

УДК 541.64:547.458.82

## СВОЙСТВА ПЛЕНОК, РАСТВОРОВ И ГЕЛЕЙ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ ИЗ СМЕСЕЙ Na-КМЦ С СИНТЕТИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ

© 2006 г. Т. Е. Князева\*, И. Б. Мясникова\*\*, В. В. Медведева\*, Ю. Д. Семчиков\*\*\*

\*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

\*\*Волжская государственная академия водного транспорта  
603600 Нижний Новгород, ул. Нестерова, 5

\*\*\*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 12.07.2005 г.

Принята в печать 13.12.2005 г.

Установлена экстремальная зависимость характеристической вязкости смесей ПВС с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы и полиакриламидом от состава. Выявлена корреляция между вязкостными свойствами растворов и физико-механическими свойствами пленок смесей натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с ПВС, что свидетельствует об интерполимерном взаимодействии в этой системе. Полученные закономерности могут быть использованы для создания высокомодульных координационно спищих гелей на основе указанных смесей.

### ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени достаточно подробно изучены интерполимерные комплексы (ИПК), образованные макромолекулами полиэлектролитов и неионогенных полимеров. При этом в большей степени исследовали ИПК, образованные схожими по строению гибкоцепными макромолекулами, как правило, виниловых мономеров [1–3]. Смеси полимеров, различающихся по строению скелета и жесткости, изучены не столь подробно [4]. К типичным представителям таких систем относятся смеси полисахаридов и полимеров виниловых мономеров. Ранее было обнаружено интерполимерное взаимодействие в растворах и пленках хитозана с ПВС [5].

Задача настоящего исследования – изучение смесей натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ)–ПВС, Na-КМЦ–поливинилпирролидон (ПВП), отличительной особенностью которых является ионогенный характер жесткоцепного компонента, с целью выявления возможного интерполимерного взаимодействия и его влияния на свойства растворов, пленок и координационно спищих гелей. Для сравнения изучали также сме-

си двух гибкоцепных полимеров ПВС и полиакриламида (ПАА).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Na-КМЦ марки Celpol RX с  $M = 2.6 \times 10^5$  и степенью замещения 70%, ПАА марки Accotrol (Япония) с  $M = 5 \times 10^6$  и степенью гидролиза 17%, ПВС марки 11/2 (ГОСТ 10779-78) с  $M = 6.6 \times 10^5$  и содержанием остаточных ацетатных групп не более 1%, ПВП – лабораторный образец с  $M = 5.8 \times 10^4$ .

Растворы смесей полимеров готовили смешением растворов отдельных компонентов в дистиллированной воде в соответствующих пропорциях. Гелеобразование растворов полимеров вызывали добавлением разного количества сивающего агента – хромокалиевых квасцов  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Концентрационные границы гелеобразования, т.е. минимальные концентрации полимера и сивающего агента, при которых происходит образование геля, фиксировали визуально по потере текучести раствора под действием собственного веса [6, 7].

Характеристическую вязкость определяли с помощью вискозиметра Уббелоде при 25°C (время истечения растворителя 100 с). Для подавле-

E-mail: sbulg@mail.ru (Князева Татьяна Евгеньевна).

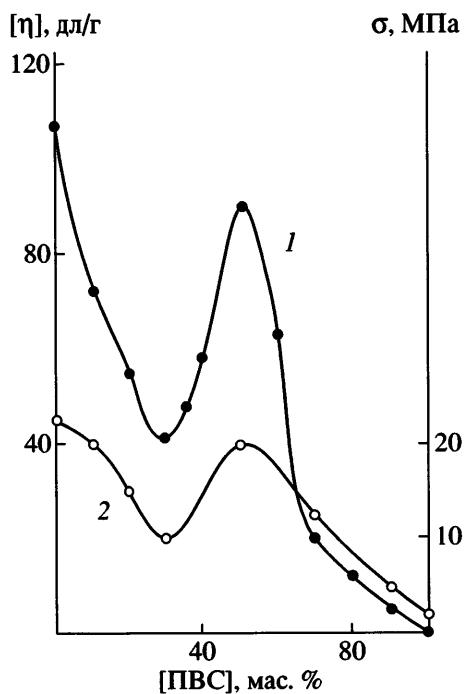


Рис. 1. Зависимости характеристической вязкости (1) и предела прочности при разрыве пленок (2) смесей Na-KMЦ-ПВС от их состава.

ния полиэлектролитного набухания в водный раствор Na-KMЦ вводили 0.005 моль/л NaCl. При этом добавление небольшого количества второго неионогенного полимера (~10%) также приводило к исчезновению эффекта полиэлектролитного набухания. Поэтому все вискозиметрические исследования смесей проводили в бидистиллированной воде без добавки низкомолекулярного электролита. Погрешность эксперимента не превышала 2%. Зависимость вязкости от напряжения сдвига измеряли на ротационном вискозиметре "Реотест". Равновесные значения модуля упругости гелей определяли на приборе Шведова [8].

Предел прочности при растяжении и максимальное удлинение при разрыве, а также модуль упругости пленок, который рассчитывали по кривой растяжения, фиксировали на разрывной машине РМИ-5.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вискозиметрическим методом было выявлено отклонение характеристической вязкости  $[\eta]$  смеси полимеров от значения, соответствующего аддитивной величине. Зависимости  $[\eta]$  смесей Na-KMЦ-ПВС, ПАА-ПВС и Na-KMЦ-ПВП от

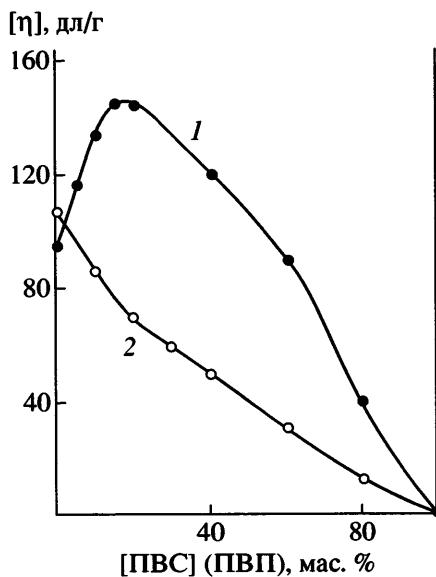


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости смесей ПАА-ПВС (1) и Na-KMЦ-ПВП (2) от их состава.

их состава представлены на рис. 1 и 2. Видно, что для первых двух систем имеют место экстремальные зависимости  $[\eta]$  от состава смеси. Для пары Na-KMЦ-ПВС обнаружен максимум при составе 50% Na-KMЦ-50% ПВС (рис. 1). Для второй системы выявлен максимум при составе 80% ПАА-20% ПВС (рис. 2). По нашему мнению, сильное положительное отклонение  $[\eta]$  от аддитивного значения и, тем более, наличие максимума свидетельствует об интерполимерном взаимодействии между макромолекулами ПВС и Na-KMЦ или ПАА посредством водородных связей.

Это предположение соответствует результатам физико-механических испытаний пленок, полученных из растворов смесей Na-KMЦ-ПВС. Из рис. 1 следует, что предел прочности при растяжении пленок  $\sigma$  в зависимости от соотношения полимерных компонентов изменяется симбатно зависимости  $[\eta]$  смеси этих полимеров от их состава. То же можно сказать о зависимости модуля упругости и разрывного удлинения пленок от состава смеси Na-KMЦ-ПВС (табл. 1).

Симбатность изменения предела прочности и относительного удлинения при разрыве имеет, на наш взгляд, принципиальное значение. Известно, что традиционные приемы модификации свойств полимеров (сополимеризация и пластификация)

**Таблица 1.** Модуль упругости  $E$  и относительное удлинение при разрыве  $\epsilon$  пленок, полученных из растворов смесей Na-КМЦ-ПВС

Содержание ПВС в смеси, мас. %	$E$ , МПа	$\epsilon$ , %
10	250	14
30	150	6
50	850	25
70	111	13
90	41	17

приводят к антибатному изменению прочности и пластичности полимеров.

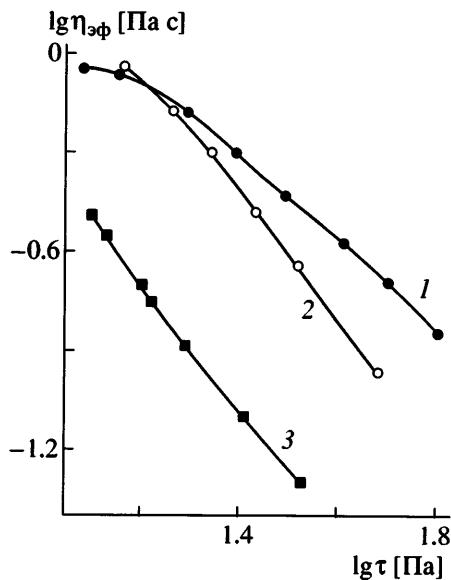
В отличие от рассмотренных систем  $[\eta]$  смеси Na-КМЦ-ПВП монотонно снижается с увеличением содержания ПВП (рис. 2, кривая 2). Таким образом, из приведенного выше экспериментального материала следует, что из трех изученных систем только в двух имеет место интерполимерное взаимодействие, а именно в парах Na-КМЦ-ПВС и ПАА-ПВС.

Дополнительную информацию о структурообразовании в системах полимер I-полимер II-вода дают исследования зависимостей эффективной вязкости  $\eta_{\text{эфф}}$  от напряжения сдвига  $\tau$  при сдвиговом течении полуразбавленных и концентрированных растворов. Для Na-КМЦ и ее смесей с

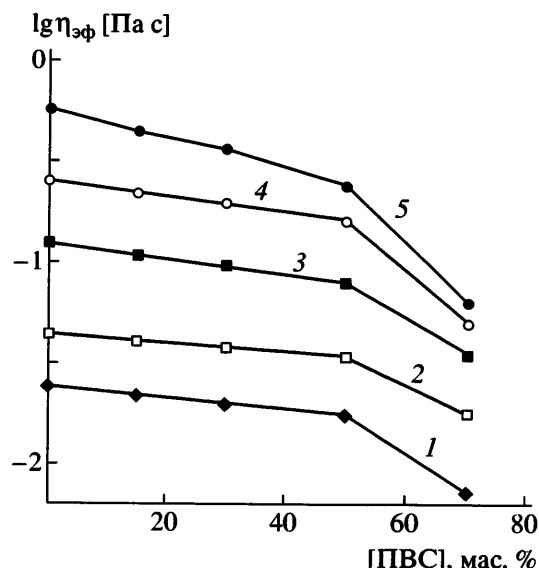
ПВС в широком диапазоне напряжений сдвига наблюдается неニュтоновское течение, причем эффективная вязкость растворов смесей полимеров с увеличением напряжения сдвига снижается более интенсивно, чем растворов Na-КМЦ (рис. 3). Это, по-видимому, связано с уменьшением относительной доли участков макромолекул Na-КМЦ, участвующих в структурообразовании, вследствие интерполимерного взаимодействия.

Совокупность упомянутых выше данных для систем Na-КМЦ-ПВС и ПАА-ПВС представлена также в виде зависимости  $\lg \eta_{\text{эфф}} - \text{состав смеси}$  (рис. 4, 5) при постоянной скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ . Видно, что для растворов смесей этих полимеров имеется резкий излом на кривых в точках, отвечающих максимуму на зависимостях  $[\eta]$  от состава смеси. Эта тенденция сохраняется и при существенном разбавлении. В отличие от этих систем, для полуразбавленных и концентрированных растворов смеси Na-КМЦ-ПВП происходит монотонное снижение  $\lg \eta_{\text{эфф}}$  в широком интервале соотношений компонентов смеси (рис. 6).

Известно, что гели Na-КМЦ, формируемые вследствие взаимодействия функциональных групп макромолекул с катионами металлов [7, 9], используют для повышения отдачи пластов в нефте- и газодобывающей промышленности.



**Рис. 3.** Кривые течения 1.0 мас. % растворов смесей Na-КМЦ-ПВС. [ПВС] = 0 (1), 30 (2) и 50 мас. % (3).



**Рис. 4.** Зависимость эффективной вязкости растворов смесей Na-КМЦ-ПВС от содержания ПВС. Концентрация раствора 0.3 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4) и 1.7 мас. % (5). Скорость сдвига  $\dot{\gamma} = 700 \text{ с}^{-1}$ .

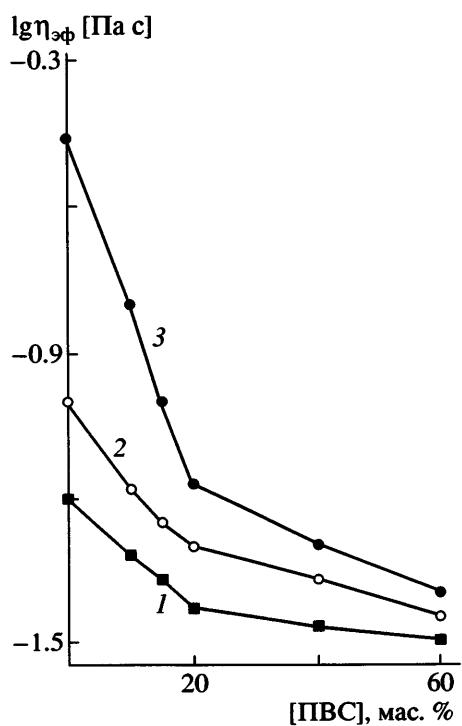


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости растворов смесей ПАА–ПВС от содержания ПВС. Концентрация раствора 0.5 (1), 0.7 (2) и 1.0 мас. % (3). Скорость сдвига  $\dot{\gamma} = 700 \text{ с}^{-1}$ .

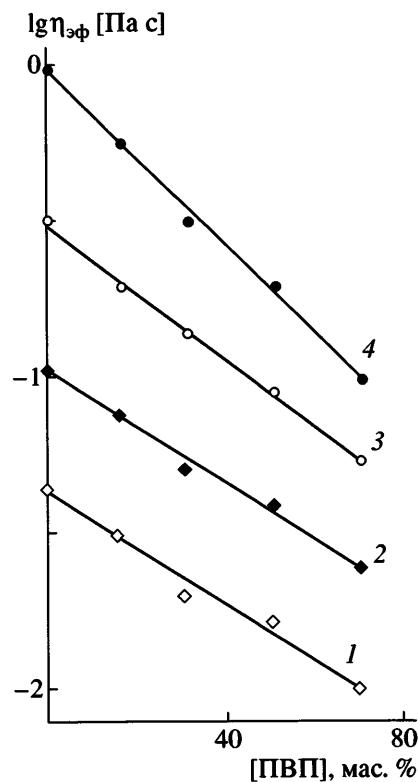


Рис. 6. Зависимость эффективной вязкости растворов смесей Na-KMЦ–ПВП от содержания ПВП. Концентрация раствора 0.3 (1), 0.5 (2), 1.0 (3) и 1.7 мас. % (4). Скорость сдвига  $\dot{\gamma} = 700 \text{ с}^{-1}$ .

Представляло интерес выявить влияние интерполимерного взаимодействия на важнейшую характеристику таких гелей – модуль упругости. Его величина имеет существенное значение для обеспечения устойчивости геля в условиях перепада давления в пластах. С этой целью получены смесевые гели Na-KMЦ с ПВС состава 70–30% и 50–50% и с ПВП состава 80–20%, а для сравнения гели ПАА–ПВС состава 80–20%.

На рис. 7 представлены изотермические диаграммы состояний систем на основе Na-KMЦ в координатах концентрация полимерной основы  $c_n$  – концентрация сшивющего агента. Из рисунка следует, что области существования гелей практически близки для растворов Na-KMЦ и Na-KMЦ–ПВС (70–30%), тогда как для смеси Na-KMЦ–ПВС состава 50–50% и Na-KMЦ–ПВП (80–20%) эта область заметно сокращается.

В табл. 2 приведены критические концентрации гелеобразования, т.е. минимальные концентрации полимера и сшивателя, ниже которых гель не образуется, а в табл. 3 – модули упругости гид-

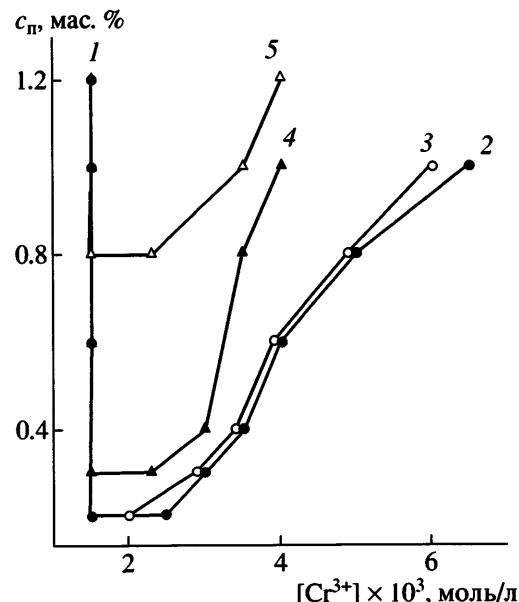


Рис. 7. Изотермические диаграммы состояний смесь Na-KMЦ–ПВС или ПВП–соль  $Cr^{3+}$ : 1 – переход раствор–гель, 2–5 – фазовое разделение системы (мгновенный синерезис). Содержание ПВС в полимерной основе 0 (2), 30 (3) и 50 мас. % (4); содержание ПВП в полимерной основе 20 мас. % (5).

**Таблица 2.** Критические концентрации гелеобразования систем

Состав полимерной основы, мас. %				$[Cr^{3+}]_{kp} \times 10^3$ , моль/л	$c_{kp}$ , мас. %
Na-КМЦ	ПАА	ПВП	ПВС		
100	—	—	—	1.5	0.2
80	—	20	—	1.5	0.8
70	—	—	30	1.5	0.2
50	—	—	50	1.5	0.3
—	100	—	—	2	0.3
—	80	—	20	4	0.4

**Таблица 3.** Влияние состава полимерной основы на модуль упругости  $G$  образующихся гелей

Состав полимерной основы, мас. %			$c_{kp}$ , мас. %	$[Cr^{3+}] \times 10^3$ , моль/л	$G$ , Па
Na-КМЦ	ПАА	ПВС			
100	—	—	1.0	2.0	42
70	—	30	1.0	2.0	122
50	—	50	1.0	2.0	27
—	100	—	0.8	5.0	176
—	80	20	0.8	5.0	96

рогелей, формирующихся в этих системах. Из представленных результатов можно сделать общий вывод о том, что в двухкомпонентных системах удается в 3 раза увеличить модуль упругости геля по отношению к исходной системе. При этом критические концентрации остаются неизменными. Обращает на себя внимание тот факт, что оптимальные композиции для сшитых гелей не совпадают по составу с системами, для которых наблюдается максимум  $[\eta]$  растворов и прочности пленок. Наоборот, в смесях Na-КМЦ и ПАА с

ПВС, состав которых соответствует образованию ИПК, увеличиваются критические концентрации гелеобразования в присутствии ионов  $Cr^{3+}$  и уменьшается модуль упругости гелей. По-видимому, интерполимерное взаимодействие приводит к экранированию функциональных групп макромолекул полимеров, что препятствует их взаимодействию с ионами  $Cr^{3+}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.
2. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977.
3. Бельникович Н.Г., Будтова Т.В., Иванова Н.П., Панарин Е.Ф., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1691.
4. Николаева О.В., Будтова Т.В., Калюжная Л.М., Бельникович Н.Г., Власова Е.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1176.
5. Мухина В.Р., Пастухова Н.В., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Кирьянов К.В., Жерненков М.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1797.
6. Allain C., Salome L. // Biological and Synthetic Polymers Networks / Ed. by Kramer O. Amsterdam: Elsevier, 1988. P. 291.
7. Медведева В.В., Мясникова Л.И., Семчиков Ю.Д., Роговина Л.З. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1040.
8. Колбановская А.С., Ребиндер П.А. // Коллоид. журн. 1950. Т. 12. № 3. С. 194.
9. Медведева В.В., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 6. С. 1074.

## Properties of Films, Solutions, and Gels Prepared from Sodium Carboxymethyl Cellulose Blends with Synthetic Polymers

T. E. Knyazeva<sup>a</sup>, I. B. Myasnikova<sup>b</sup>, V. V. Medvedeva<sup>a</sup>, and Yu. D. Semchikov<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Research Institute of Chemistry, Lobachevski State University, pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

<sup>b</sup>Volzhskaya State Academy of Water Transport, ul. Nesterova 5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

<sup>c</sup>Lobachevski State University, pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

**Abstract**—An extremal dependence of the intrinsic viscosity of poly(vinyl alcohol) blends with sodium carboxymethyl cellulose and polyacrylamide on composition has been established. A correlation between the viscosity properties of solutions and mechanical properties of films made of sodium carboxymethyl cellulose–poly(vinyl alcohol) blends is observed that is indicative of the interpolymer interaction in these systems. The obtained regularities can be used to produce high-modulus coordination-crosslinked gels based on these blends.