Гелеобразование
4:6	1	34,0	Гелеобразование	
	14	36,0		
	30	37,0		

щихся неравновесными системами, обусловливает постепенное увеличение числа контактов и, следовательно, величины энергии активации.

Вероятность образования полимерных контактов определяется, как известно, конкуренцией взаимодействий полимер — полимер и полимер —

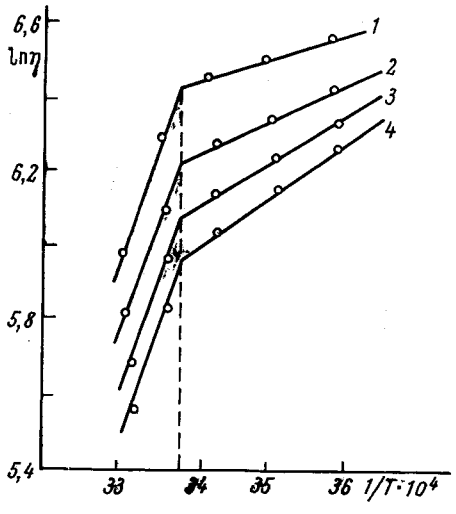

Рис. 3

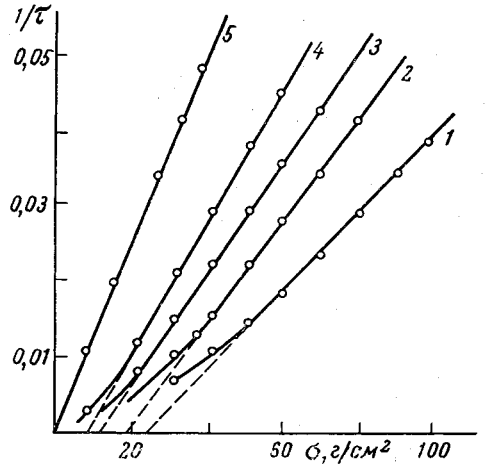

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость вязкости смесей ПМАК и ПВС (3 : 7) от температуры при нагрузках: *1*—30, *2*—50, *3*—70, *4*—90 *г/см*²

Рис. 4. Зависимость скорости течения растворов ПМАК и ПВС (3 : 7) от напряжения сдвига при добавлении диоксана:

1 — 0%, *2* — 1,6%, *3* — 3,2%, *4* — 6,3%, *5* — 13%

растворитель. Следовательно, варьируя растворитель (например, вводя в растворы различные количества диоксана), можно изменить число контактов и даже разрушить сетку. Так, при содержании в растворе диоксана в количестве 13 вес. % система характеризуется ньютоновским течением (рис. 4).

Выводы

1. Кондуктометрическим методом в интервале температур 10—40° определены критические концентрации ассоциации (ККА) водных растворов ПМАК и ПВС. Отмечено, что повышение содержания ПМАК в смеси и повышение температуры сдвигает ККА в сторону меньших концентраций, а добавка полярных веществ и понижение температуры — в сторону больших концентраций.

2. Изучение реологических свойств концентрированных растворов ПМАК и ПВС, проведенное в интервале температур 10—30° и напряжений сдвига 20—100 *г/см*², показало, что плотность флуктуационной сетки поперечных связей возрастает по мере увеличения содержания ПМАК в смесях, температуры и продолжительности выдержки.

3. По температурной зависимости вязкости смесей ПМАК и ПВС произведен расчет энергии активации, величина которой зависит от соотношения компонентов и температуры.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
28 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Охрименко, Э. Б. Дьяконова, Высокомолек. соед., 6, 1891, 1964.
2. Э. Б. Дьяконова, И. С. Охрименко, И. Ф. Ефремов, Высокомолек. соед., 7, 1016, 1965.
3. М. П. Воларович, Коллоидн. ж., 16, 227, 1954.
4. H. Freindlich, H. Röder, Trans. Faraday Soc., 34, 308, 1938.
5. Ю. Н. Панов, К. Е. Нордберг, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 6, 47, 1964.
6. З. Н. Маркина, Н. Н. Циркурина, Н. З. Костова, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 26, 76, 1964.

7. А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч, Поверхностноактивные вещества и моющие средства, Изд. иностр. лит., 1960.
8. А. Б. Таубман, С. А. Никитина, Докл. АН СССР, **135**, 1179, 1960.
9. P. Ekwall, Kolloid Z., **136**, 37, 1954.
10. Тезисы докл. науч. конф. по физико-химической механике пористых и волокнистых структур и материалов, Рига, 18—21 мая 1965; Г. И. Дистлер, Э. Б. Дьяконова, И. Ф. Ефремов, Е. И. Кортукова, И. С. Охрименко, П. С. Сотников, Высокомолек. соед., 8, 1737, 1966.

ELECTROCONDUCTIVITY AND VISCOSITY OF MIXTURES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYMETHACRYLIC ACID AND POLYVINYLALKOHOL

I. S. Okhrimenko, I. F. Efremov, E. B. D'yakonova, G. V. Miroshenko

Summary

It have been given results of conductometric and reological study of mixtures of aqueous solutions of polymethacrylic acid (PMAA) and polyvinylalkohol (PVA). Critical concentrations of association (CCA) are determined in the temperature range 10 ÷ ÷ 40° C. Increase of PMAA content in the mixtures and temperature rise shift CCA to the lower concentrations of polymers in solution, addition of polar substances and temperature decrease — to the higher concentrations. Reological study of concentrated solutions of PMAA and PVA at temperatures 10 ÷ 30° C and shear stresses 20 ÷ 100 g/cm^2 and also calculation of activation energy of viscous flow permit to conclude that density of fluctuational network of the crosslinks is increased with PMAA content in the mixtures, temperature and time of keeping.