

ОЛЬГА АЛЕКСЕЕВА, ОЛЬГА РОЖКОВА, АННА РОДИОНОВА,
ВАЛЕРИЙ ПАДОХИН, ЯКОВ АНИКИН*

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ
ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

MECHANICAL ACTIVATION
OF LIQUID-PHASE SYSTEMS
ON THE BASIS OF HYDROXYPROPYLCELLULOSE

Аннотация

В этой статье авторы изучили эффект параметров высокоскоростной механообработки, изменяющей состояние жидкофазных систем и влияющей на структурные и реологические свойства водных растворов гидроксипропилцеллюлозы, спиртовых растворов поливинилол и их смесей.

Ключевые слова: роторно-импульсный аппарат, гидроксипропилцеллюлоза, спиртовые растворы поливинила

Abstract

In this paper, authors have studied the effect of the mechanics treatments parameters at high speed shifting conditions on the structural and rheological properties of aqueous solutions of hydroxypropylcellulose, polyvinyl alcohol and their mixtures.

Keywords: rotor-pulse machine, hydroxypropylcellulose, polyvinyl alcohol

* К. т. н. доцент Ольга Алексеева, к. т. н. Ольга Рожкова, научный сотрудник Анна Родионова, научный сотрудник Яков Аникин, научный сотрудник д. т. н. профессор Валерий Падохин, Ивановский Институт Химии Растворов РАН.

Композиции на основе смесей водорастворимых полимеров находят широкое применение в различных технологических процессах. Смешение полимеров различной химической природы позволяет решать такие задачи, как облегчение переработки, создание материалов с улучшенными физико-химическими и деформационно-прочностными свойствами. В зависимости от строения, жесткости молекулярной цепи, степени полимеризации, смешиваемые полимеры могут образовывать структуры различной надмолекулярной организации [1].

К числу наиболее эффективных способов регулирования процессов структурообразования полимерных систем относится их механохимическая активация в аппаратах роторно-импульсного типа. Применение этих аппаратов позволяет обрабатывать полимерные системы с различной вязкостью, получать однородные растворы и снизить расход реагентов [2]. Однако механохимические процессы в растворах полимеров изучены мало. Это обусловлено тем, что при механических воздействиях на смеси полимеров в активаторах роторно-импульсного типа возникает целый комплекс явлений, таких как механокрекинг, механодеструкция, фазовые и конформационные превращения макромолекул, разделить которые довольно трудно [3, 4].

В настоящей работе рассмотрено влияние параметров механической активации на структурные и вязкостные свойства водных растворов гидроксипропилцеллюлозы, поливинилового спирта, и их смесей.

1. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали образцы гидроксипропилцеллюлозы (ГОПЦ) со степенью полимеризации 690, синтезированные в ЗАО «Полицелл» (Владимир), и поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой 48100 и степенью гидролиза 98%. Для получения растворов индивидуальные полимеры с концентрациями ГОПЦ 5%_{мас.} и поливинилового спирта 11%_{мас.} растворяли в дистиллированной воде. Из растворов полимеров гравиметрически готовили смеси с различным (от 10 до 90%) содержанием компонентов. Исследуемые системы обрабатывали в аппарате роторно-импульсного типа в течение 1 мин, скорость сдвига варьировали в диапазоне от 2747,6 до 32971 с⁻¹, что соответствовало скорости вращения ротора активатора 300–3600 об/мин. Перед измерением вязкости, механически активированные растворы выдерживали в течение 4 ч. при комнатной температуре для деаэрации.

Вязкостные свойства растворов полимеров и их смесей измеряли на ротационном вискозиметре «Реотест 2.1» с рабочим узлом цилиндр-цилиндр в диапазоне скоростей сдвига 0,05 до 437,4 с⁻¹ в интервале температур 293–318 К. Параметры структурной неоднородности исследуемых многокомпонентных систем оценивали методом спектра мутности на спектрофотометре СФ-10 в интервале длин волн $\lambda = 240\text{--}450$ нм с шагом 20 нм при 293 К [5, 6].

Из исходных растворов полимеров и их смесей путем испарения растворителя получены пленки толщиной 70 мкм. Перед испытанием пленки сушили до постоянной массы, после чего проверяли отсутствие остатка растворителя.

2. Обсуждение результатов

Кривые зависимости вязкости от напряжения сдвига исследуемых растворов ГОПЦ и ПВС представляли собой неполные кривые течения неньютоновских жидкостей. Следует отметить, что и в растворах исходных полимеров, и в растворах их смесей кривые течения, полученные в режимах повышения и понижения напряжения сдвига, практически совпали в пределах ошибки реологического измерения вязкости (погрешность измерения 2%). При повышении температуры до 318 К форма кривых течения всех изученных растворов не менялась. На рис. 1, 2 приведены зависимости логарифма наибольшей ньютоновской вязкости ($\lg \eta$) и энергии активации вязкого течения (E_η) от состава смеси ГОПЦ и ПВС при 293 и 308 К. Видно, что наибольшая ньютоновская вязкость растворов в области составов $10:90 \geq \text{ГОПЦ:ПВС} \geq 90:10$ практически подчиняется закону аддитивности (рис. 1). Дальнейшее повышение содержания ПВС в системе приводит к значительному увеличению $\lg \eta$ при соотношении компонентов ГОПЦ:ПВС = 60:40. Наличие положительного отклонения $\lg \eta$ от аддитивного характерно для совместимых полимеров [7] и может быть связано с улучшением термодинамического качества растворителя (воды) по отношению к ГОПЦ при добавлении к нему другого полимера – ПВС. Подобная тенденция может наблюдаться и в случае добавления раствора ПВС к ГОПЦ. Положительное отклонение энергии активации вязкого течения в данной области составов указывает на перестройку существующей системы водородных связей в растворах в сторону их возрастания (рис. 2). Отрицательное отклонение значений $\lg \eta$ от аддитивных в соотношения компонентов

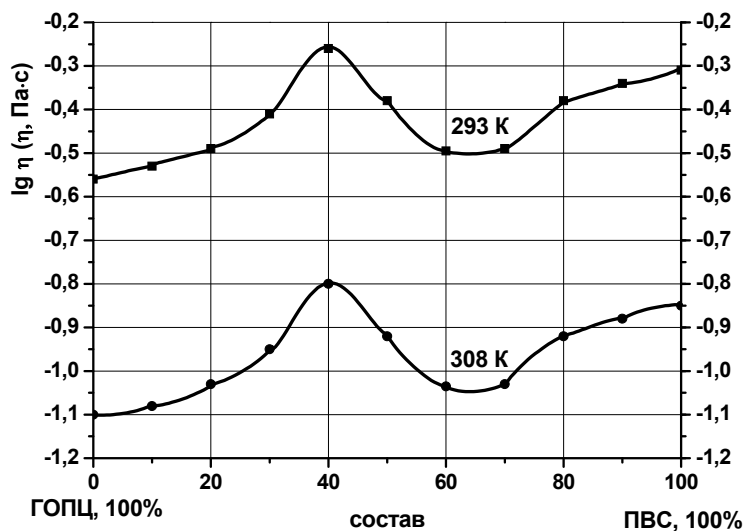


Рис. 1. Зависимость логарифма вязкости водных растворов смесей ГОПЦ и ПВС от состава при различных температурах

Fig.1. Logarithm of the viscosity of aqueous solutions of HOPC-PVA mixtures vs. their composition

ПВС:ГОПЦ \geq 50:50 может быть обусловлено как компактизацией макромолекул полимеров в случае их несовместимости, так и образованием смешанных комплексов, имеющих меньший объем в сравнении с гидродинамическими объемами молекул одного и другого полимера [8]. Кроме того, механизм течения гетерогенной смеси будет отличен от механизма течения гомогенного раствора.

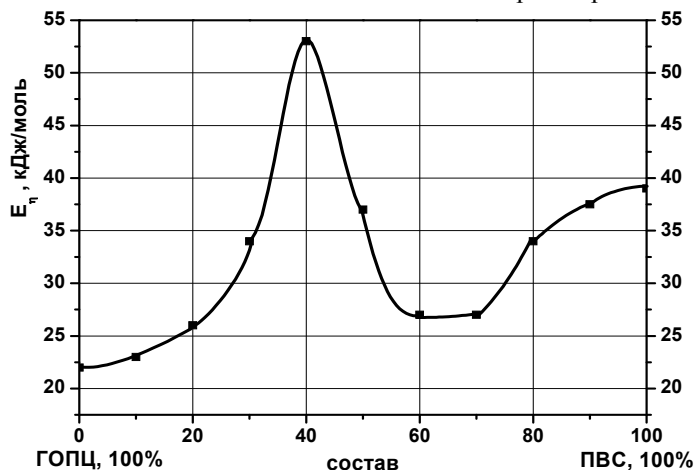


Рис. 2. Зависимость энергии активации вязкого течения от состава для смесей ГОПЦ-ПВС-Н₂O

Fig. 2. Activation energy of viscous flow of aqueous solutions of HOPC-PVA mixtures versus their composition at $\lg \tau = 1$

Наличие более плотной сетки водородных связей в растворах совместимых полимеров подтверждалось значениями параметров микрогетерогенности (табл. 1). При изучении структурной организации умеренноконцентрированных растворов смесей полимеров различного состава показано, что размеры ассоциативных образований изменяются также неаддитивно. Видно, что смеси полимеров, содержащие 60%_{мас} ГОПЦ и 40%_{мас} характеризуются наименьшими размерами частиц и их наибольшей концентрацией в единице объема, что свидетельствует о более равномерном распределении ПВС в матрице ГОПЦ.

Таблица 1

Значения размеров надмолекулярных частиц растворов смесей полимеров

Состав смеси ГОПЦ:ПВС	$r \cdot 10^9, [м]$	$N \cdot 10^{-18}$
100:0	61	2
90:10	50	3
80:20	48	4
70:30	45	5
60:40	35	6
50:50	42	5
40:60	45	4
30:70	45	3
20:80	48	3
10:90	48	3
0:100	50	2

Одним из способов регулирования реологических свойств растворов биополимеров является их механическая обработка в условиях действия высокоскоростного сдвига.

На рис. 3 представлены зависимости $\lg \eta$ исходных растворов ГОПЦ, ПВС и их смесей от механического воздействия при 293 К. Видно, что механическая обработка оказывает существенное влияние на значения динамической вязкости растворов ГОПЦ, при этом вязкость водных растворов ПВС остается практически постоянной. Растворы же ГОПЦ характеризуются экстремальной зависимостью $\lg \eta$ от интенсивности механического воздействия, причем максимальное увеличение вязкости наблюдается при $W = 500$ об/мин. Повышение вязкости, по-видимому, связано с изменением первоначальной сетки водородных связей, формированием новых надмолекулярных образований и их ориентации в потоке. В частности, механическое воздействие приводит, вероятно, к разворачиванию макромолекулярных цепей и увеличению размеров клубков макромолекул. При дальнейшем увеличении скорости вращения ротора активатора до 1000 об/мин, вязкость раствора значительно снижается.

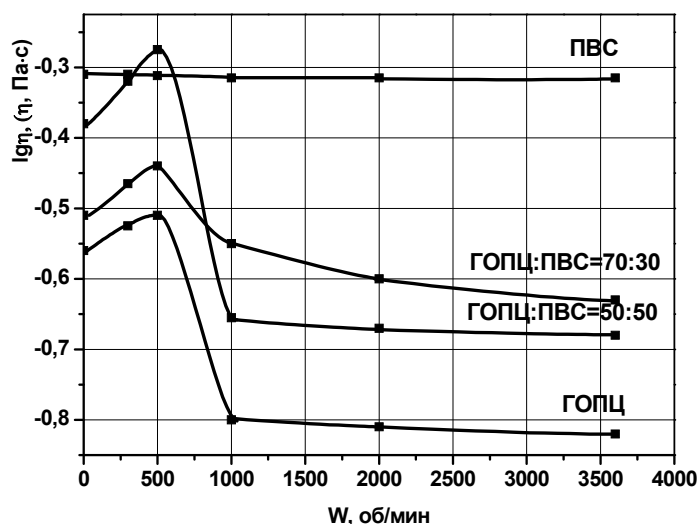


Рис. 3. Влияние скорости вращения ротора-активатора на вязкость водных растворов ГОПЦ, ПВС и их смесей при 293 К

Fig. 3. Effect of the activator rotor speed on the dynamic viscosity of aqueous solutions of HOPC and PVA at 293 K and polymer mixtures with the ratios HOPC:PVA = 70:30, 50:50

Как и в случае растворов ГОПЦ, зависимость вязкости от скорости вращения ротора активатора для смесей совместимых полимеров изменяется немонотонно. Экстремум на данной зависимости сдвигается в сторону большего содержания ПВС в смеси. Из рис. 3 видно, что механическая обработка растворов смесей полимеров с массовой долей 50%_{мас} при $W = 500$ об/мин приводит к значительному повышению вязкости и структурированию системы. Активирующее воздействие на данный

состав смеси полимеров в аппарате роторно-импульсного типа способствует гомогенизации раствора и уменьшению размеров ассоциативных образований. В области больших скоростей вращения ротора активатора наблюдалось снижение вязкости и энергии активации вязкого течения.

Целенаправленное изменение структурной организации умеренно концентрированных растворов ГОПЦ и ПВС отражается на физико-механических свойствах пленок, получаемых из них путем испарения растворителя. Физико-механические свойства пленок изучали на универсальной разрывной машине типа Instron. Средняя погрешность в измерении разрывной прочности пленок составила 5%. Так, наибольшей разрывной прочностью (400 кгс/см² при удлинении 10%) обладали пленки, полученные из растворов состава ГОПЦ:ПВС = 60:40%. Обработка данной системы в аппарате роторно-импульсного типа при $W = 500$ об/мин способствовала упрочнению пленок до 485 кгс/см². Дальнейшее увеличение интенсивных механических воздействий до 3000 об/мин привело к уменьшению разрывной прочности до 170 кгс/см².

Таким образом, проведенные исследования показали, что кратковременные кавитационные воздействия на водные растворы смесей природных и синтетических полимеров способствуют перестройке структурной организации растворов и позволяют регулировать механические свойства пленок на их основе.

Литература

- [1] Бочек А. М., Шевчук И. Л., Калюжная Л. М.: ЖПХ, **79**, №12, 2006, 2031-2036.
- [2] Ларин О. В., Липатова И. М., Макарова Л. И. и др.: Изв. ВУЗов, Технология текст, пром-сти, №4, 1999, 69-75.
- [3] Барамбойм Н. К.: *Механохимия высокомолекулярных соединений*, М.: Химия, 1971.
- [4] Промтов М. А.: *Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика*, М. Машиностроение, 2001.
- [5] Петропавловский Г. А., Васильева Г. Г., Бресткин Ю. В. и др.: ЖПХ, №2, 1983, 366-370.
- [6] Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И.: *Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем*, Саратов, СГУ, 1977.
- [7] Лазарева Т. Г., Шинкарева Е. В.: ЖПХ, **75**, №10, 2002, 1722-1725.
- [8] Ганиев Р. Ф., Алексеева О. В., Рожкова О. В.: ДАН, **417**, №1, 2007, 1-4.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №06-08-01436-а, №06-03-96346 р-центр-а и гранта Минобнауки РФ проект РНП 2.2.1.1.7280.