

УДК 541.64:532.77

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 1995 г. Т. Г. Лазарева, Е. В. Вашук

Институт общей и неорганической химии Академии наук Беларусь

220072 Минск, ул. Сурганова, 9

Поступила в редакцию 18.10.94 г.

Установлена возможность формирования анизотропных структур водных растворов ПВС в условиях механического воздействия при концентрации полимера до 5 мас. % в области комнатных температур, а также при более высокой концентрации (5 - 10 мас. %) в интервале 60 - 70°C, что связано с ослаблением сетки водородных связей и увеличением при этом молекулярной подвижности в области релаксационного перехода.

Водные растворы ПВС находят широкое применение для получения мембран, различного типа пленочных материалов. Структура сформированных из водных растворов пленок существенно зависит от структуры раствора и условий формирования [1]. Нами в этом плане были изучены некоторые особенности структуры водных растворов ПВС.

Для исследования использовали ПВС с $M = 4.0 \times 10^4$, степенью гидролиза 98%. С помощью ротационного вискозиметра PEOTEST-2 в интервале скоростей сдвига (скоростей вращения внутреннего цилиндра ячейки) от 3 до 1312 с^{-1} при температуре от 20 до 90°C и концентрации раствора от 1 до 16 мас. % измеряли динамическую вязкость

$$\eta = (\tau_r / D_r) \times 100,$$

где τ_r – напряжение сдвига, Па; D_r – скорость сдвига, с^{-1} . Величины τ_r и D_r определяли следующим образом:

$$\tau_r = z\alpha,$$

$$D_r = wR^2/(R^2 - r^2)$$

(z – константа цилиндра, α – показание шкалы прибора, R и r – радиусы внешнего и внутреннего цилиндра измерительной ячейки, w – скорость вращения внутреннего цилиндра).

Электрофизические свойства водных растворов оценивали с помощью измерителя комплексной проводимости Е7-15 при частоте 1 кГц.

Как известно [2], структура водных растворов ПВС существенно зависит от концентрации полимера. В разбавленных растворах макромолекулы изолированы друг от друга, и растворы

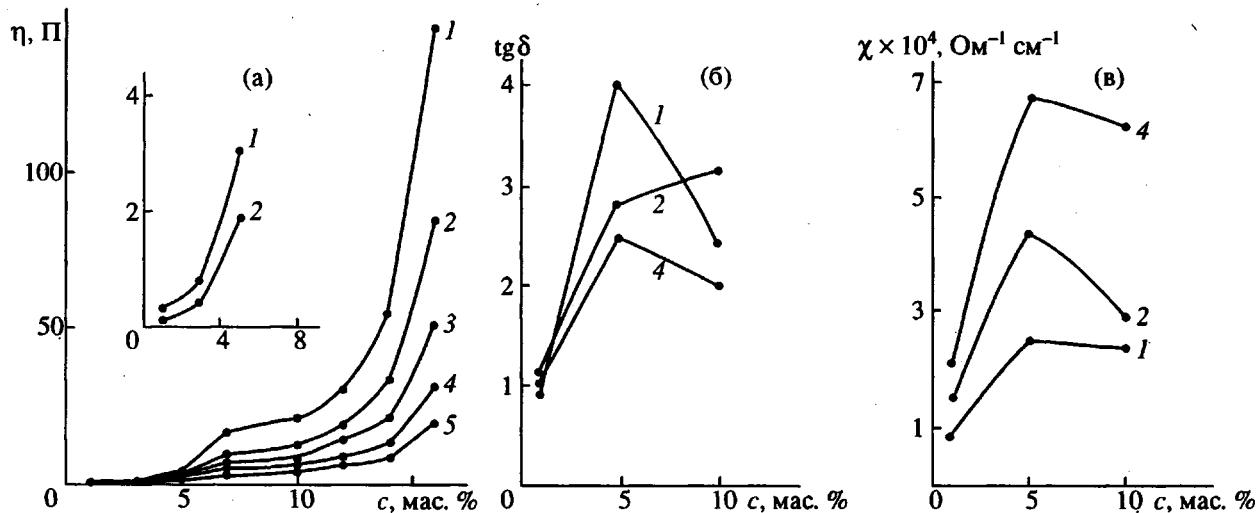


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости η при скорости сдвига $D_r = 81 \text{ с}^{-1}$ (а), тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (б) и удельной электропроводности раствора χ (в) от концентрации c раствора ПВС при 30 (1), 50 (2), 60 (3), 70 (4) и 90°C (5).

представляют собой термодинамически неустойчивые системы. Увеличение концентрации приводит к получению неравновесных систем, в которых макромолекулы связаны между собой лабильной сеткой водородных связей. При этом в зависимости от концентрации раствора изменяется конформация молекул.

На рис. 1а представлена вязкость водных растворов ПВС в зависимости от концентрации полимера. Как видно, в зависимости от концентрации ПВС имеется по крайней мере три типа структуры раствора: при концентрации до 5 мас. %, где вязкость плавно возрастает; в интервале концентраций 5 - 10 мас. % и при концентрации выше 10 мас. %. Причем концентрации 5 и 10 мас. % являются, по-видимому, критическими переходными концентрациями. Для концентрации 5 мас. % это подтверждают результаты рис. 1б, 1в, где представлены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и удельной электропроводности κ от концентрации ПВС. В области концентраций ~5 мас. % на концентрационной зависимости $\text{tg}\delta$ имеется максимум, а на концентрационной зависимости удельной электропроводности – перегиб, что можно связывать с изменением системы водородных связей макромолекул.

На рис. 2 представлены зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов различной концентрации. При концентрациях до 5 мас. % наблюдаются аномалии вязкости, которые проявляются в наличии максимумов на кривых. Максимумы наблюдаются в области скоростей сдвига до 100 c^{-1} . Увеличение концентрации раствора до 5 мас. % и выше способствует исчезновению данного эффекта и ослаблению зависимости вязкости от скорости сдвига. Однако повышение температуры раствора до $60 - 70^\circ\text{C}$ вновь приводит к существенной зависимости вязкости от скорости сдвига: вязкость значительно уменьшается при увеличении скорости сдвига до 100 c^{-1} и практически не изменяется при дальнейшем росте D_r , (рис. 2б - 2г, кривые 3).

Водные растворы ПВС являются неニュтононскими жидкостями, внутренняя структура которых существенно зависит от внешних воздействий (электрических, механических полей) [2]. В однородном поле макромолекулы такого типа могут ориентироваться, причем степень ориентации должна зависеть от градиента скоростей. Ориентационная перестройка может привести к анизотропии макросвойств раствора [3].

Приведенные на рис. 2 данные могут быть объяснены с этих же позиций. Они свидетельствуют, по нашему мнению, о том, что анизотропия пространственного расположения макромолекул ПВС в растворе с концентрацией до 5 мас. % возникает под действием механических напряжений уже в области комнатных температур. Возникновение

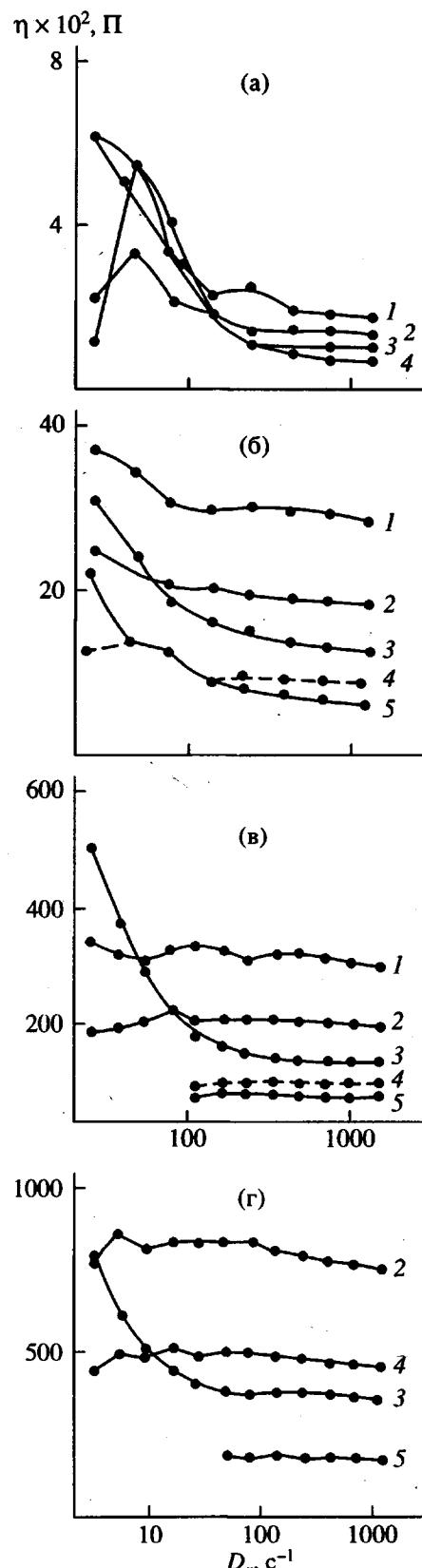


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для растворов ПВС при концентрации 1 (а), 5 (б), 12 (в) и 16 мас. % (г) и температуре 30 (1), 50 (2), 60 (3), 70 (4) и 90°C (5).

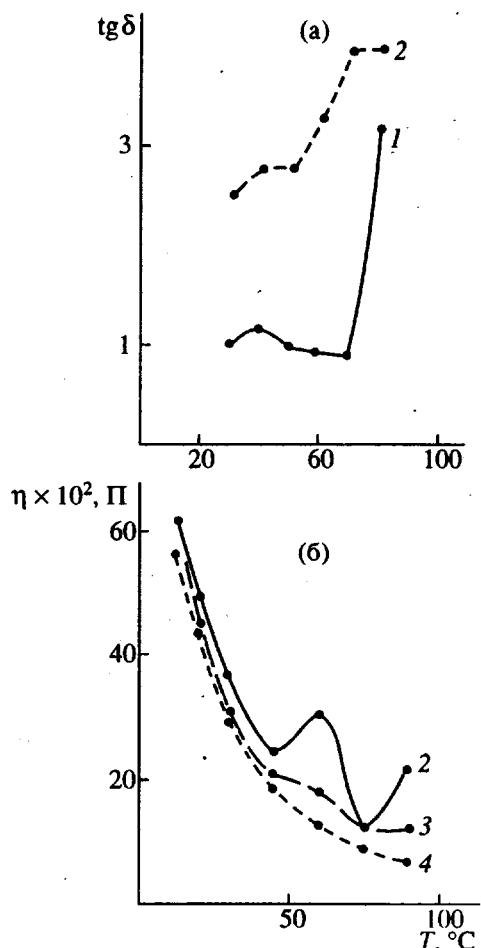


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и динамической вязкости η от температуры для 1% (1) и 5%-ного (2 - 4) растворов ПВС; скорость сдвига 27 (2), 81 (3) и 729 c^{-1} (4).

анизотропии приводит к некоторому увеличению вязкости. Анализ структурных изменений макромолекул ПВС в растворе, имеющих место в данном случае, требует дополнительных исследований с привлечением комплекса оптических методов. При этом следует учитывать возможность изменения характера внутри- и межмолекулярной ассоциации под действием механического поля [4]. Наблюдаемая при возрастании температуры раствора до $60 - 70^\circ\text{C}$ существенная зависимость вязкости от скорости сдвига (рис. 2, кривая 3),

отражает, по-видимому, вязкопластическое поведение с пределом текучести (при скорости сдвига до 100 c^{-1}) за счет образования плоскостей скольжения и течение ориентированных агрегатов (при скорости сдвига выше 100 c^{-1}) [2].

На рис. 3 за представлена зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры раствора. Видно, что $\text{tg}\delta$ для растворов ПВС существенно возрастает при увеличении температуры выше $60 - 70^\circ\text{C}$, что можно связать с ослаблением сетки водородных связей и повышением за счет этого молекулярной подвижности полимерного раствора. Это, по-видимому, и способствует изменению кривой течения в данной области температур, т.е. получению легко структурирующегося раствора. Как следует из рис. 3б, разрыв водородных связей в области $60 - 70^\circ\text{C}$ приводит и к наличию аномалии вязкости в данном температурном интервале (кривая 2), выражющейся в некотором увеличении вязкости. Зависимость данного эффекта от скорости сдвига свидетельствует, по-видимому, о том, что он связан с получением анизотропного раствора ассоциатов макромолекул под действием механических напряжений.

Таким образом, полученные результаты позволяют полагать, что растворы ПВС при концентрациях до 5 мас. % проявляют аномалии вязкости в области комнатных температур, и в них могут формироваться анизотропные структуры при механическом воздействии. При концентрации раствора выше 5 мас. % возможно формирование анизотропных структур в окрестности релаксационного перехода ($60 - 70^\circ\text{C}$), при котором за счет увеличения молекулярной подвижности вследствие ослабления водородных связей возможно возникновение областей скольжения надмолекулярных образований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee Ping // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 12. P. 3077.
2. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. С. 38.
3. Электрореологический эффект / Под ред. Лыкова А.В. Минск: Наука и техника, 1986.
4. Huggins J.P., Pedley A.M., Timbo A., Peiffer D.G. // 34th IUPAC Int. Symp. Macromol. Book Abstrs. Prague, 1992. P. 198.

Structure of Aqueous Poly(vinyl Alcohol) Solutions

T. G. Lazareva and E. V. Vashuk

Institute of General and Inorganic Chemistry, Belarussian Academy of Sciences
ul. Surganova 9, Minsk, 220072 Belarus'

Abstract – Mechanical action was found to induce the formation of anisotropic structures in aqueous poly(vinyl alcohol) solutions at room temperature, for solutions with polymer concentration less than 5 wt %, and at $60 - 70^\circ\text{C}$, for solutions with the concentration from 5 to 10 wt %. The observed effect was attributed to the deterioration of the network of hydrogen bonds and a concomitant increase in molecular mobility in the region of relaxation transition.