

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кабачник М. И., Медведев Т. Я., Дятлова Н. М., Рудомино М. В. Успехи химии, 1974, т. 43, № 9, с. 1554.
2. Рогожин С. В., Даванков В. А., Бельчич Л. А., Кабачник М. И., Медведев Т. Я., Попликарпов Ю. М. А. с. № 316704 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1971, № 30.
3. Петров К. А., Трециалина Л. В., Чижов В. М., Нестерчук А. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1540.
4. Петров К. А., Чазов В. А., Ерохина Т. С., Чернобровкина Л. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1938.

Поступила в редакцию  
2.VIII.1982

УДК 541.64 : 532.77 : 547.458.82

### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ГЛИЦИДИРОВАННОЙ ОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ

*Мясникова Л. И., Рябоконь Н. В., Емельянов Д. Н.,  
Хин Н. Н., Егорова Е. В.*

Водорастворимые полимеры широко используют в нефтедобывающей промышленности. Так, для ограничения водопритоков в нефтяные скважины и для увеличения нефтеотдачи пластов используют растворы поликариламида, гидролизованного ПАН, простых эфиров целлюлозы [1–3]. Применение полимеров для указанных целей обусловлено способностью их быстро структурироваться в присутствии ионов поливалентных металлов или путем взаимодействия с модификаторами различного типа [4–6]. Поведение подобных композиций при эксплуатации в значительной сте-

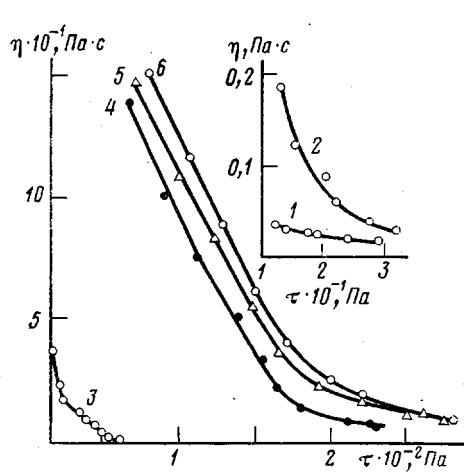


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $\tau$  1%-ного раствора ГОЭЦ. Содержание соли хрома 0 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 1,5 (4), 1,7 (5), 2,0 вес. % (6)

Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига  $\tau$  от продолжительности деформирования 1%-ного раствора ГОЭЦ, структурированного 1,7% соли хрома. Скорость сдвига  $\dot{\gamma} = 2,7$  (1), 4,5 (2), 13,5 (3), 24,3 (4) и  $72,9 \text{ с}^{-1}$  (5)

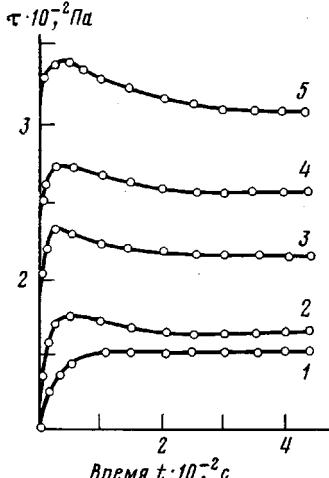


Рис. 2

пени определяется их реологическими свойствами, характеризуемыми показателями вязкоупругости, прочности и высокоэластичности растворов, которые обусловлены интенсивностью межмакромолекулярного взаимодействия и образованием структурной сетки в объеме. Основными факторами, влияющими на вязкость структурированных растворов, являются концентрация полимера и структурирующей добавки, температура и pH

среды. Наибольший интерес для практики представляют растворы водорастворимых полимеров небольших концентраций. Поэтому настоящая работа посвящена рассмотрению влияния содержания структурирующей добавки на комплекс реологических свойств растворов глицидированной оксиэтилцеллюлозы (ГОЭЦ) при pH 12–13.

Использовали ГОЭЦ, полученную по реакции взаимодействия оксиэтилцеллюлозы с глицидолом в присутствии катализатора — едкого натра при 50–55° в течение 2 ч. ММ полимера, определенная методом скоростной седиментации в соответствии с работой [7], составила  $2 \cdot 10^5$ . Исследовали 1%-ные водные растворы ГОЭЦ, величина исходной вязкости которых составила 0,03 Па·с. Структурирующим агентом служила соль трехвалентного хрома общей формулы  $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , вводимая в растворы в количестве 0,5–2,0 вес.% по отношению к весу ГОЭЦ.

Изучение комплекса реологических (аномально-вязких, деформационно-прочностных и высокозластических) свойств структурированных растворов ГОЭЦ проводили на вискозиметре «Реотест» с записывающим устройством и на приборе Шведова при 25° [8]. Вязкостные свойства растворов характеризовали зависимостью вязкости  $\eta$

#### Высокоэластические свойства структурированных растворов ГОЭЦ при $\tau=23$ Па и 25°

| Содержание соли хрома, вес.% | $\eta_y$ , % | $\eta_{v,z}$ , % | $E_{v,z}$ , Па | $E_y$ , Па | $\lambda$ , % |
|------------------------------|--------------|------------------|----------------|------------|---------------|
| 1,0                          | 260          | 43               | 54             | 10         | 25            |
| 1,5                          | 145          | 38               | 61             | 18         | 20            |
| 1,7                          | 125          | 20               | 120            | 20         | 15            |
| 2,0                          | 120          | 20               | 120            | 20         | 15            |

от напряжения сдвига  $\tau$  (рис. 1). Для характеристики деформационно-прочностных свойств систем использовали величины сдвиговой прочности  $\tau_r$ , стационарного напряжения сдвига  $\tau_s$  и прочностной тиксотропии  $\Delta\tau=(\tau_r-\tau_s)/\tau_s$ , полученные из анализа кривых развития  $\tau$  от продолжительности деформирования  $t$  при постоянной скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  (рис. 2). Высокоэластические характеристики исследуемых растворов рассчитывали по кривым развития деформации  $\gamma$  во времени  $t$  при постоянном напряжении сдвига  $\tau$  по известному методу Ребиндера. Исследуемые растворы характеризовали следующими параметрами: величинами упругой  $\gamma_y$  и высокоэластической  $\gamma_{v,z}$  деформации, модулем высокоэластичности  $E_{v,z}=\tau/\gamma_{v,z}$ , модулем упругости  $E_y$ , степенью высокоэластичности  $\lambda=E_y/E_y+E_{v,z}$ .

Анализ зависимости  $\eta(\tau)$  (рис. 1) позволил сделать вывод о том, что для исходных растворов ГОЭЦ характерна слабая аномалия вязкости, выражющаяся в снижении  $\eta$  при увеличении  $\tau$  (или  $\dot{\gamma}$ ). Такой эффект обусловлен наличием структурных образований и их разрушением в потоке. Введение в раствор ГОЭЦ соли хрома приводит к возрастанию вязкости и усилиению ее аномалии. Увеличение содержания соли в растворе от 0,5 до 1,5 вес.% усиливает структурообразование и вызывает значительный рост вязкости (рис. 1, кривые 3, 4). Дальнейшее увеличение содержания структурирующего агента в растворе до 1,7–2,0% практически не изменяет величину вязкости (рис. 1, кривые 5, 6; рис. 3, кривая 1). Таким образом, наиболее интенсивное структурообразование, обуславливающее резкий рост вязкости растворов, происходит при введении 1,0–1,5 вес.% соли хрома.

Результаты исследования деформационно-прочностных свойств структурированных растворов ГОЭЦ представлены на рис. 2 и 3. Для всех растворов, деформируемых при достаточно высокой скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ , на кривых  $\tau(t)$  обнаружен максимум, соответствующий сдвиговой прочности  $\tau_r$  систем (рис. 2). С увеличением  $\dot{\gamma}$  или концентрации соли хрома в растворе от 0,5 до 2,0% появляется и растет сдвиговая прочность  $\tau_r$  (рис. 2, рис. 3, кривая 2). Максимум прочности на кривых  $\tau(t)$  появляется только при  $\dot{\gamma}=4,5 \text{ с}^{-1}$ , а  $\tau_r$  резко возрастает при  $\dot{\gamma}>13,5 \text{ с}^{-1}$  (рис. 2). Анализ деформационно-прочностных свойств структурированных растворов ГОЭЦ позволяет предположить, что характер кривых  $\tau(t)$  при

различных  $\dot{\gamma}$  и резкость перехода через предел прочности  $\tau_r$  к напряжению стационарного течения  $\tau_s$  тесно связаны с интенсивностью подъема кривых течения  $\tau(\dot{\gamma})$  растворов. Чем больше вязкость структурированных растворов, тем меньший наклон имеют кривые  $\tau(\dot{\gamma})$ , тем больше величина  $\Delta\tau = (\tau_r - \tau_s)/\tau_s$ , определяющая прочностную тиксотропию. Можно было ожидать закономерного роста прочностной тиксотропии  $\Delta\tau$  с увеличением содержания соли хрома в растворах ГОЭЦ. Однако экспериментальные результаты показали, что величина  $\Delta\tau$  в зависимости от содержания соли хрома в растворах изменяется экстремально (рис. 3, кривая 3). Максимальная величина  $\Delta\tau$  соответствует 1,5%-ному содержанию соли хрома в растворах.

Упругая  $\gamma_u$  и высокоэластическая  $\gamma_{v.e.}$  деформации, а также модули высокоэластичности и упругости зависят не только от  $\tau$ , прикладываемого к системе, но и от содержания структурирующего агента — соли хрома в растворе (таблица). Выше было показано, что наиболее резко величины  $\eta$ ,  $\tau_r$ ,  $\Delta\tau$  возрастают при введении в раствор более 1,0% соли хрома (рис. 3). Естественно, что высокоэластические параметры структурированных растворов ГОЭЦ с увеличением содержания соли хрома изменяются идентично. Введение свыше 1,5% соли хрома в растворы уже практически не изменяет значений  $\gamma_u$ ,  $\gamma_{v.e.}$ ,  $\lambda$ ,  $E_u$ ,  $E_{v.e.}$ .

Можно предположить следующий механизм структурообразования в растворах ГОЭЦ, содержащих соль хрома. В исходном растворе ГОЭЦ структурные образования обусловлены физическими контактами макромолекул (зацеплениями, переплетениями и т. д.). Такие контакты подвижны и имеют флуктуационную природу; деформирование таких растворов вызывает лишь незначительную аномалию вязкости. Для этих растворов характерно отсутствие прочности и эластичности. Введение в раствор ГОЭЦ 0,5% структурирующего агента — соли хрома вызывает образование дополнительных структур в результате химического взаимодействия макромолекул с ионами хрома по активным гидроксильным группам в щелочной среде с образованием комплексов хелатного типа [9]. Не исключена возможность образования комплексов хелатного типа в растворах, усиливающих как внутри-, так и межмакромолекулярное взаимодействие цепей. Можно полагать, что структура исследуемых растворов представляет собой результат взаимодействий — физического и химического. Между внутри- и межмакромолекулярными комплексами хелатного типа устанавливается равновесие, сдвиг которого определяется концентрацией структурирующего агента. Увеличение содержания соли хрома в растворе способствует возникновению в объеме раствора более плотной структурной сетки, о чем свидетельствует резкое возрастание  $\eta$  и усиление ее аномалии, рост  $\tau_r$ ,  $\Delta\tau$ , появление высокоэластичности. Наиболее резкий рост реологических параметров растворов вызывает введение 1,5% соли хрома, что, по-видимому, обусловлено возникновением наибольшего числа межмакромолекулярных связей. Дальнейшее увеличение содержания соли хрома в растворах ( $\sim 1,7-2,0\%$ ) приводит к сдвигу равновесия в сторону образования внутримакромолекулярных комплексов, вызывающих лишь незначительное изменение величин  $\eta$ ,  $\tau_r$ ,  $E_{v.e.}$ ,  $E_u$ ,  $\lambda$  и уменьшение  $\Delta\tau$ .

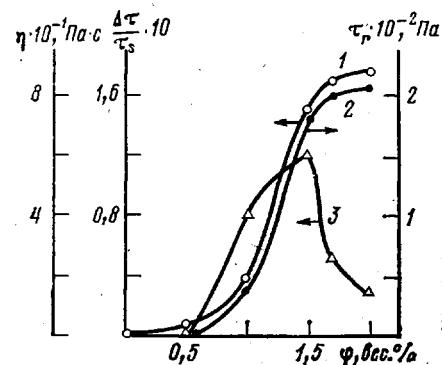


Рис. 3. Влияние содержания соли хрома  $\Phi$  в 1%-ном растворе ГОЭЦ на эффективную вязкость  $\eta$  при  $\dot{\gamma}=1,5 \text{ c}^{-1}$  (1), сдвиговую прочность  $\tau_r$  (2) и прочностную тиксотропию  $\Delta\tau/\tau_s$  (3) при  $\dot{\gamma}=8,1 \text{ c}^{-1}$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бельникович Н. Г., Болотникова Л. С., Коростелева Е. А., Кочеткова И. С., Новицкова Л. М., Панов Ю. Н., Ростовский Е. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 8, с. 597.
2. Калашник Л. Г., Новицкова Л. М., Ростовский Е. Н. А. с. 6229965 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1978, № 33.
3. Меерсон С. И., Шахова Е. М., Прокофьева М. В., Хин Н. Н. В кн.: Процессы структурообразования в растворах полимеров. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1980, с. 31.
4. Никонович Г. В., Леонтьева С. А., Дустмухамедов Х., Усманов Х. У., Гафуров Т. Г. Высокомолек. соед. 1966, т. 8, № 12, с. 2069.
5. Никонович Г. В., Сайдалиев Т., Ташнулатов Ю. Т., Усманов Х. У. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 4, с. 960.
6. Самсонова Т. И. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 7, с. 1065.
7. Голубев В. М., Билимова Е. С., Хин Н. Н., Прокофьева М. В. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 10, с. 752.
8. Белкин И. М., Биноградов Г. В., Леонов А. И. Ротационные приборы, измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов. М.: Машиностроение, 1968, с. 192.
9. Моравец Г. Макромолекулы в растворах. М.: Мир, 1967, с. 331.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете

Поступила в редакцию  
3.VIII.1982

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

УДК 541.64 : 539.2

## ПСЕВДОКАПСУЛИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ С НЕМАТИЧЕСКИМИ ЖИДКИМИ КРИСТАЛЛАМИ

*Генералова Э. В., Сонин А. С., Шибаев И. Н.*

Холестерические жидкие кристаллы широко применяют в виде псевдокапсулированных пленок [1–3]. Эти пленки представляют собой полимерную матрицу (чаще всего материалом служит ПВС), в толще которого равномерно распределены капельки-капсулы холестерила размером 1–12 мкм. Полимер хорошо защищает жидкий кристалл от разложения под воздействием кислорода воздуха и ультрафиолетового облучения [4], обеспечивает сохранность микроструктуры кристалла в капсулах, придавая в то же время пленке гибкость и прочность. Такие псевдокапсулированные пленки с успехом используют в различных прикладных областях, в частности для регистрации пространственного распределения ИК-излучения [5, 6].

Нами получены аналогичные полимерные пленки с нематиками. В качестве полимеров использовали ПВС и полиуретан. Для получения пленок с ПВС к 30 мл 15%-ного водного раствора ПВС прибавляли 9 г нематика Н-106 (смесь из Н-21, Н-22, Н-23 и Н-44), растворенного в 3 мл диоксана. Этот раствор вливался в ПВС при непрерывном механическом перемешивании смеси, находящейся в водяной бане при 80°. После 40 мин перемешивания образовавшуюся пасту охлаждали до комнатной температуры, а затем наносили на подложку из оргстекла с бортиками определенной высоты и раскатывали специальным ножом. Оптимальное соотношение концентраций жидкого кристалла и ПВС составляло (0,4–0,6) : 1. Превышение этой величины приводило к выпотеванию нематика на поверхности пленки с образованием маслянистого слоя. Уменьшение количества нематика в пленке не обеспечивало допустимого уровня рассеяния света, оставляя пленку прозрачной. Толщина образованных пленок менялась в пределах 40–60 мкм.

Пленки с полиуретаном готовили следующим образом. Нематик Н-37 в количестве 0,18 г вливали в колбу вместе с 3,5 мл 5%-ного раствора полиуретана ТПУ-17К в ТГФ, после чего смесь перемешивали. Получившийся прозрачный раствор выливали на предварительно промытую ТГФ подложку из тонкого (~6 мкм) лавсана и накрывали стеклянным колпаком, чтобы замедлить испарение растворителя. Через 6–8 ч образовывалась готовая пленка. Оптимальное весовое соотношение нематика и полиуретана составляло 0,8–1 : 1. Уменьшение количества нематика, как и в случае