

4. Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А., Куварзина О. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2006.
5. Алфреи Т. А., Борер Дж., Марк Г. Сополимеризация. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 18.
6. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1979, с. 349.
7. Абрамова Л. И., Зильберман Е. Н., Чугунова Л. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 813.

Дзержинское производственное
объединение «Оргстекло»

Поступила в редакцию
12.XI.1980

УДК 541.64:539.2:532.77

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Киреева Н. Г., Семчиков Ю. Д., Емельянов Д. Н.

В ряде случаев в практике находят применение водорастворимые полимерные электропроводящие композиции, например при изготовлении электропроводящих клеев и паст медицинского назначения. Электропроводность подобных композиций достигается введением низкомолекулярного электролита. Однако добавки некоторых солей наряду с обеспечением необходимой электропроводности системы оказывают высаливающее действие на полимер [1]. Последнее способствует интенсивному старению композиции во времени, что приводит к потере ценных реологических свойств и в конечном итоге к фазовой несовместимости системы. Поэтому изучение процесса старения водных солевых растворов полимеров и изыскание методов стабилизации их свойств представляется актуальной задачей как в теоретическом, так и в практическом отношении.

Исследование влияния неорганических солей на вязкостные свойства растворов ПВС посвящены работы [2, 3], в которых показано, что причиной изменения вязкости полимерного раствора в присутствии электролитов является взаимодействие их ионов с молекулами растворителя, а также с функциональными группами ПВС.

В настоящей работе изучены особенности структурообразования в водных концентрированных растворах ПВС в присутствии NaCl и влияние на этот процесс добавок органических веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами.

Использовали промышленный ПВС с содержанием ацетатных групп 1,6% и $M_w = 4,2 \cdot 10^4$, реактивы марки х. ч., дистиллиированную воду. Растворы ПВС в воде, содержащие NaCl, готовили одновременным растворением всех компонентов при 90–100° при постоянном перемешивании в течение 3 ч и хранили при комнатной температуре. О развитии структурообразования в солевом растворе ПВС судили по изменению модуля эластичности $E_{\text{эл}}$ и вязкости системы в процессе ее хранения. Регистрацию кривых развития деформации для определения $E_{\text{эл}}$ осуществляли на приборе Шведова, описанном в работе [4], при малом напряжении сдвига τ , не вызывающем течения системы. Вязкость растворов определяли на реовискосметре Хеппнера.

На рис. 1 представлена зависимость $E_{\text{эл}}$ и эффективной вязкости $\eta_{\text{эфф}}$ 12%-ного раствора ПВС, содержащего различное количество NaCl, от времени хранения. Из рисунка видно, что по мере увеличения содержания соли в растворе наблюдается возрастание скорости изменения вязкости и модуля эластичности, что свидетельствует об ускорении процесса структурообразования в системе. При концентрации NaCl выше 3% происходит разделение системы на две фазы сразу же после ее приготовления.

Введение в водные солевые растворы ПВС изопропилового спирта (ИПС) и изомасляной кислоты (ИМК) приводит к стабилизации эластичных и вязкостных свойств растворов. Из представленных на рис. 2 зависимостей $E_{\text{эл}}$ и $\eta_{\text{эфф}}$ системы ПВС – H₂O – NaCl – ИПС (ИМК) от времени старения следует, что эти добавки в определенном соотношении с

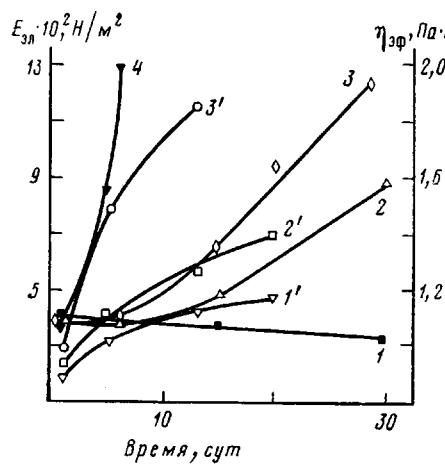


Рис. 1

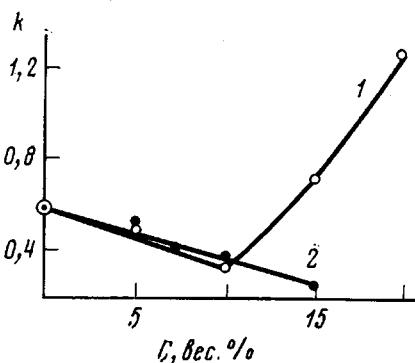


Рис. 3

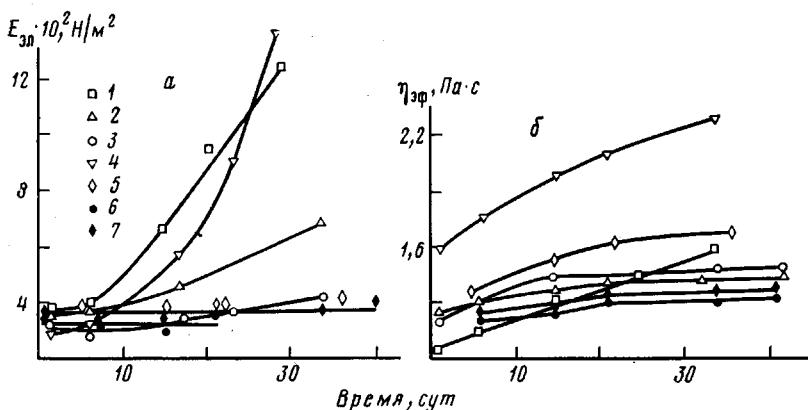


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость модуля эластичности E_{3J} при $\tau=0,14 \text{ H/m}^2$ (1-4) и эффективной вязкости $\eta_{3\phi}$ при $\tau=3,92 \cdot 10^3 \text{ H/m}^2$ (1'-3') 12%-ного солевого раствора ПВС от времени старения системы. Концентрация NaCl, вес. %: 1, 1' - 0; 2, 2' - 1,3; 3, 3' - 2,0; 4 - 2,7; температура измерения 25°

Рис. 2. Зависимость E_{3J} при $\tau=0,14 \text{ H/m}^2$ (а) и $\eta_{3\phi}$ при $\tau=3,92 \cdot 10^3 \text{ H/m}^2$ (б) 12%-ного раствора ПВС, содержащего 2 вес.% NaCl с добавками ИПС (1-4) и ИМК (5-7) от времени старения: 1 - 0, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 15, 5 - 5, 6 - 10, 7 - 15 вес.%; температура измерения 25°

Рис. 3. Зависимость константы Хаггинаса для водного солевого раствора ПВС, содержащего 2% NaCl от концентрации добавок C : 1 - ИПС, 2 - ИМК; температура измерения 25°

водой позволяют целенаправленно ускорять или замедлять структурообразование в растворе. Наилучший эффект стабилизации вязкости и эластичности таких растворов достигается в присутствии ИМК. Он заключается в достаточно быстром установлении равновесных значений реологических параметров солевой системы. Существенно важным представляется то обстоятельство, что введением определенных количеств ИМК можно регулировать вязкость раствора, практически не изменяя его эластические свойства. Однако надо отметить, что в связи с ограниченной растворимостью в воде интервал используемых концентраций ИМК составляет лишь 0-15 %. В случае применения в качестве стабилизирующей добавки ИПС отмечается экстремальная зависимость скорости структурообразования от содержания низкомолекулярного спирта в растворе. При введении ИПС в воду до 10% наблюдается замедление процесса структурообра-

зования, которое тем значительнее, чем выше концентрация спирта в системе. Дальнейшее увеличение количества изопропилового спирта приводит к интенсивному нарастанию во времени модуля эластичности и вязкости солевого раствора ПВС.

Роль добавок, ингибирующих структурирование, можно выявить при оценке термодинамического качества используемого растворителя. Из приведенных на рис. 3 значений констант Хаггинса, определенных с помощью вискозиметрического метода, следует, что обнаруженный эффект стабилизации реологических свойств вышеуказанной системы связан с изменением в присутствии поверхностно-активных веществ термодинамического качества растворителя.

Улучшение взаимной смешиваемости ограничено растворяющимся при данной температуре полимера с растворителем, по нашему мнению, обусловлено, в первую очередь, взаимодействием ИПС и ИМК с гидрофобными участками цепей макромолекул ПВС. Это приводит к ослаблению процесса структурообразования в растворе за счет снижения числа контактов гидрофобного характера между макромолекулами полимера, в результате чего уменьшается плотность пространственной сетки и усиливается подвижность отрезков макроцепей, находящихся между узлами структуры. Возрастание интенсивности структурообразования в электропроводящей системе, содержащей более 10% ИПС, надо связывать с ухудшением качества растворителя (рис. 3, кривая 1) [5].

Наряду с вышесказанным не исключается и возможность взаимодействия поверхностно-активных веществ с ионами соли. Это, в свою очередь, способствует изменению степени упорядоченности структуры воды, а следовательно, и изменению термодинамического качества растворителя, оказывающего влияние на структурообразование в системе.

Таким образом, благодаря введению в водный солевой раствор ПВС поверхностно-активных веществ можно направленно регулировать структуру полимерного раствора. Последнее позволяет получать на основе водных растворов ПВС устойчивые во времени электропрородящие композиции с заданными реологическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блешинский С. В. О всаливании и высаливании веществ. Фрунзе, 1967, с. 23.
2. Древаль В. Е., Тагер А. А., Утюмова Н. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1581.
3. Лирова Б. И., Смоляновский А. Л., Тагер А. А., Блинов В. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 731.
4. Колбановская А. С., Ребиндер П. А. Коллоидн. ж., 1950, т. 12, № 1, с. 194.
5. Тагер А. А., Древаль В. Е. Успехи химии, 1967, т. 36, № 5, с. 888.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском
государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
18.XI.1980

УДК 541.64:542.954.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА

Шелих А.Ф., Тихомиров Б.И., Немчинов И.А.

Алифатическим полимерным основаниям Шиффа (ПШО) на основе ароматических диаминов и ароматических дикарбонильных соединений (ПШО с системой сопряжения) посвящено значительное число работ [1]. Обычно такие ПШО характеризуются невысокой степенью поликонденсации, трудно растворимы, часто не плавятся. Эти особенности обусловлены повышенной жесткостью их цепей, существованием значительного межмолекулярного взаимодействия между участками сопряжения.