

УДК 678.744:532

ЭФФЕКТЫ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, ТЕРМООБРАБОТАННЫХ
ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Н. К. Колнибоготчук, В. И. Кленин, С. Я. Френкель

В работе [1] приведены данные о сложном видоизменении надмолекулярного порядка в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) после их термообработки в интервале температур T от 70 до 140°. Надмолекулярный порядок (НМП) растворов характеризовали по методу спектра мутности [2—4] с определением эквивалентных средневесовых радиусов (\bar{r}_w) надмолекулярных частиц (НМЧ).

Известно [4], что кардинальные изменения надмолекулярной структуры в растворах полимеров, фиксируемые методами светорассеяния, могут не найти никакого отражения в других (например, гидродинамических) свойствах разбавленных растворов. В частности такой параметр как характеристическая вязкость $[\eta]$ может как увеличиваться, так и уменьшаться (а также оставаться постоянным) при разных способах агрегации макромолекул [5]. Нечувствительность $[\eta]$ к НМП проявляется и тогда, когда концентрация надмолекулярных структур составляет небольшую долю всего объема (массы) полимера в растворе. Такую ситуацию обнаруживали ранее [3] и для растворов ПВС, когда существенные изменения уровня НМП при длительном термостатировании растворов в диапазоне 80—100° не сопровождались каким-либо изменением характеристической вязкости $[\eta]$.

В работе [1] сообщено о новых режимах термообработки водных растворов ПВС, которые по мере повышения температуры термостатирования приводят сначала к формированию, а затем к разрушению НМП.

Нами был исследован характер течения растворов, прошедших подобную термообработку, и были обнаружены существенные изменения гидродинамического поведения этих растворов, что и является предметом обсуждения данного сообщения.

Экспериментальная часть

Исследовали растворы двух промышленных образцов ПВС производства ереванского завода «Поливинилэфир», обозначенные нами как ПВС-1 и ПВС-2. Характеристика ПВС-1 приведена в [1], ПВС-2: $[\eta]_{25^\circ} = 0,62 \text{ дL/g}$, $M_n = 90\,000$ по формуле Мацуо — Инагаки [6], содержание ацетатных групп — 1,3%.

Градиентную зависимость вязкости растворов изучали на модифицированном Краггом и Ван Оунем [7] многошариковом вискозиметре типа Уббелоде. Конструкция вискозиметра предусматривает сведение до минимума поправки на поверхностное натяжение жидкости, что особенно важно для водных растворов. Калибровку вискозиметра проводили указанным в [7] способом. Малые величины напряжения сдвига позволили пренебречь поправкой на кинетическую энергию.

Для некоторых растворов снимали спектр мутности на приборе ФЭК-Н-57 и определяли эквивалентный средневесовой радиус частиц. Перед измерением вязкости и спектра мутности растворы фильтровали через стеклянные фильтры Шотта 2 и 3.

Учитывая большое влияние режима термообработки на уровень НМП в водных растворах ПВС [1], исследовали растворы, прошедшие термообработку по двум режи-

мам. В обоих случаях растворы 1%-ной концентрации термостатировали в интервале температур от 70 до 140° в автоклавах из нержавеющей стали после предварительного набухания полимера в воде при комнатной температуре в течение 1 суток.

В первой серии опытов (способ 1) растворы термостатировали в течение 5 час. при каждой температуре последовательно от 70 до 140° через 10°. После термостатирования при каждой температуре растворы охлаждали до комнатной температуры и проводили измерения вязкости (при $25 \pm 0,01^\circ$) и спектра мутности. Одну порцию раствора последовательно разбавляли для определения концентрационной зависимости вязкости, вторую порцию вновь помещали в автоклав и термостатировали при более высокой температуре и т. д.

Растворы, подвергнутые такой обработке, мы будем называть «растворами с термической предысторией».

Во второй серии опытов (способ 2) растворы (первоначально смесь полимер — растворитель) термостатировали только при одной температуре в течение 5 час., т. е. без предварительной термообработки при более низких температурах. Для краткости мы будем называть такие растворы «растворами без предыстории».

Как показали специальные опыты, за 5 час. термостатирования вязкость принимает значение, не изменяющееся при более продолжительном термостатировании в обоих режимах обработки.

Результаты и их обсуждение

После термостатирования растворов обеих серий до 100° фиксировали ньютоновское течение растворов; для примера приведена прямая 1 на рис. 1. Растворы, прошедшие термообработку при $T > 100^\circ$, проявляют ярко выраженный эффект градиентной вязкости (рис. 1—5), причем растворы без предыстории показывают больший эффект (рис. 1, 3, 5, 6).

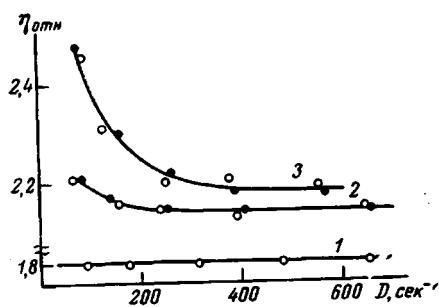


Рис. 1

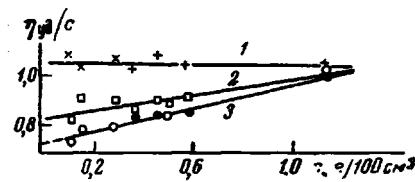


Рис. 2

Рис. 1. Относительная вязкость для растворов ПВС-1, термообработанных при:

1 — 90° ($c = 0,7\%$); 2 — 120° ($c = 1,14\%$) по способу 1; 3 — 120° ($c = 0,95\%$) по способу 2

Рис. 2. η_{ud}/c для растворов ПВС-1, термообработанных при 120° по способу 1; $D = 100$ (1), 200 (2) и 600 сек⁻¹ (3)

Для растворов, обработанных при $T < 130^\circ$, построение $\eta_{ud}/c - c$ имеет вид прямых с положительным наклоном, которые описывали уравнением Хаггинса с соответствующим расчетом характеристической вязкости $[\eta]$ и величины k' . Для растворов, подвергнутых термообработке при $\sim 130^\circ$, приведенная вязкость η_{ud}/c возрастает с понижением концентрации раствора с в тем большей степени, чем меньше градиент скорости течения (рис. 4, а). По-видимому, этот эффект начинает проявляться и при меньших температурах обработки, что ведет к уменьшению наклона построения $\eta_{ud}/c - c$ с понижением градиента скорости (рис. 2 и 7). Повышение температуры обработки $T > 130^\circ$ приводит к ослаблению аномального поведения приведенной вязкости, и наклон $\eta_{ud}/c - c$ снова становится положительным.

Для раствора ПВС-2 зависимость $\eta_{ud}/c - c$ при $\sim 130^\circ$ имеет вид гиперболы, а для растворов ПВС-1 аппроксимируется прямой с отрицательным наклоном. В случае такого аномального поведения $\eta_{ud}/c - c$ с характеристической вязкостью $[\eta]$ находили из построения Фуосса (рис. 4, б).

Обнаруженные эффекты перехода к неニュтоновскому течению водных

растворов ПВС объясняются, по всей вероятности, формированием при высокотемпературном термостатировании растворов надмолекулярного порядка [1] с анизодиаметрическими частицами, причем формируемый в этих условиях НМП охватывает настолько значительную часть полимерного материала, что это уже в значительной степени отражается на характере течения разбавленных растворов.

Существенный вклад в градиентную зависимость вязкости собственно макромолекул ПВС вряд ли возможен, поскольку в этом случае пришлось бы допустить маловероятный высокотемпературный конформационный переход, связанный с разворачиванием макромолекулярной цепи с последующим замораживанием этой вытянутой конформации при комнатной температуре, так как невысокий молекулярный вес и проявление градиентной зависимости при небольших напряжениях сдвига исключают возможность вклада в градиентную зависимость вязкости макромолекул ПВС за счет изменения в потоке конформации статистического молекулярного клубка [8].

О том, что градиентная зависимость вязкости обусловлена надмо-

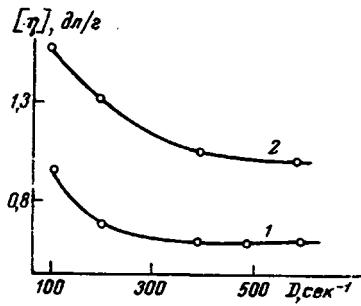


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость η от D для растворов ПВС-1, термообработанных при 120° по способу 1 (1) и 2 (2)

Рис. 4. Гидродинамические свойства растворов ПВС-1, термообработанных при 130° по способу 2

Зависимости: а — $\eta_{уд}/c$ — с при $D = 100$ (1); 200 (2); 300 (3) и 600 сек⁻¹ (4); б — $(\eta_{уд}/c)^{-1} — c$ (пояснение кривых см. а) и в — $[\eta] — D$ из построения Фуосса

лекулярным порядком, говорит также соответствие между гидродинамическими величинами и мутностью, а также определенными из спектра мутности эквивалентными размерами НМЧ в функциональной зависимости от температуры обработки растворов (рис. 6).

Принимая во внимание существенное отличие характера экспериментов, небольшое отличие в положении максимумов зависимостей $[\eta] = [\eta](T)$; $\tau = \tau(T)$ $\bar{r}_w = \bar{r}_w(T)$ (рис. 6) вполне естественно.

Действительно, анизодиаметрическая частица рассеивает меньше световой энергии, чем эквивалентная ей по массе шарообразная частица [9], соответственно оптическое сечение $R_a < R_w$ и $\tau_a = N R_a$ меньше $\tau_w = N R_w$.

Поэтому фиксируемая по вязкости экстремальная диссимметрия частиц при 130° (рис. 6, а, кривые 1 и 2) приводит уже к уменьшению как мутности системы, так и эквивалентного размера частиц (рис. 6, б).

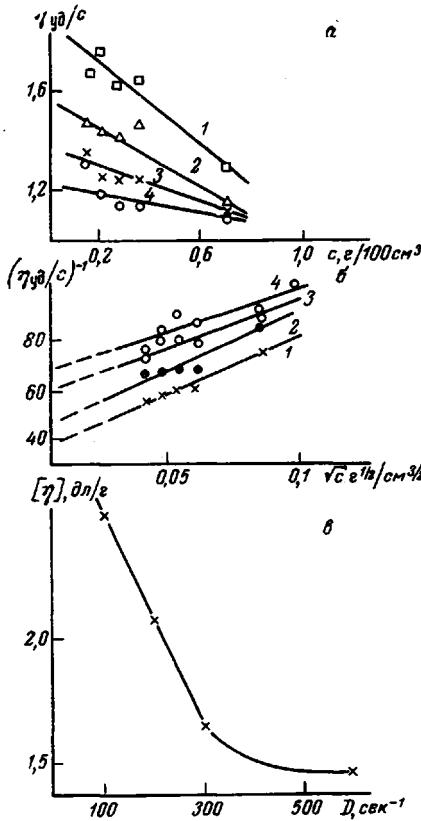


Рис. 4

Таким образом, анизодиаметрическая форма НМЧ, обнаруживаемая по вискозиметрическим измерениям, дополняет приведенные в [1] данные о формировании и разрушении НМП в водных растворах ПВС при повышении температуры, подчеркивая аналогию между формированием НМП в этих растворах и процессом фибриллогенеза. Показательно, что для одного из растворов, подвергнутых высокотемпературной обработке, в [1] приведена диаграмма Зимма (индикатора рассеянного света), соответствующая системе палочкообразных частиц длиной $L = 6200 \text{ \AA}$.

Разумеется, радиусы НМЧ, определенные из спектра мутности в данной работе и в [1], следует понимать как размеры эквивалентных шаров. Следует подчеркнуть, что измерения мутности по пропусканию мало чувствительны к видоизменениям формы частиц [9, 10]. Например, теоретический расчет [9] показывает, что ошибка в определении размеров

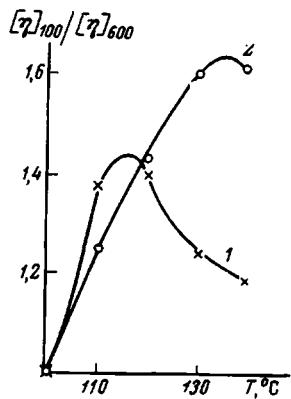


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость отношения $[\eta]$ при двух градиентах скорости (100 и 600 сек^{-1}) от температуры обработки для растворов ПВС-1 с предысторией (1), без предыстории (2)

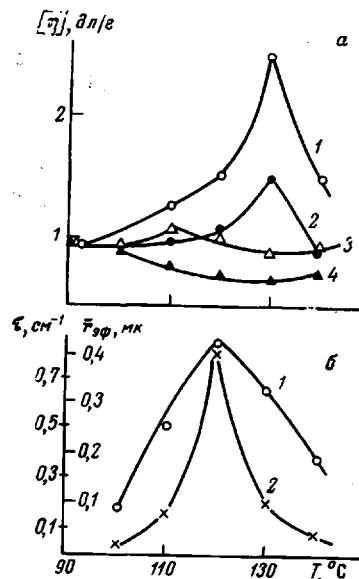


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость гидродинамических и оптических свойств растворов ПВС-1 от температуры термообработки:

a — растворы без предыстории (1, 2) и с предысторией (3, 4) $[\eta]$ при $D = 100$ (*1, 3*) и 600 сек^{-1} (*2, 4*); *б* — растворы без предыстории: 1 — мутность 1%-ного раствора при $\lambda = 5400 \text{ \AA}$; 2 — эквивалентный радиус НМЧ

(объемов) по приведенной мутности эллипсоидов как эквивалентных шаров составляет 2% при отношении осей 1 : 2 и 5% при отношении осей 1 : 3.

Природа аномального поведения приведенной вязкости после термостатирования растворов при 130° остается пока еще неясной, однако не исключено, что в данном случае этот эффект обязан гидратации частиц, поскольку гидратация также приводит к возрастанию приведенной вязкости ($\eta_{\text{уд}} / c$) с уменьшением концентрации раствора полимера, как это было показано Верхоланцевым [11] на примере рассмотрения электровязкостного эффекта в водных растворах гидрохlorida *n*-2-метил-5-винилпиридина.

С точки зрения влияния гидратации на гидродинамическое поведение растворов понятна зависимость вида ($\eta_{\text{уд}} / c - c$) от градиента скорости. В самом деле, при увеличении напряжения сдвига гидратная оболочка частиц прогрессивно нарушается, что и ведет к уменьшению отрицательного наклона ($\eta_{\text{уд}} / c - c$) (при 130° , рис. 4, *a*) и к возрастанию значений k' для растворов, обработанных в других областях температур (рис. 2 и 7).

На рис. 6, а сопоставлены зависимости $[\eta]$ от температуры обработки для растворов двух режимов термообработки при значениях градиента скорости $D = 100$ и 600 сек^{-1} .

Как видно из рисунка, несколько точек соответствуют $[\eta]$, рассчитанным из построения Фуосса ($130, 140$ кривая 1 и 130° кривая 2), остальные — из построения Хаггинса, а между тем, совокупность точек образует единые, подобные друг другу кривые.

Отсутствие заметной зависимости $[\eta] = [\eta](T)$ для растворов с предысторией связано, по-видимому, с большим многообразием морфологических форм НМЧ в этих растворах, обусловленным тем, что в процессе последовательного повышения температуры одни НМЧ формируются, в то время как другие (сформированные при более низких температурах) — разрушаются.

Возникающая в результате такого режима термостатирования полидисперсность размеров и формы частиц и приводит, по-видимому, к нивелированию зависимости $[\eta]$ от температуры обработки растворов, хотя

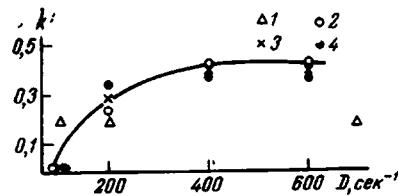


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость k' от D для растворов ПВС-1 с предысторией при температурах обработки:

1 — 100; 2 — 110; 3 — 120; 4 — 130°

Рис. 8. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ при $D = 100 \text{ сек}^{-1}$ для растворов ПВС-1 (1) и ПВС-2 (2) от температуры обработки без предыстории

градиентная зависимость в виде $[\eta]_{100} / [\eta]_{600}$ от температуры для той же серии растворов проявляется довольно четко (кривая 1, рис. 5).

Термостатирование растворов только при одной температуре (без предыстории), по всей вероятности, в большей степени соответствует условиям формирования НМЧ более или менее однородной структуры, характерной для данной температуры (рис. 6, а, кривые 1 и 2). Графический материал рисунков представлен, в основном, данными для растворов ПВС-1, однако растворы ПВС-2 вели себя аналогичным образом. Обнаруженные отличия представлены на рис. 8.

Выходы

1. Обнаружена ярко выраженная градиентная зависимость вязкости (при 25°) разбавленных (1% и ниже) водных растворов двух образцов поливинилового спирта после их термической обработки в автоклавах при температурах выше 100° .

2. Характер градиентной зависимости вязкости существенно отличается для растворов, подвергнутых разному режиму термообработки в интервале $70-140^\circ$ (через 10°) в течение 5 час. при каждой температуре. Эффект градиентной зависимости вязкости обусловлен, по-видимому, формированием при высокотемпературной обработке растворов анизодиаметрических надмолекулярных частиц, размер и форма которых зависят от температуры и режима термостатирования растворов.

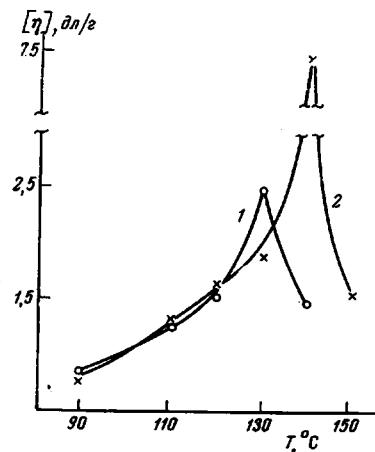


Рис. 8

3. Для растворов после термостатирования в области 130° приведенная вязкость возрастает при понижении концентрации раствора в тем большей степени, чем меньше градиент скорости, что, возможно, объясняется эффектом гидратации надмолекулярных частиц.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Кленина, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Конференция по физике жидкого состояния, Киев, 1969; Высокомолек. соед., А12, 1277, 1970.
2. W. Heller, H. L. Bhattacharya, M. Nakagaki. J. Chem. Phys. 36, 1163, 1962.
3. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
4. В. И. Кленин, Диссертация, 1967.
5. W. Kuhn, P. Moser, Makromolek. Chem., 44/46, 71, 1961.
6. T. Matsuo, H. Inagaki, Makromolek. Chem., 55, 150, 1962.
7. I. H. Cragg, H. van Oene, Canad. J. Chem., 39, 203, 1961; J. Polymer Sci., 57, 175, 1962.
8. В. Н. Цветков, С. Я. Френкель, В. Е. Эскин, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
9. И. Я. Слоним, Оптика и спектроскопия, 8, 98, 1960; 9, 244, 1961.
10. Г. ван де Хюлст, Рассеяние света малыми частицами, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 456.
11. В. В. Верхоланцев, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 70.

HYDRODYNAMIC BEHAVIOR OF AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYVINYL ALCOHOL TREATED AT ELEVATED TEMPERATURE

N. K. Kolnibolotchuk, V.I. Klenin, S. Ya. Frenkel

Summary

In diluted aqueous solutions of polyvinyl alcohol (PVA) treated in autoclave at 100°C gradient dependence of viscosity η and $[\eta]$ at 25°C has been discovered. The regime of the treatment affects the character of η and $[\eta]$ gradient dependence. It is supposed that the effect is due to rising of anizodiametrical supermolecular particles (SMP) at the treatment which shape and size depend on the conditions of the treatment. In favour of this correlation of the hydrodynamical parameters, turbidity and equivalent SMP dimensions determined on turbidity spectrum is observed. The reduced viscosity of the solutions treated at 130°C increases with dilution which tentatively explained with hydration of SMP's.
