

УДК 541.64:537.311:532.77

**СТАБИЛИЗАЦИЯ И РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ РАСТВОРОВ  
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

*Киреева Н. К., Семчиков Ю. Д., Емельянов Д. Н.*

Изучены закономерности старения электропроводящей системы ПВС – вода – NaCl, содержащей не более 15% полимера. Установлено существование двух областей концентрации ПВС, ответственных за различное реологическое поведение растворов при хранении. Рассмотрены возможности создания устойчивых электропроводящих водно-солевых растворов ПВС с заданными реологическими свойствами.

Растворы ПВС широко используются в производстве kleев, синтетических волокон, в пищевой промышленности, в медицине и т. д. [1]. Отличительная черта умеренно концентрированных растворов ПВС – их неустойчивость, проявляющаяся в изменении вязкостных и оптических свойств растворов со временем [2–4]. Особенно склонны к старению электропроводящие водные растворы ПВС, в которых в качестве электропроводящего компонента используют низкомолекулярный электролит. Общая схема структуры водного раствора ПВС и ее изменения в процессе хранения приведена в работе [5], а рассмотрению факторов, оказывающих влияние на старение растворов ПВС, посвящены исследования [6–10]. В работах [11–13] показано влияние природы ионов неорганических солей на растворимость и вязкостные свойства его водных растворов. Однако исследования изменения реологических свойств систем ПВС – H<sub>2</sub>O – электролит в процессе структурообразования практически отсутствуют. Так как старение растворов ПВС существенно затрудняет их практическое применение, актуальность проблемы стабилизации свойств указанных растворов во времени очевидна. Ранее нами сообщалось [14, 15] о влиянии NaCl на старение электропроводящих растворов ПВС медицинского назначения [16]. В связи с этим в настоящей работе изучены закономерности изменения во времени реологических параметров системы ПВС – H<sub>2</sub>O – NaCl и разработаны приемы их стабилизации.

Использовали промышленный ПВС с содержанием ацетатных групп 1,6% и  $M_w = 4,2 \cdot 10^4$ , NaCl, изопропиловый спирт, изомасляную кислоту, ацетат хрома (все марки х.ч.), дистиллированную воду. Растворы ПВС в воде готовили путем одновременного растворения всех компонентов изучаемой системы при непрерывном перемешивании в течение 3 ч при 90–100°. Далее растворы хранили при температуре (20±5)°. При построении диаграммы состояния системы ПВС – H<sub>2</sub>O – NaCl использовали метод светорассеяния, описанный в работе [17]. Исследование реологических свойств водно-солевых растворов проводили на реовискозиметре Хенпльера, приборе Шведова [18], а также ротационном вискозиметре «Реотест» с автоматической записью показаний. О развитии структурообразования в солевом растворе ПВС при хранении судили по изменению вязкости  $\eta$  и модуля высокогоэластичности  $E_g$  во времени, а по температурной зависимости этих параметров, а также модуля упругости  $E_u$  и сдвиговой прочности  $\tau_r$  – о характере межмолекулярного взаимодействия в растворе. Электропроводность солевых растворов ПВС оценивали путем измерения их сопротивления с помощью мостика Уитсона.

На рис. 1 показана зависимость удельного сопротивления  $\rho$  раствора ПВС от содержания в нем NaCl. Введение соли в количестве до 15% от веса полимера снижает  $\rho$  практически на порядок, и, что очень важно, значе-

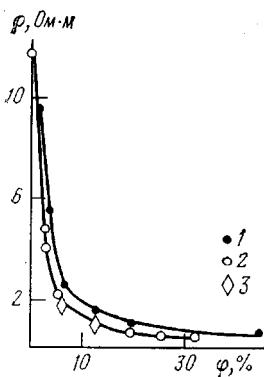


Рис. 1

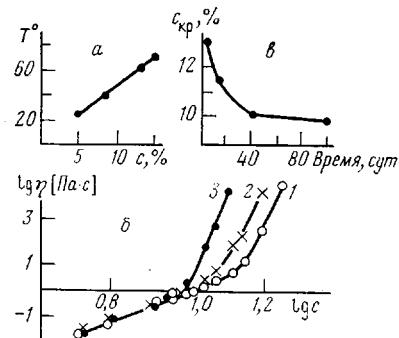


Рис. 2

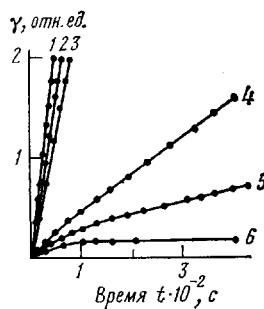


Рис. 3

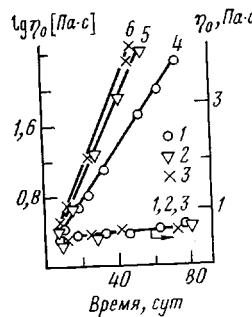


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления  $\rho$  при  $25^\circ$  водно-солевого раствора ПВС от содержания  $\varphi$  NaCl в растворе ПВС при содержании ПВС 8 (1), 12 (2) и 15 вес. % (3)

Рис. 2. Диаграмма состояния водно-солевого раствора ПВС (а) в сопоставлении с концентрационными зависимостями наибольшей пьютоновской вязкости  $\eta_0$  (б) при длительности их старения 6 (1), 13 (2), 40 и 102 сут (3); в – зависимость критической концентрации  $c_{kp}$  растворов от длительности их старения. Содержание NaCl 15 вес.% от веса ПВС;  $25^\circ$

Рис. 3. Временные зависимости деформации  $\gamma$  9- (1-3) и 12%-ных (4-6) водно-солевых растворов ПВС при длительности старения 13 (1, 4), 22 (2, 5) и 40 сут (3, 6). Содержание NaCl – 15 вес.% от веса ПВС; напряжение сдвига –  $2 \cdot 10^2$  Па;  $25^\circ$ .

Рис. 4. Зависимость наибольшей пьютоновской вязкости  $\eta_0$  9- (1-3) и 12%-ных (4-6) водно-солевого раствора ПВС от времени старения при содержании NaCl 0 (1, 4), 10 (2, 5) и 15 вес. % (3, 6),  $25^\circ$

ния удельного сопротивления раствора не изменяются в процессе хранения системы.

В отличие от электрических вязкостные и упругоэластические свойства водно-солевых растворов ПВС могут претерпевать существенные изменения при продолжительном хранении. Из диаграммы состояния системы ПВС –  $H_2O$  – NaCl, приведенной на рис. 2, следует, что изучаемые нами солевые растворы с содержанием ПВС в интервале 5–15% при температуре хранения термодинамически неустойчивы. Однако и в этой области концентраций по интенсивности старения растворы принципиально различны. Так, на кривой зависимости наибольшей вязкости  $\eta_0$  от концентрации ПВС (рис. 2, б) можно выделить две области с различной интенсивностью нарастания вязкости. Переход одной области в другую происходит при определенной критической концентрации полимера  $c_{kp}$ , значение которой при хранении растворов смещается в сторону меньших концентраций ПВС (рис. 2, в). Различие в реологическом поведении водных солевых растворов с  $c < c_{kp}$  и  $c > c_{kp}$  иллюстрируется на примере 9- и 12%-ных растворов.

В первой области концентрации (где  $c < c_{kp}$ ) наблюдается медленное нарастание вязкости раствора по мере увеличения содержания полимера,

а кривые развития деформации, приведенные на рис. 3, имеют линейный характер (деформация пропорциональна времени). Согласно рис. 4, вязкость растворов составляет  $\sim 0,5$  Па·с и независимо от содержания NaCl не изменяется при хранении растворов.

Для второй области концентрации ПВС ( $c > c_{kp}$ ) характерно резкое возрастание вязкости по мере увеличения концентрации раствора (рис. 2, б); кривые развития деформации в этих растворах свидетельствуют о высокой вязкости и высокоэластичности системы (рис. 3, кривые 4–6). В отличие от растворов с  $c < c_{kp}$  вязкость последних зависит от времени их хранения, причем чем больше концентрация ПВС в растворе, тем выше скорость нарастания вязкости системы (рис. 4, кривые 4–6).

Описанное реологическое поведение исследуемых термодинамических неустойчивых водно-солевых растворов ПВС разных концентраций связано с их структурой. Отсутствие высокоэластичности и малая вязкость растворов при  $c < c_{kp}$  свидетельствуют о том, что содержание полимера в растворе недостаточно для образования единой пространственной сетки. В растворе существуют лишь агрегаты макромолекул. Роль хлористого натрия в этой области концентрации ПВС сводится к их укрупнению вследствие снижения растворимости полимера (высаливающее действие соли). При концентрации ПВС в растворе, превышающей значение  $c_{kp}$ , вероятность образования флюктуационной пространственной сетки, ответственной за появление высокоэластичности раствора, возрастает. Присутствие в растворе NaCl способствует усилению гидрофобного взаимодействия между макромолекулами. В этом случае количество межмолекулярных связей, реализующихся преимущественно по OH-группам полимера, значительно возрастает за счет контактов гидрофобного характера, в результате чего увеличивается плотность пространственной сетки раствора.

Существование в водно-солевом растворе областей концентраций, отвечающих разным структурам растворов, открывает возможности создания устойчивых электропроводящих растворов ПВС с заданными реологическими свойствами. Возможны два пути регулирования процесса структурообразования в водном солевом растворе ПВС: во-первых, при  $c > c_{kp}$  стабилизация структуры раствора (частоты сетки) достигается путем введения добавок, препятствующих гидрофобному взаимодействию между отрезками макрочепей в пространственной сетке; во-вторых, при  $c < c_{kp}$  необходимо создание пространственной сетки определенной частоты, образующейся путем химического взаимодействия между отдельными агрегатами макромолекул в растворе.

Эффективный способ регулирования структурообразования в водно-солевом растворе ПВС – добавки веществ дифильного строения. Так, использование изопропилового спирта (ИПС) и изомасляной кислоты (ИМК) позволяет замедлить или ускорить процесс структурообразования в исследуемых системах. Наилучший эффект стабилизации вязкости и модуля высокоэластичности 12%-ного водно-солевого раствора ПВС получен в присутствии 15% ИМК и 10% ИПС от веса воды (рис. 5). В работе [15] нами показано, что роль указанных добавок в образовании структуры раствора сводится к изменению в их присутствии термодинамического качества растворителя, об улучшении которого свидетельствует уменьшение константы Хаггинса для системы ПВС – H<sub>2</sub>O – NaCl – ИПС (или ИМК) по сравнению с системой ПВС – H<sub>2</sub>O – NaCl. Улучшение взаимной смешиваемости компонентов в растворе, происходящее, очевидно, вследствие взаимодействий ИМК и ИПС с гидрофобными участками макрочепей полимера, является причиной ослабления процесса структурообразования в результате снижения числа межмолекулярных контактов гидрофобного характера.

Задача создания пространственной сетки в растворе, а следовательно, увеличения его вязкости при концентрации ПВС менее  $c_{kp}$  решена нами путем введения в раствор соли хрома (III). На рис. 6 представлена зависимость наибольшей вязкости растворов ПВС от концентрации ацетата хрома. Как видно из рис. 6, а, для каждого раствора определенной концентрации ПВС существует критическая концентрация ацетата хрома

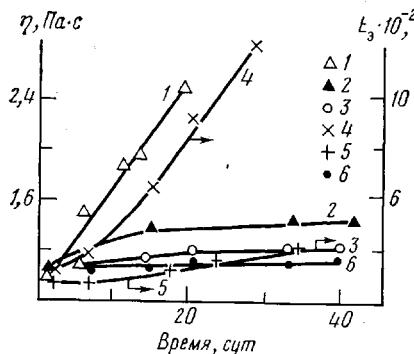


Рис. 5

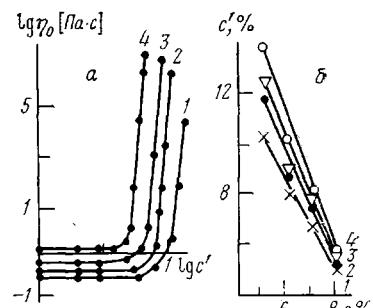


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости  $\eta$  при напряжении сдвига  $\tau = 3,9 \cdot 10^3$  Па (1–3) и модуля высокомодульности  $E_3$  при  $\tau = 0,14$  Па (4–6) 12%-ного раствора ПВС, содержащего 15% NaCl с добавками ИПС (2, 5) и ИМК (3, 6); 25°

Рис. 6. Зависимости наибольшей ньютонаской вязкости  $\eta_0$  растворов ПВС, содержащих 15% NaCl, от концентрации  $c'$  ацетата хрома в растворе при содержании ПВС 5 (1), 6 (2), 7 (3) и 8 вес.% (4) (а) и зависимость критической концентрации ацетата хрома  $c_{kp}'$  (1) и концентрации ацетата хрома  $c'$  в изовязкостных растворах с  $\eta_0 = 10$  (2),  $10^2$  (3) или  $10^3$  Па·с (4) от содержания ПВС с (б). Содержание NaCl – 15 вес.% от веса ПВС; 25°

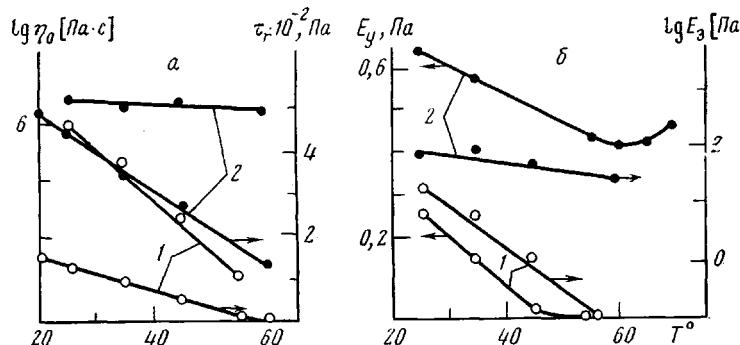


Рис. 7. Температурные зависимости наибольшей ньютонаской вязкости  $\eta_0$ , сдвиговой прочности  $\tau_r$  при скорости деформации  $24,3 \text{ с}^{-1}$  (а) и модулей упругости  $E_y$ , высокомодульности  $E_3$  при  $\tau = 4,6$  Па (б) систем 1 (1) и 2 (2)

$c_{kp}'$ , начиная с которой резко возрастает вязкость системы. Рассчитанная методом наименьших квадратов зависимость  $c_{kp}'$  от концентрации ПВС  $c$ , характеризующая начало студнеобразования в растворе при  $5\% < c < 8\%$ , описывается уравнением  $c_{kp}' = -1,8c + 19,1$  и имеет вид, представленный на рис. 6, б (кривая 1). Регулируя соотношение ПВС и ацетата хрома в системе, можно получать структурированные растворы заданной вязкости. Связь между концентрацией полимера и соли в некоторых изовязкостных системах представлена на рис. 6, б. При длительности старения до 70 сут значения измеряемых параметров для 8%-ного раствора ПВС, содержащего 15% NaCl и 7% ацетата хрома (от веса ПВС), остаются в следующих пределах:  $E_y = 62,3 - 62,9$  Па,  $E_3 = 72,0 - 73,6$  Па,  $\eta_0 = 9,0 - 9,7$  Па·с, т. е. водно-солевые растворы ПВС, полученные в присутствии ацетата хрома, представляют собой устойчивые во времени студнеобразные системы.

О прочности структур в водно-солевых растворах ПВС, полученных в присутствии изопропилового спирта при  $c > c_{kp}$  (система 1) и ацетата хрома при  $c < c_{kp}$  (система 2) можно судить по температурным зависимостям их реологических свойств, показанным на рис. 7. Различие реологического поведения исследуемых структурированных растворов при нагревании обусловлено разной природой межмолекулярных связей, ответственных за

формирование единой пространственной структуры. Известно, что застуднение растворов возможно при наличии устойчивых взаимодействий между макромолекулами или их агрегатами [19]. При концентрации ПВС в системе, превышающей  $c_{kp}$ , как указывалось выше, межмолекулярные контакты имеют физическую природу. Эти связи непрочны и легко разрушаются при нагревании, что влечет за собой уменьшение частоты сетки, а следовательно, снижение всех исследованных реологических параметров. При  $55^\circ$  наступает полное разрушение пространственной структуры систем 1 (плавление системы). При  $c < c_{kp}$  в связи с малой концентрацией ПВС структурными элементами системы являются агрегаты макромолекул, соединение которых в единую пространственную сетку осуществляется с помощью сшивющего агента — ацетата хрома. Узел пространственной структуры в присутствии соли  $\text{Cr}$  — комплексное соединение, образованное вследствие внедрения ОН-групп нескольких макроцепей ПВС в координационную сферу комплексообразователя [20].

Реологическое доказательство химической природы взаимодействия между макромолекулами — незначительное изменение (в пределах одного порядка) наибольшей ньютоновской вязкости системы 2 и сохранение ее прочности при температуре плавления системы 1 (рис. 7, а). Однако некоторое уменьшение прочности и модуля высокоэластичности системы 2 при нагревании, свидетельствующее о частичном разрушении межмолекулярных контактов, дает основание считать, что пространственная структура системы, содержащей ацетат хрома, образуется в результате взаимодействий двух типов — физического и химического. Последнее подтверждает экстремальный характер температурной зависимости модуля упругости системы 2 (рис. 7, б), свойственный студням смешанного типа [21].

Таким образом, область термодинамически неустойчивых водно-солевых растворов ПВС с точки зрения реологических свойств может быть разделена на две. Наряду с определяемой по термодинамическому признаку критической концентрацией растворения ПВС, соответствующей точке на кривой фазового равновесия при данной температуре  $c_{kp,p}$ , целесообразно ввести  $c_{kp}$ , определяемую по реологическому признаку, причем  $c_{kp} > c_{kp,p}$ . Растворы с  $c_{kp} > c > c_{kp,p}$  метастабильны и могут существовать без заметного изменения реологических свойств, а растворы с  $c > c_{kp}$  неустойчивы и самопроизвольно структурируются до образования студня, практически лишенного высокоэластических свойств. Поэтому приемы приготовления растворов, обладающих достаточно высокой вязкостью, должны быть принципиально различны. В области  $c < c_{kp}$  необходимо стимулировать образование межмолекулярных связей, например, слабыми химическими сшивками, а в области  $c > c_{kp}$ , наоборот, следует препятствовать созданию гидрофильных и гидрофобных контактов макромолекул, например, добавками соответствующих растворителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 2, с. 866.
2. Masakazu Matsumoto, Vasuji Ohyanagi. J. Polymer Sci., 1957, v. 26, № 114, p. 391.
3. Кузнецова В. А., Сорокин А. Я., Черкина Э. Э., Розенберг М. Э., Николаев А. Ф. В кн.: Полимеры на основе винилацетата / Под ред. Розенберга М. Э. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1978, с. 90.
4. Будтов В. П., Домничева Н. А., Мейя Н. В. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 3, с. 159.
5. Braun D., Walter E. Colloid and Polymer Sci., 1980, v. 258, № 4, p. 376.
6. Будтов В. П., Домничева Н. А., Трапезникова Т. В., Еженкова Л. Л., Розенберг М. Э. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1210.
7. Кленин В. И., Кленина О. В., Галактионов В. В. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 9, с. 1574.
8. Сорокин А. Я., Мейя Н. В., Толмачева Т. П., Розенберг М. Э., Брайтман А. Я. Пласт. массы, 1970, № 11, с. 11.
9. Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Будтов В. П., Домничева Н. А., Брайтман А. Я., Мейя Н. В., Розенберг М. Э. В кн.: Полимеры на основе винилацетата / Под ред. Розенберга М. Э. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1978, с. 80.
10. Оболонкова Е. С., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Коллоидн. ж., 1974, т. 63, с. 28.

11. *Volkel Yerky*. Polish J. Chem., 1981, v. 55, № 2, p. 445.
12. Древаль В. Е., Тагер А. А., Утюмова Н. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 158.
13. Лироева Б. И., Смоляновский А. Л., Тагер А. А., Блинов В. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 73.
14. Киреева Н. К., Копылова Н. А., Семчиков Ю. Д., Емельянов Д. Н. В кн.: Процессы структурообразования в растворах полимеров. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1980, с. 21.
15. Киреева Н. К., Семчиков Ю. Д., Емельянов Д. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 122.
16. Семчиков Ю. Д., Копылова Н. А., Киреева Н. К., Голубев А. А., Филиппов В. Г., Утробин В. А., Постоев В. В. А. с. 837972 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1981, № 22.
17. Кормановская Г. Н. В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Рига: Зинатне, 1967, с. 81.
18. Колбановская А. С., Ребиндер Л. А. Коллоидн. ж., 1950, т. 12, № 1, с. 194.
19. Зубов П. И., Осипов Е. А. В кн.: Механизм процессов пленкообразования полимерных растворов и дисперсий / Под ред. Зубова П. И. М.: Наука, 1966, с. 3.
20. Репин А. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1976. 24 с.
21. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974. 255 с.

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

Поступила в редакцию  
16.III.1983

## STABILIZATION AND REGULATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF ELECTROCONDUCTIVE SOLUTIONS OF POLYVINYL ALCOHOL

*Kireeva N. K., Semchikov Yu. D., Yemel'yanov D. N.*

### Summary

The regularities of ageing of electroconductive PVA – water – NaCl system containing not more than 15% of the polymer have been studied. The existence of two regions of PVA concentrations responsible for different rheological behaviour of solutions during storage is shown. The possibilities of creation of stable electroconductive water-salt solutions of PVA with definite rheological properties are discussed.