

УДК 544.022.822

DOI: 10.15372/ChUR2024551

EDN: QQZITD

Исследование реологических свойств гидрогелей и криогелей, полученных из водных растворов поливинилового спирта

М. С. ФУФАЕВА, В. Н. МАНЖАЙ, И. С. КОЖЕВНИКОВ

Институт химии нефти СО РАН,
Томск, Россия

E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

(Поступила 15.12.2023; принята к печати 22.12.2023)

Аннотация

Рассмотрены способы получения криогелей и гидрогелей из вязкотекучих водных растворов поливинилового спирта (ПВС) и изучены их реологические свойства. Замораживание водного раствора ПВС, выдерживание его при отрицательной температуре и последующее оттаивание при положительной температуре приводит к формированию упругих криогелей. Химическая “сшивка” индивидуальных макромолекул ПВС в пространственные сетки сопровождается переходом водных растворов в гидрогели. Для структурирования полимерных растворов химическим способом использовали тетраборат натрия и глиоксаль. Установлено, что взаимодействие указанных реагентов с функциональными группами полимера подтверждается возрастанием вязкости трехкомпонентных систем “ПВС – глиоксаль – вода” и “ПВС – тетраборат натрия – вода” с течением времени. Исследована кинетика гелеобразования продуктов химических реакций при разных концентрациях. Показано, что в обоих случаях (ПВС – глиоксаль и ПВС – тетраборат натрия) вязкость исследованных систем возрастает с увеличением концентрации низкомолекулярных реагентов. Гидрогели, образованные при положительной температуре, подвергали дополнительному циклу замораживания-оттаивания, получали криогели и исследовали реологические свойства последних. Выявлено, что упругие свойства криогелей более выражены, чем гидрогелей. Гидрогели можно использовать как мгновенно гелеобразующие системы для защиты от опасных химикатов и создания противофильтрационных барьеров в гидротехнических сооружениях, у которых после криогенного воздействия усиливаются упругие свойства.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, тетраборат натрия, глиоксаль, вязкость, криогель, гидрогель, деформация

ВВЕДЕНИЕ

Замораживание концентрированного водного раствора поливинилового спирта (ПВС) при отрицательной температуре ($T < 0$ °С) и последующее размораживание образовавшегося ледяного образца при положительной температуре ($T > 0$ °С) приводит к формированию эластичного криогеля [1]. Потеря текучести полимерной системой происходит после ее криоструктурирования не за счет химической реакции между макромолекулами и дополнительно введенными реагентами, а после циклического изменения термодинамического параметра (температуры).

Криогели, сформированные в условиях кристаллизации растворителя, не растворяются в воде, термообратимы и плавятся при температуре ~ 70 °С.

Кроме криогенного воздействия на водные растворы ПВС может быть использован другой подход, заключающийся в химический “сшивке” индивидуальных макромолекул ПВС в пространственные сетки, которые обладают упругими свойствами. “Сшивание” макромолекул ПВС можно осуществить обработкой полимерного раствора диальдегидами, тетраборатом натрия, борной кислотой, дикарбоновыми кислотами и другими соединениями [2].

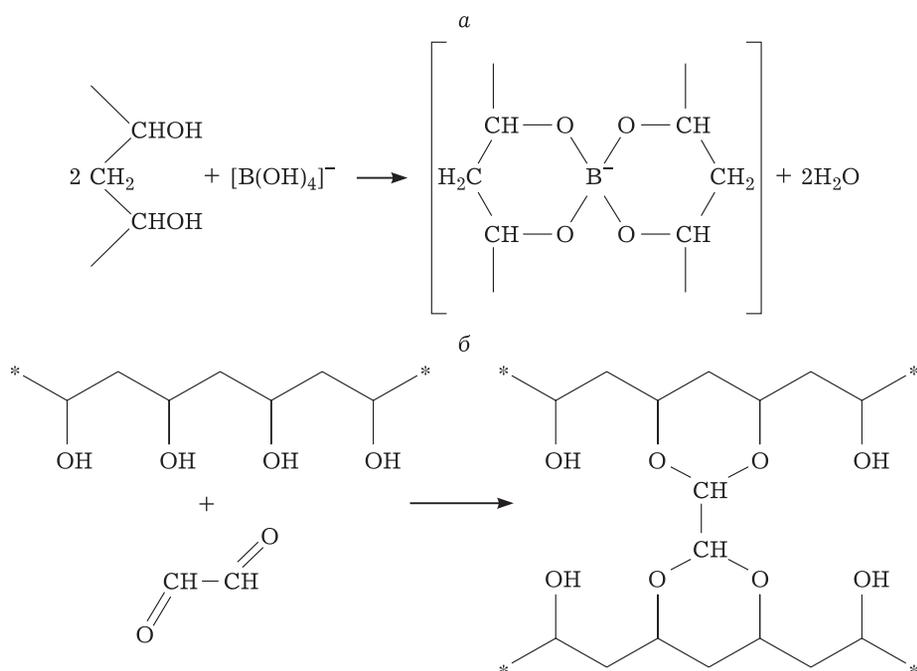
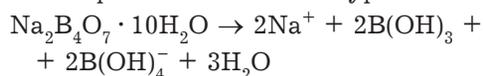


Рис. 1. Схема химических реакций: а – взаимодействия гидроксильных групп ПВС с борат-ионами; б – взаимодействия гидроксильных групп ПВС с глиоксальем. ПВС – поливиниловый спирт.

В данной работе для структурирования водных растворов ПВС химическим способом использовали тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, буру) и глиоксаль ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$).

При низких концентрациях в водных растворах тетраборат натрия полностью диссоциирует с образованием ионов натрия, борной кислоты и моноборат-ионов согласно уравнению:



При взаимодействии гидроксильных групп полимера с борат-ионами формируется гидрогель (рис. 1, а).

Реакция взаимодействия гидроксильных групп ПВС с глиоксальем с образованием ацетальных связей представлена на рис. 1, б.

Гидрогели на основе ПВС, “сшитые” тетраборатом натрия или глиоксальем, можно использовать в качестве мгновенно гелеобразующих систем, например для связывания мелкодисперсных частиц или для защиты от опасных химикатов и создания противодиффузионных барьеров в гидротехнических сооружениях [3, 4]. Для изучения физико-химических характеристик применяемых на практике сложных систем необходимо исследовать реологические свойства гидрогелей и криогелей.

Цель работы – исследование реологических свойств гидрогелей и криогелей, сформированных из водных растворов ПВС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления исходного водного раствора полимера (дисперсионная среда) использовали образец ПВС с молекулярной массой примерно $70 \cdot 10^3$, который содержит в своей структуре не более 1 % остаточных ацетатных групп после проведенного гидролиза поливинилацетата.

Для приготовления химически сшитых гидрогелей ПВС в водный раствор полимера при постоянном перемешивании вводили по каплям водные растворы тетрабората натрия или глиоксаля определенных концентраций. Одну серию приготовленных трехкомпонентных растворов выдерживали в течение 1 сут при температуре 20°C , а другую серию замораживали при температуре -20°C в течение 20 ч, далее размораживали при температуре 20°C и получали криогели из предварительно сшитых гидрогелей.

Изучение кинетики гелеобразования систем “ПВС – тетраборат натрия – вода” или “ПВС – глиоксаль – вода” проводили на вибрационном вискозиметре “Реокинетика” (Россия). Суть вибрационного метода вискозиметрии заключается в определении величины тормозящей силы, действующей со стороны жидкости на погруженный в нее колеблющийся зонд. Величина тормозящей силы зависит от вязкости исследуемой жидкости [5].

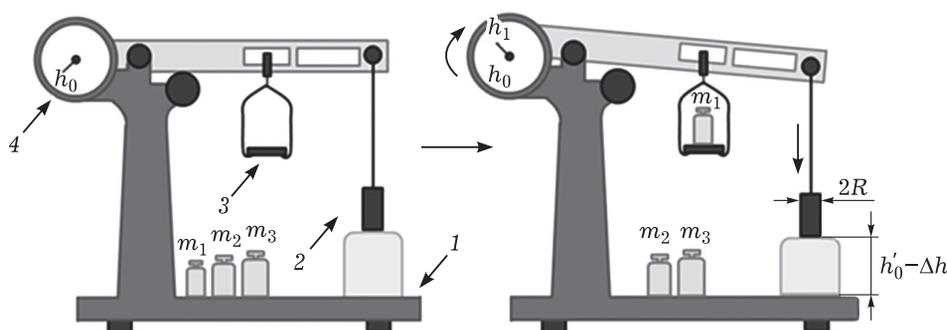


Рис. 2. Модернизированный вискозиметр Гепплера: 1 – основание прибора; 2 – шток с насадкой; 3 – чашка для грузов; 4 – измерительная шкала.

Для изучения динамики величины деформации образца с течением времени при постоянном значении нагрузки использовали модернизированный вискозиметр Гепплера, который функционирует согласно реологической модели Кельвина–Фойгта [6] (рис. 2).

Для измерения и расчета величины деформации полимерных тел образец геля или криогеля высотой (h_0) помещали на основание прибора и отпускали плечо вискозиметра. Шток с цилиндрической насадкой, площадь основания которой $S = \pi R^2$, при этом медленно опускали на поверхность образца. Следили за тем, чтобы насадка встала строго по центру образца. Фиксировали первоначальное положение штока по измерительной шкале (h_0). Затем нагружали чашку коромысла прибора грузиками (разновесами), имеющими фиксированную массу (m_n), и регистрировали показания после сжатия образца цилиндрической насадкой на величину ($h_n - h_0$) через определенные промежутки времени. Рас-

считывали относительную деформацию (γ) образца по формуле

$$\gamma = (h_0 - h)/h_0$$

где h_0 и h – высота образца до и после деформирования соответственно, м.

Заданное напряжение (τ) вычисляли по формуле

$$\tau = mg/s,$$

где m – масса образца, кг; g – ускорение свободного падения, м/с²; s – площадь торцевой поверхности штока, м².

Температуру плавления гидрогелей и криогелей определяли методом “падающего шарика” [7]. Для этого образец помещали в ампулу, на дне которой находился шарик из нержавеющей стали. Стекланную ампулу с образцом запаивали и в перевернутом состоянии ставили в сушильный шкаф при начальной температуре 30 °С. Увеличивали температуру с шагом в 1 °С и выдерживали образцы при каждой температуре 15 мин. За точку плавления принимали температуру, при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на дно сосуда.

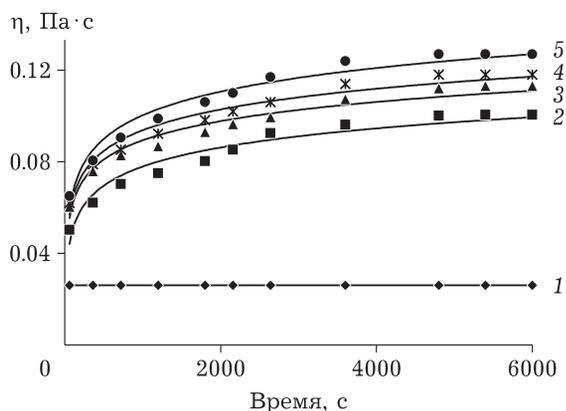


Рис. 3. Изменение вязкости (η) водного раствора ПВС (50 г/м³) при температуре 20 °С при добавлении в систему $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Концентрация $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, моль/л: 1 – 0 (двухкомпонентная система ПВС – вода); 2 – 0.0005; 3 – 0.001; 4 – 0.0015; 5 – 0.002. ПВС – поливиниловый спирт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 3 приведены результаты исследования кинетики гелеобразования продуктов химического структурирования водных растворов ПВС водным раствором тетрабората натрия.

Вязкость композиций, содержащих тетраборат натрия (кривые 2–5), резко возрастает в начальный интервал времени, и она становится заметно выше вязкости исходного двухкомпонентного раствора (ПВС – вода, кривая 1). С течением времени вязкость композиций продолжает увеличиваться, но уже с меньшей скоростью, что свидетельствует о продолжении процесса химического “сшивания” полимерных цепей и об увеличении молекулярной массы вновь воз-

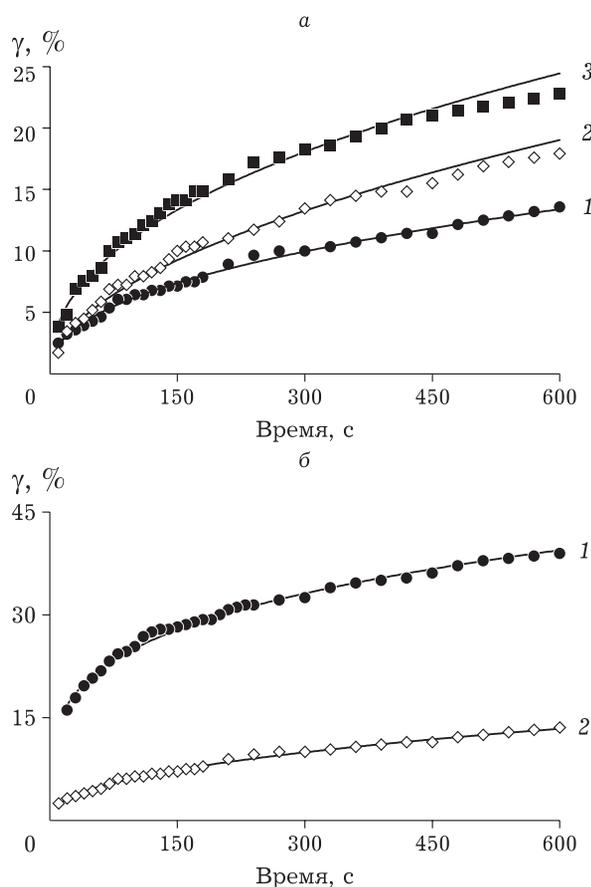


Рис. 4. а – Зависимость деформации (γ) гидрогелей от времени при постоянном напряжении. Состав гидрогеля – ПВС (50 кг/м^3) и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в концентрации 0.074 (1); 0.05(2); 0.025 моль/л (3); б – зависимость деформации гидрогеля (1) и криогеля (2) от времени. Состав образцов – ПВС (50 кг/м^3) и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0.025 моль/л).

никших макромолекул, уже состоящих из нескольких ковалентно связанных цепей. Скорость реакции и сопутствующее увеличение вязкости системы (см. рис. 1, а) заметно возрастают при повышении концентрации тетрабората натрия [8].

При исследовании пластичных свойств гидрогелей наблюдали, что с увеличением концентрации тетрабората натрия в исходном растворе ПВС (начальная концентрация ПВС 50 кг/м^3) величина деформации уменьшается (рис. 4, а). Это связано с увеличением количества химических связей между макромолекулами и ростом упругости образцов.

При сравнении поведения сформированных гидрогелей и криогелей отметили уменьшение деформации образцов криогелей (см. рис. 4, б), что свидетельствует об увеличении упругости образцов гидрогелей после их дополнительного криоструктурирования вследствие образования новых ковалентных связей между полимерными цепями.

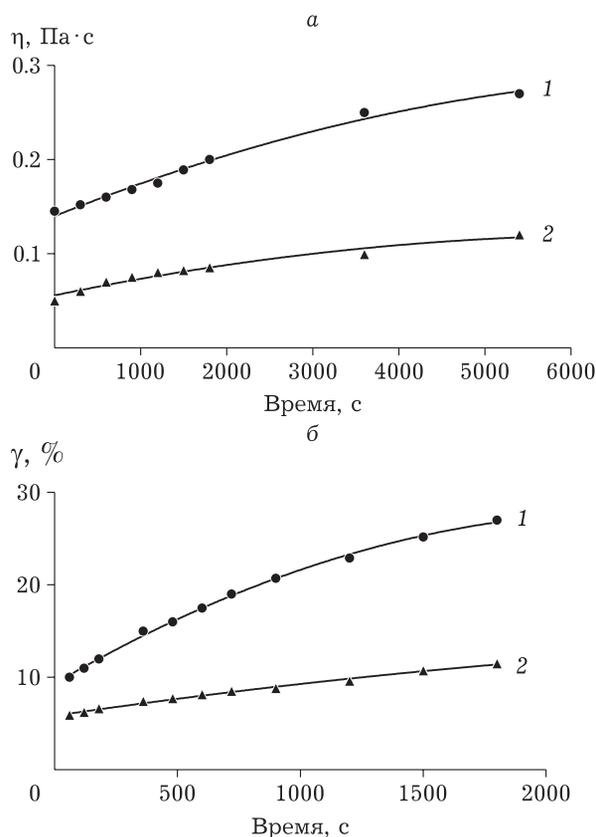


Рис. 5. Реологические исследования композиций “ПВС – глиоксаль – вода”: а – изменение вязкости (η) системы с течением времени: 1 – “ПВС (5 %) – глиоксаль (8 %) – вода (87 %)”); 2 – “ПВС (8 %) – глиоксаль (5 %) – вода (87 %)”); б – зависимость деформации (γ) образцов, состоящих из растворов ПВС (50 кг/м^3) и глиоксаля (2.5 моль/л), от времени: 1 – гидрогель; 2 – криогель.

Исследовали изменение вязкости на начальном этапе “сшивки” трехкомпонентного раствора (“ПВС – вода – глиоксаль”) при комнатной температуре ($20 \text{ }^\circ\text{C}$). При малой концентрации полимера в растворе преобладает внутримолекулярная “сшивка” цепей (рис. 5, а, кривая 1), а при высокой концентрации полимера происходит сближение макромолекул в растворе и начинает преобладать реакция молекул глиоксаля с соседними цепями, поэтому происходит укрупнение полимерных фрагментов и заметное увеличение вязкости системы (см. рис. 5, а, кривая 2). Однако скорость реакции глиоксаля с гидроксильными группами полимерной цепи ПВС и увеличение вязкости раствора заметно ниже скорости взаимодействия макромолекул ПВС с молекулами тетрабората натрия (см. рис. 3).

В эксперименте по изучению реологических свойств гидрогеля и криогеля (см. рис. 5, б) установлено, что упругость гидрогеля, полученного химической “сшивкой” при комнатной тем-

пературе, после дополнительного криоструктурирования увеличивается.

Температура плавления образцов, предварительно “сшитых” гидрогелей (тетраборатом натрия и глиоксальем) и подвергшихся криогенной обработке, примерно одинакова (~65 °С), выше по сравнению с образцами гидрогелей (~60 °С), но ниже относительно двухкомпонентных криогелей “ПВС – вода” (~70 °С).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, структурирование водных растворов ПВС можно осуществить с использованием таких реагентов, как глиоксаль и тетраборат натрия. Существование взаимодействия указанных реагентов с функциональными группами полимера подтверждается возрастанием вязкости систем “ПВС – тетраборат натрия – вода” и “ПВС – глиоксаль – вода” во времени. Отмечено, что после цикла замораживания-оттаивания трехкомпонентных систем формируются криогели, упругие свойства и температура плавления которых выше, чем у исходных гидрогелей.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируе-

мого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лозинский В. И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // *Успехи химии*. 2002. Т. 71, № 6. С. 559–585.
- 2 Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.; Л.: Изд-во Акад. наук СССР, 1960. Т. 2. 867 с.
- 3 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В. Исследование термотропных гелей для снижения фильтрации воды через зону аэрации // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2021. Т. 29, № 3. С. 234–244.
- 4 Qiu K., Netravali A. N. Fabrication and characterization of biodegradable composites based on microfibrillated cellulose and polyvinyl alcohol // *Compos. Sci. Technol*. 2012. Vol. 72, No. 13. P. 1588–1594.
- 5 Богословский А. В., Кожевников И. С., Алтунина Л. К. Вискозиметр тиксотропных жидкостей // *Журн. Сибирского федер. ун-та. Техника и технологии*. 2023. Т. 16, № 3. С. 287–295.
- 6 Малкин А. Я. Основы реологии. СПб.: Профессия, 2018. 334 с.
- 7 Подорожко Е. А., Воронцова Т. В., Лозинский В. И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 32. Морфология и физико-химические свойства композитных криогелей поливинилового спирта, наполненных микрокаплями гидрофобной жидкости // *Коллоид. журн*. 2012. Т. 74, № 1. С. 115–126.
- 8 Алтунина Л. К., Манжай В. Н., Фуфаева М. С. Композитные материалы на основе криогелей // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2023. Т. 31, № 5. С. 487–491.