
НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ПОРИСТОГО ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

© 2025 г. В. А. Ломовской*, Н. А. Абатурова, А. А. Акимова, Н. Ю. Ломовская,
И. Д. Симонов-Емельянов, В. А. Котенев, О. А. Хлебникова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия
*e-mail: lomovskoy@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 15.09.2024 г.

После доработки 28.11.2024 г.

Принята к публикации 14.02.2025 г.

Пористый поливинилформаль – один из наиболее перспективных полимерных материалов, используемых в качестве фильтров и сорбентов жидкостей.

Ключевые слова: пористый поливинилформаль, дисперсно-наполненные пластические массы

DOI: 10.31857/S0044185625010087 EDN: LDEHBN

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсно-наполненные пластические массы представляют собой полимерные композиционные материалы (ПКМ), гетерогенная гетерофазная структура которых образуется путем введения в непрерывную полимерную фазу (матрицу) дискретных твердых, жидких или газообразных частиц. В последнем случае такие системы называются газонаполненными и условно могут быть разделены по структурному признаку на три типа:

1 – пористые полимеры с жесткой структурой, которые применяются в качестве различных защитных каркасов или для снижения массы конструкции;

2 – полимеры с закрытой пористостью (теплоизоляторы и звукоизоляторы);

3 – полимеры с открытой пористостью, используемые в качестве различных фильтров для разделения и поглощения жидкостей и газов.

Использование этих полимерных систем в качестве фильтрующих элементов диктуется их свойствами, характерными для полимеров

и очень редко встречающимися у неорганических абсорбентов. Это большая впитывающая способность (полимерные абсорбенты способны впитывать до 2000% от собственной массы), способность сохранять структуру после набухания (неорганические прессованные абсорбенты при намокании рассыпаются), возможность высушивания и повторного (многократного) использования (неорганические абсорбенты помимо высушивания требуют повторной прессовки).

Одним из наиболее перспективных полимерных материалов, используемых в качестве фильтров и сорбентов жидкостей, является пористый поливинилформаль (ППВФ), имеющий ряд преимуществ перед другими полимерными сорбционными материалами.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Область применения ППВФ распространяется на следующие направления:

1. **Медицина:** микрохирургия, офтальмология, гнойная и ожоговая хирургия, дренирование гнойных ран, пролежни, полевая

хирургия – создание безворсовых перевязочных средств. Безворсовые перевязочные средства, созданные на базе ППВФ, обладают высокой сорбционной способностью из-за развитой пористой структуры и гидрофильтральности полимерного каркаса. Водопоглощающая способность данных перевязочных средств регулируется в интервале от 10 до 30 г/г. Капиллярный подъем (“капиллярность”) воды в структуре ППВФ наблюдается в интервале от 100 до 220 мм, обладает хорошей дренирующей способностью – объем, занимаемый открытыми порами в них, составляет 94–97% – и высокой стойкостью к старению. Кроме того, перевязочные средства, изготовленные из ППВФ, имеют хорошую устойчивость к ворсоотделению, так как полимерная и газовая фазы в материале образуют непрерывные взаимопроникающие трехмерные сетки. Во влажном состоянии образцы, изготовленные из ППВФ, обладают высокой эластичностью. При сушке эти образцы уменьшаются в объеме и теряют эластичность. В сухом состоянии материал обладает жесткостью, легко прессуется с уменьшением его объема в 2.5–10 раз. Прессованные изделия из ППВФ легко вводятся в полости, в которых этот материал при поглощении биологических жидкостей может увеличиваться примерно в 25 раз и становится эластичным.

2. Машиностроение: экологически чистые полировальные и пористые абразивные круги для сухой шлифовки и полировки гладких и фасонных поверхностей изделий с фасонной шлифующей поверхностью и с различным абразивом.

3. Промышленность и транспорт: регенерируемые фильтры для очистки топлив от механических примесей и воды и многоразовые патронные фильтрующие элементы из ППВФ для моторных топлив, масел и других нефтепродуктов. Данный материал имеет развитую пористую структуру, состоящую из множества открытых взаимопроникающих пор, размеры которых могут поддерживаться в интервале от 10 мкм до 1 мм и обладает большой степенью фильтрации механических и грязевых примесей с одновременной сорбцией воды из фильтруемых органических жидкостей. В обычном состоянии, а также в среде углеводородов (жидких топлив) и других неполярных жидкостях фильтрующий материал находится в стеклообразном (жестком) состоянии. При фильтрации и поглощении из углеводородных топлив воды материал фильтра набухает и становится эластичным, поэтому фильтроэлементы легко многократно

регенерируются путем ополаскивания и отжатия в чистой и теплой воде, дальнейшей сушки и прессования. В табл. 1 представлены технические характеристики фильтрующих элементов, изготовленных из ППВФ.

Анализ образцов углеводородного топлива, проведенный в лаборатории методов скрининга и канцерогенов НИИ канцерогенеза ОНЦ РАМН, показал, что после фильтрации на данном материале наблюдается суммарное снижение содержания канцерогенных (по индикатору бенз- α -пирену) и неканцерогенных поверхностно активных углеводородов. Анализ проводился по пирену – предшественнику образования высококанцерогенных и мутагенных

Таблица 1. Технические характеристики фильтрующих элементов, изготовленных из ППВФ

Характеристики фильтруемой среды	
1.	Вязкость фильтруемой среды (при 50°C)
	Содержание воды
Характеристики фильтроэлемента	
2.	Плотность в сухом состоянии
	Максимальная пропускная способность
	Тонкость фильтрации
	Коэффициент полноты отсева механических примесей
	Масса удерживаемой воды от массы фильтроэлемента в потоке
	Водопоглощение в статике за 2 часа (на грамм материала фильтроэлемента)
Эксплуатационные параметры	
3.	Максимальное давление на входе в фильтр
	Максимальная температура фильтруемого продукта
	Срок службы
	Регенерация фильтроэлемента при перепаде давления

нитропроизводных пирена, и после полного цикла фильтрации данное снижение составило 51.5 и 52.6% соответственно (табл. 2).

4. Радиоэлектроника, оптика, полиграфия: салфетки и осушающие валики для протирки поверхностей насухо без следов и остаточных ворсовых включений.

Таблица 2. Контроль содержания канцерогенных (по индикатору бенз- α -пирену) и неканцерогенных поверхностно активных углеводородов в структуре ППВФ

Образец	Содержание бенз- α -пирена, мкг/кг	Содержание пирена, мкг/кг
Исходное топливо	22.8	2323
Топливо после сепарации	17.6	1616

5. Полиграфическое и офисное оборудование: штемпельные подушки и красящие валики.

Пористый поливинилформаль (ППВФ) представляет собой газонаполненный полимерный материал, имеющий в своей структуре развитую поверхность сообщающихся пор и большое количество гидрофильных полярных групп на этой поверхности. ППВФ способен поглощать воду из углеводородных топлив в достаточно большом количестве, при этом оставаясь инертным к углеводородам, входящим в состав топлива (парафиновые, нафталевые и ароматические углеводороды) и нерастворимым в абсорбируемой воде.

Структура ППВФ является конденсационной, состоящей из сросшихся в ажурную пространственную сетку полимерных глобул, образующихся в процессе синтеза (рис. 1), которая является основой образования пор [1, 2]. Конденсационные структуры в дисперсных системах возникают из метастабильных гомогенных сред в процессе образования новой дисперсной фазы.

Получение дисперсных структур конденсационными методами включает в себя три типа процессов, схематично представленных на рис. 2:

1) возникновение частиц новой фазы в исходных метастабильных гомогенных системах,

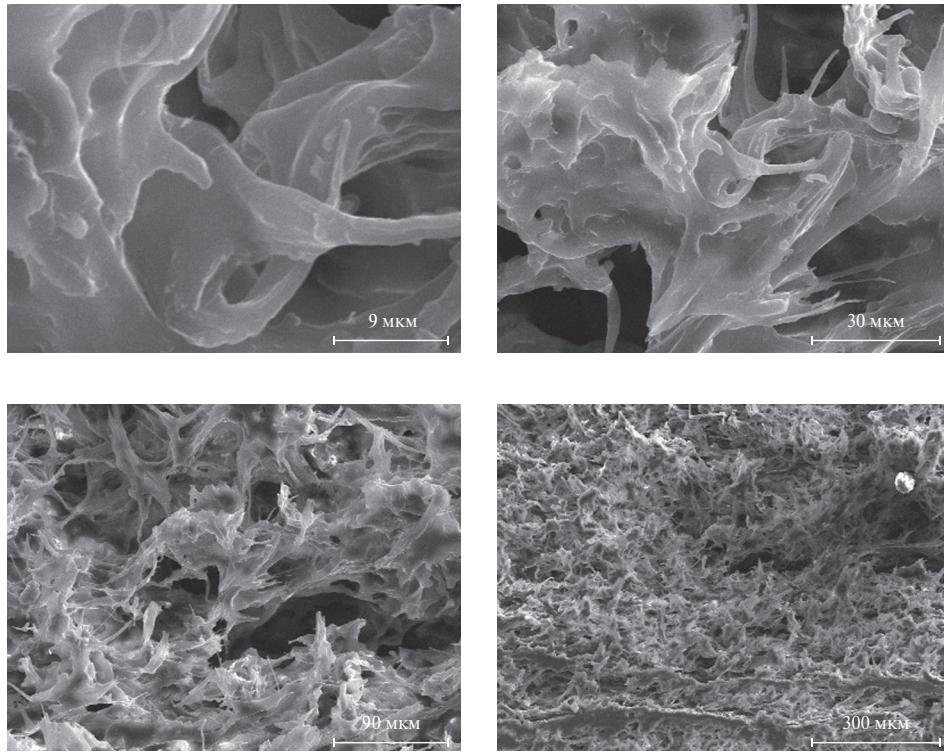


Рис. 1. Конденсационная структура поливинилформала (ППВФ), синтезированная из поливинилового спирта (ПВС 16/1 ГОСТ 10779-78) с молекулярной массой $M_w = 4.74 \times 10^4$ и степенью гидролиза $\mathcal{G} \approx 85\%$. Содержание ацетатных групп составляло 2.0%. Различная степень увеличения.

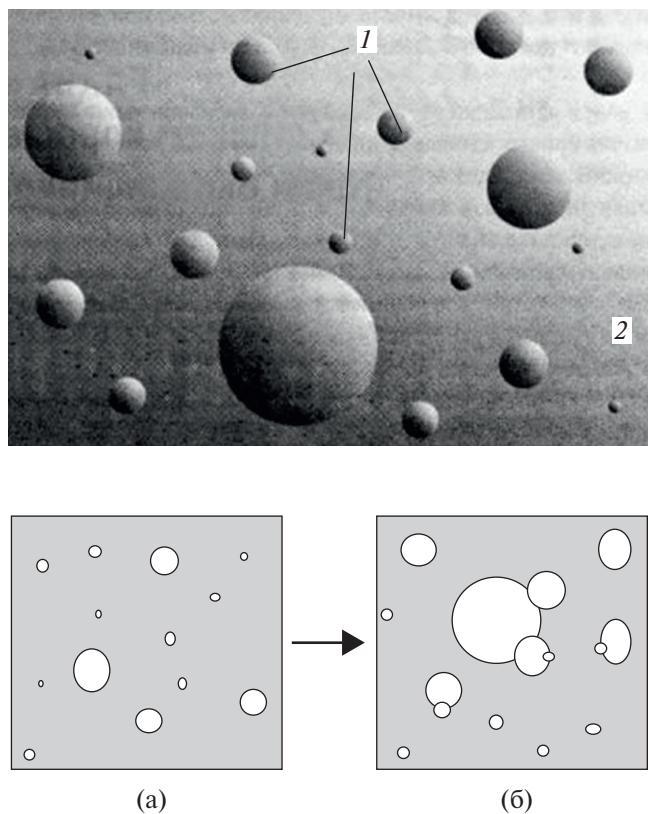


Рис. 2. Схематическое изображение процесса образования конденсационных структур: 1 – зародыши ППВФ; 2 – водный раствор ПВС; (а) – зародыши новой фазы ППВФ и образование глобул в среде нерастворителя; (б) – увеличение размеров глобул и их коалесценция.

- 2) рост этих частиц,
- 3) взаимодействие этих частиц и их срастание.

Неполная коалесценция и отверждение выделившихся фаз приводят к возникновению сетчатых высокомолекулярных конденсационных структур первого рода, состоящих из сросшихся частиц концентрированной полимерной фазы, или ячеистых конденсационных структур второго рода, представляющих собой непрерывную концентрированную полимерную фазу, содержащую систему микроскопических полостей, заполненных разбавленным раствором.

Конденсационные структуры первого рода образованы глобулами поливинилформаля диаметром в несколько микрон, слипшимися в цепочки, образующие ажурную пространственную сетку. При повышении концентрации полимера в исходной реакционной смеси

приводит к постепенному переходу от сетчатых структур первого рода к ячеистым структурам второго рода [3].

Технологический процесс синтеза ППВФ конденсационным методом сводится к следующим этапам:

1. Создание исходного метастабильного пересыщенного раствора исходной полимерной системы.

Пересыщенные растворы могут быть созданы изменением температуры (охлаждением или нагреванием) стабильных растворов; изменением состава среды путем обогащения ее нерастворителем при испарении летучих компонентов или при диффузионном разбавлении, происходящем в результате достаточно длительного контакта слоя вязкого раствора со слоем нерастворимого вещества из компонентов раствора.

2. Разделение гомогенной метастабильной системы на две фазы.

Разделение гомогенной метастабильной системы на две фазы приводит к выделению частиц концентрированной полимерной фазы в количестве, достаточном для образования пространственной полимерной сетки, или к выделению капель разбавленного раствора из концентрированного раствора в таких условиях, чтобы быстро твердеющая полимерная фаза образовала прочный каркас.

3. Формирование пространственной фазовой полимерной структуры в процессе приближения системы к равновесию.

4. Фиксация пористой структуры.

5. Удаление дисперсионной среды (замещение ее воздухом).

Условия проведения каждого из этих этапов оказывают значительное влияние на структуру и физико-химические свойства синтезированной системы ППВФ.

В данной работе рассмотрены физико-химические характеристики нерастворимой глобулярной структуры ППВФ, полученной методом конденсационного структурообразования из дисперсионной водной реакционной среды, куда входят:

а – водный раствор поливинилового спирта (базовый компонент реакции);

б – формальдегид (CH_2O или HCHO) для проведения реакции ацеталирования;

в – минеральная кислота (H_2SO_4) – катализатор реакции ацеталирования.

Формальдегид при взаимодействии с ПВС образует ацетали. При протекании реакции

ацетилирования ПВС с формальдегидом происходят следующие процессы:

- отверждение дисперсной системы;
- формирование макропористой структуры из дисперсной фазы;
- образование микропористой структуры в дисперсионной среде в результате конденсационного структурообразования.

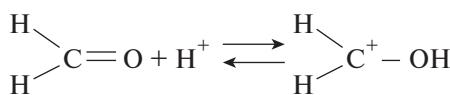
Реакция ацетилирования протекает в присутствии кислотных катализаторов по трем направлениям:

- 1) внутримолекулярное ацетилирование 1,3-гликолевых групп с образованием прочных шестичленных ацетальных колец;
- 2) внутримолекулярное ацетилирование 1,2-гликолевых групп с образованием пятичленных колец;
- 3) межмолекулярное ацетилирование, при котором ацетальные мостики сшивают две молекулы полимера.

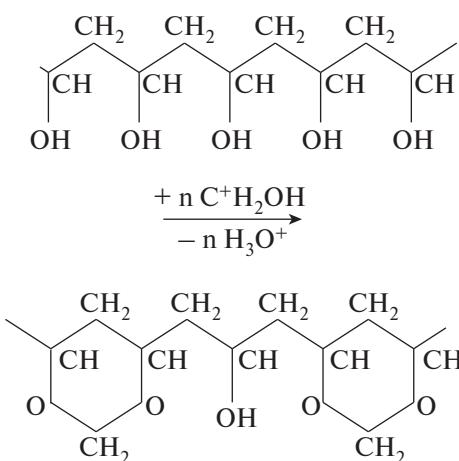
Первое из этих направлений преобладает над остальными.

В качестве катализаторов реакции ацетилирования применяют сильные минеральные и органические кислоты.

В растворах альдегидов в присутствии веществ, отщепляющих протон, быстро устанавливается равновесие:



Ацетилирование ПВС протекает в одну стадию: протонированный альдегид $\text{C}^+\text{H}_2\text{OH}$ реагирует одновременно с парой смежных гидроксилов участка цепи ПВС, замыкая ацетальное кольцо:



Кинетика начального этапа этого процесса с достаточной точностью описывается уравнением [4–9]:

$$-\frac{dC_a}{dt} = k_a h_0 C_a C_p, \quad (2)$$

где C_p – концентрация гидроксильных групп полимера, способных вступать в реакцию ацетилирования; C_a – концентрация альдегида; h_0 – функция кислотности Гамметта – $\frac{\gamma_B \alpha_{H^+}}{\gamma_B H^+}$ (α_{H^+} – активность ионов водорода, γ_B – коэффициент активности нейтрального основания, $\gamma_B H^+$ – коэффициент активности протонированного основания в данной среде); $k_a = k k_0$ (k – константа скорости прямой реакции; k_0 – термодинамическая константа равновесия взаимодействия альдегида с ионом водорода, равная $\frac{[C + \text{H}_2\text{OH}]}{h_0 C_a}$); t – время.

Кинетика начального этапа процесса ацетилирования ПВС может быть также описана соотношением вида:

$$\frac{d\alpha_p}{dt} = k_a h_0 C_p^0 \left(\frac{2C_a^0}{C_p^0} - \alpha_p \right) (1 - \alpha_p), \quad (3)$$

где α_p – степень замещения гидроксильных групп ацетальными; C_p^0 и C_a^0 – начальные концентрации соответствующих концентраций.

Каждая энергия активации реакции ацетилирования при взаимодействии ПВС с формальдегидом равна 72.9 кДж/моль.

Если концентрация альдегида в системе достаточно мала, может оказываться обратная реакция гидролиза ацетала.

Другим существенным фактором, влияющим на процесс, является постепенное образование неспособных к дальнейшему замещению уединенных гидроксильных групп при беспорядочном попарном замещении гидроксильных групп ацетальными [4–9]. Это явление приводит к тому, что, как показал Флори, максимальная степень замещения не может превышать значения, равного:

$$\alpha_\infty = 1 - \beta_\infty = 1 - e^{-2} = 0.8647. \quad (4)$$

Расчеты показывают, что доля уединенных функциональных групп β при процессах попарного замещения функциональных групп цепных макромолекул является функцией общей степени замещения α_p , т.е. доли общего числа

функциональных групп, замещенной к данному моменту времени:

$$\beta = \frac{1 - \alpha_p}{4} \ln^2(1 - \alpha_p). \quad (5)$$

Поправка на образование уединенных гидроксильных групп, которую необходимо ввести в уравнения кинетики ацетилирования, сводится к замене выражения для действующей концентрации гидроксильных групп:

$$C_p = C_p^0 (1 - \alpha_p) \quad (6)$$

соотношением:

$$\begin{aligned} C_p &= C_p^0 (1 - \alpha_p - \beta) = \\ &= C_p^0 (1 - \alpha_p) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_p}{dt} &= k_a h_0 C_p^0 \left(\frac{2C_a^0}{C_p^0} - \alpha_p \right) \left(1 - \right. \\ &\quad \left. - \alpha_p \right) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Решение последнего дифференциального уравнения целесообразно отыскивать в форме равенств:

$$V(\alpha_p, b) = k_a h_0 C_p^0 t \quad (9)$$

или

$$bV(\alpha_p, b) = 2k_a h_0 C_a^0 t. \quad (10)$$

где $V(\alpha_p, b)$ – функция от степени замещения гидроксильных групп полимера α_p и от параметра $b = \frac{2C_a^0}{C_p^0}$, определяемая интегралом:

$$V(\alpha_p, b) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha_p}{(b - \alpha_p)(1 - \alpha_p) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right]}. \quad (11)$$

Рассчитанная зависимость степени превращения α_p от величины, пропорциональной времени взаимодействия $V(\alpha_p, b) = k_0 h_0 C_p^0 t$, представлена графически на рис. 3.

Анализ полученных зависимостей показывает, что с ростом величины параметра b процесс ацетилирования проходит быстрее и до большей степени превращения. Поскольку

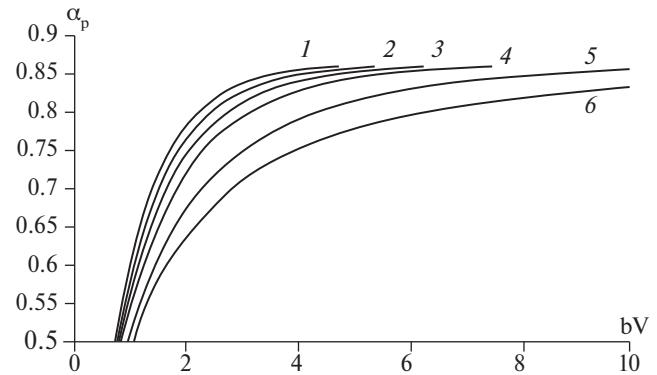


Рис. 3. Зависимость степени замещения функциональных групп полимера α_p от величины $bV(\alpha_p, b) = 2k_a h_0 C_a^0 t$ при различных значениях параметра $b = \frac{2C_a^0}{C_p^0}$: (1) – 1.00; (2) – 1.25; (3) – 2.00; (4) – 3.00; (5) – 6.00; (6) – ∞ .

параметр b характеризует отношение начальной концентрации альдегида к начальной концентрации функциональных групп полимера, можно утверждать, что избыток альдегида является положительным фактором при синтезе ППВФ.

Дальнейшая реакция ацетилирования проходит в гетерогенных условиях, и ее кинетика описывается уравнением [10]:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_p}{dt} &= k_a h_0 \chi (b - \alpha_p) \left(1 - \right. \\ &\quad \left. - \alpha_p \right) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right] \end{aligned} \quad (12)$$

Уравнение (12) отличается от уравнения гомогенной системы (уравнение 3) только наличием параметра $\chi = \frac{\lambda}{[1 - \nu(1 - \lambda)]}$, где λ – коэффициент распределения, не изменяющийся в ходе реакции ацетилирования, ν – объемная доля полимерной фазы в первоначальном общем объеме полимерного раствора.

Аналогично, как и для гомогенной реакции, функция от степени замещения гидроксильных групп полимера α_p и от параметра $b = \frac{2C_a^0}{C_p^0}$ (соотношения 9–11) будет определяться в виде:

$$V(\alpha_p, b) = V(\alpha_{p1}, b) + k_a h_0 \chi C_p^0 (t - t_1), \quad (13)$$

или

$$bV(\alpha_p, b) = bV(\alpha_{p1}, b) + 2k_a h_0 \chi C_a^0 (t - t_1), \quad (14)$$

где t_1 — время реакции, при котором достигается “критическая” степень ацетилирования α_p^1 .

При этом следует отметить тот экспериментально подтверждаемый факт, что гомогенный процесс ацетилирования при синтезе ППВФ конденсационным методом проходит гораздо быстрее гетерогенного. Кроме того, было установлено, что исходная концентрация полиме-ра, при прочих равных условиях, слабо влияет на кинетику гетерогенного ацетилирования ПВС [4–7] (рис. 4).

Влияние концентрации формальдегида C_a^0 на кинетику реакции ацетилирования водного раствора ПВС представлено на рис. 5.

Как уже отмечалось, высокая концентрация альдегида способствует высокой и быстрой конверсии реагентов при синтезе.

Влияние начальной концентрации серной кислоты на кинетику ацетилирования водного раствора ПВС представлено на рис. 6.

Как видно из графической зависимости, повышенная концентрация кислоты способствует ускорению реакции ацетилирования и увеличивает степень ее завершенности.

Влияние температуры на кинетику ацетилирования ПВС представлено на рис. 7.

Повышение температуры конверсии способствует ускорению процесса и повышению степени превращения.

На рис. 8 представлено изменение структуры ПВФ в зависимости от времени процесса

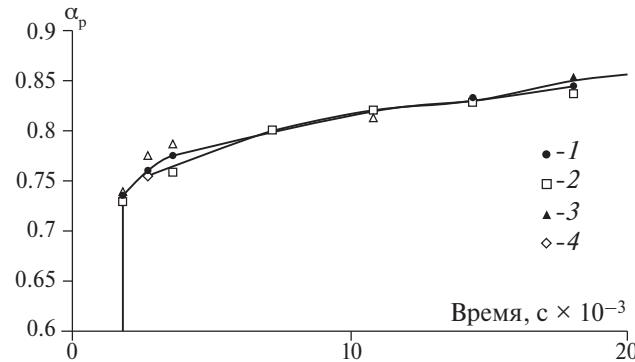


Рис. 4. Зависимость степени ацетилирования α_p от продолжительности взаимодействия водного раствора ПВС с формальдегидом при различных начальных концентрациях ПВС C_p^0 , г-экв/л: (1) — 0.98; (2) — 1.77; (3) — 1.97; (4) — 2.41; $C_a^0 = 2.62$ моль/л; $C_{H_2SO_4}^0 = 2.52$ моль/л; $T = 40^\circ C$. Сплошная линия соответствует $C_p^0 = 0.98$ г-экв/л, пунктирная линия — $C_p^0 = 2.41$ г-экв/л.

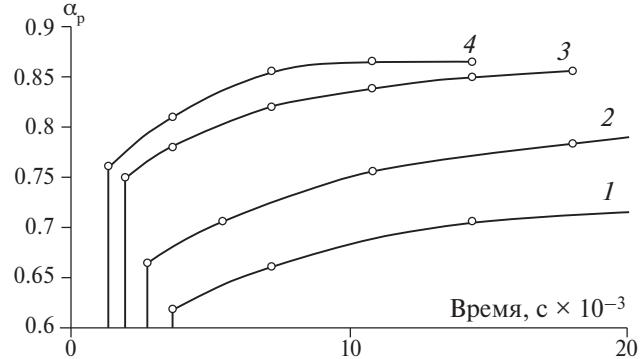


Рис. 5. Зависимость степени ацетилирования α_p от продолжительности взаимодействия с формальдегидом при различных начальных концентрациях альдегида C_a^0 (моль/л): (1) — 1.00; (2) — 2.00, (3) — 2.62; (4) — 3.30; $C_p^0 = 1.83$ г-экв/л; $C_{H_2SO_4}^0 = 2.52$ моль/л; $T = 40^\circ C$.

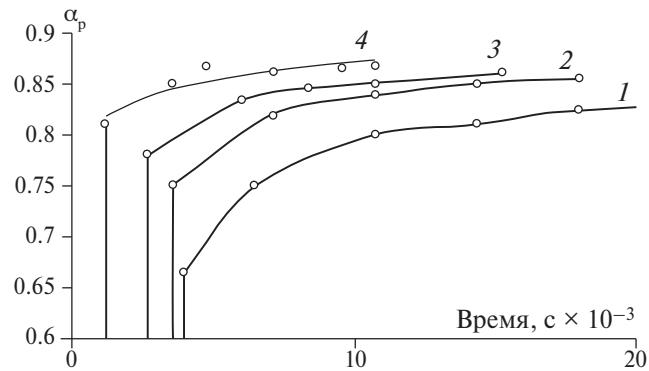


Рис. 6. Зависимость степени ацетилирования α_p от продолжительности взаимодействия с формальдегидом при различных концентрациях кислоты $C_{H_2SO_4}^0$ (моль/л): (1) — 2.00; (2) — 2.52; (3) — 2.80; (4) — 3.50; $C_p^0 = 1.83$ г-экв/л; $C_a^0 = 2.62$ моль/л; $T = 40^\circ C$.

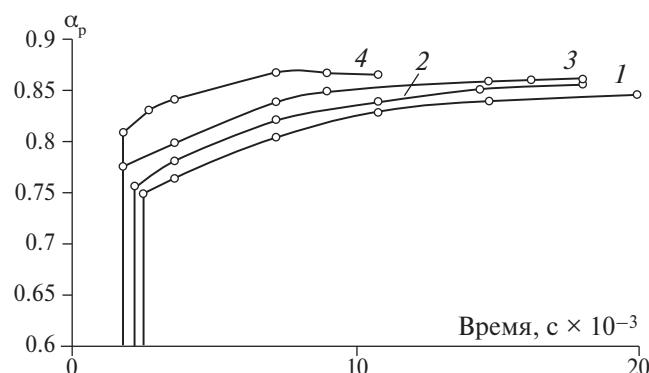


Рис. 7. Зависимость степени ацетилирования α_p от продолжительности взаимодействия с формальдегидом при различных температурах $T^\circ C$: (1) — 40; (2) — 45; (3) — 50; (4) — 55. $C_p^0 = 1.83$ г-экв/л; $C_a^0 = 2.62$ моль/л; $C_{H_2SO_4}^0 = 2.52$ моль/л.

ацеталирования водного раствора ПВС с формальдегидом [4].

При некоторой “критической” степени замещения гидроксильных групп поливинилового спирта ацетальными (вероятно, соответствующей определенной стадии образования разветвленных макромолекул) полимер делается нерастворимым. Стабильный раствор превращается в метастабильный, пересыщенный, и гомогенная система разделяется на две фазы, в результате чего мутность ее резко возрастает. Практически весь полимер оказывается сконцентрированным в одной из возникших фаз, представляющей собой глобулы размером порядка 10^{-4} – 10^5 см, сросшиеся в пространственную сетку, простирающуюся во всем объеме, ранее занятом жидким раствором.

Таким образом, при достижении некоторой критической степени ацеталирования

раствор полимера в смеси кислоты и формалина становится пересыщенным, метастабильным, что приводит к выделению частиц новой фазы и к формированию конденсационных структур.

Следует подчеркнуть, что в данном исследовании при получении образцов ППВФ концентрация ПВС в водном растворе была высокой, и в результате ацеталирования получались только концентрированные метастабильные растворы полимера. Проведение данного синтеза, когда из концентрированных метастабильных растворов могут выделяться только капельки разбавленных растворов полимера, позволяет проводить формирование ячеистых, целлюлярных структур II рода. С того момента, когда кинетический процесс реакции ацеталирования приобретает гетерогенный характер, дальнейшая реакция происходит в концентрированной высокоэластической фазе, где концентрации реагирующих компонентов значительно отличаются от начальных.

Таким образом, ацеталирование водного раствора ПВС формальдегидом на определенной стадии приводит к утрате полимером растворимости и образованию поверхностей раздела двух фаз. Истолкование этого факта требует привлечения сведений о фазовых равновесиях в системах ПВС–вода и ПВФ–вода.

Диаграммы состояний (изображены только бинодали) представлены на рис. 9.

Система ПВС–вода обладает верхней критической точкой (кривая 1). Растворы, фигурационные точки которых лежат внутри бинодали (кривая 1), являются метастабильными или лабильными, их мутность нарастает во времени. При температуре $T \approx 25^\circ\text{C}$ равновесными фазами являются концентрированный (около 50%) и разбавленный (около 3%) растворы ПВС. Критическая температура системы ПВС–вода лежит около 75°C . Ацеталирование полимера приводит к значительным изменениям диаграмм состояния даже при невысоких степенях замещения.

В отличие от ПВС растворимость ПВФ снижается при повышении температуры. По мере повышения степени замещения растворимость ПВФ (концентрация стабильных разбавленных растворов) снижается.

Важно отметить, что в достаточно концентрированных растворах кислот (серной, соляной) ПВС дает гомогенные растворы, устойчивые при любых концентрациях и температурах от 0 до 100°C .

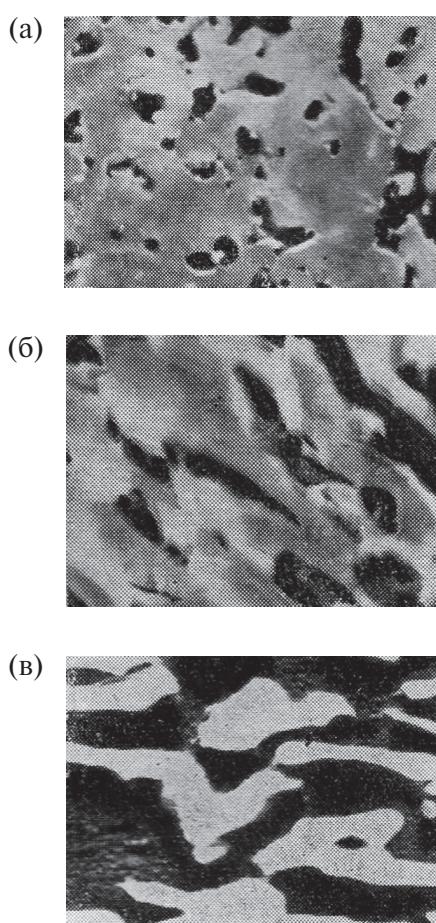


Рис. 8. Изменение структуры ПВФ в зависимости от времени ацеталирования водного раствора ПВС: (а) – 24 ч; (б) – 48 ч; (в) – 120 ч [4].

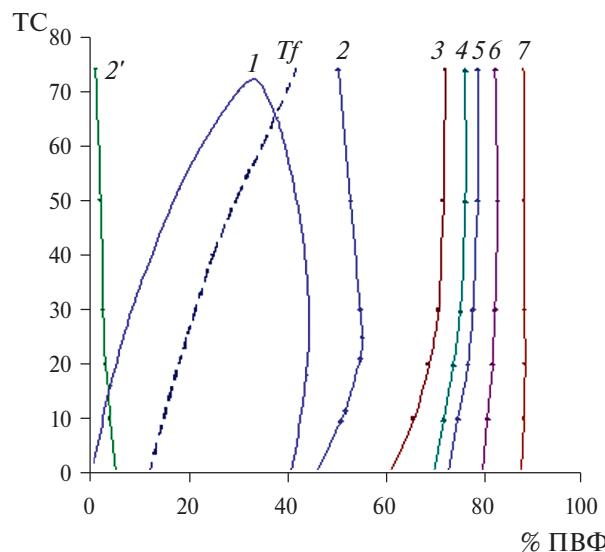


Рис. 9. Диаграммы состояний систем полимер – вода: (1) – ПВС, (2) – ПВФ ($\alpha_p = 0.30$), (3) – ПВФ ($\alpha_p = 0.69$), (4) – ПВФ ($\alpha_p = 0.76$), (5) – ПВФ ($\alpha_p = 0.79$), (6) – ПВФ ($\alpha_p = 0.82$), (7) – ПВФ ($\alpha_p = 0.86$); T_f – температура текучести системы ПВС – вода, кривая отделяет область вязкотекучего состояния растворов от области высокоеэластичного состояния.

“Критическая степень ацетилирования” α_p , при которой раствор полимера теряет гомогенность, составляет 86.47%. α_p приблизительно линейно возрастает с повышением концентрации кислоты и формальдегида. Таким образом, кислоты повышают растворимость не только ПВС, но и ПВФ.

Конденсационные структуры, сформировавшиеся из метастабильных растворов поливинилформаля, независимо от исходной концентрации полимера в растворе всегда являются пористыми. Объем, занимаемый полимером в исходном растворе, составляет от 1.5 до 12%. Такой же объем (в пересчете на сухое вещество) занимает полимер в только что сформировавшейся конденсационной структуре.

Синерезис, происходящий в ходе последующего ацетилирования, приводит к некоторому уменьшению объема, но и после отмычки от кислоты и формалина общий объем, занимаемый оводненной структурой, в несколько раз превышает объем полимера.

В промытом и влажном состоянии все образцы только что сформировавшихся конденсационных структур устойчиво сохраняют признаки микрогетерогенности:

1 – они непрозрачны, имеют молочно-белый цвет;

2 – при деформировании поверхность образцов (за исключением ячеистых конденсационных структур с закрытыми порами) покрывается капельками выступающей влаги;

3 – при достаточном перепаде давлений через них сравнительно легко фильтруется вода;

4 – образцы отличаются большой эластичностью и легкой деформируемостью.

При высушивании на воздухе пористость и гетерогенность не всегда сохраняются.

Образцы структур поливинилформаля низкой степени ацетилирования, полученные из растворов, содержащих значительные количества полимеров (не ниже 3.6%), при обезвоживании утрачивают признаки микрогетерогенности, становятся почти прозрачными, стекловидными, одновременно они теряют эластичность, делаются жесткими и хрупкими. Если такую прозрачную хрупкую пластинку поместить в воду, она вновь набухает и восстанавливает гетерогенную структуру, превращаясь в непрозрачный белый пористый эластичный материал. Повторное высушивание снова переводит образец в стеклообразное, непористое состояние. Такие изменения при высушивании и увлажнении могут повторяться много-кратно.

Утрата пористости при высушивании с сохранением способности к восстановлению при увлажнении была названа переходом гетерогенного полимерного материала в криптогетерогенное состояние.

Формирование структуры ППВФ осуществляется в результате сочетания ряда физико-химических процессов, а именно:

1. Добавление порообразователя (крахмальная технология синтеза) к массе вязкого раствора ПВС.

2. Процесс ацетилирования ПВС – попарное замещение гидроксильных групп полимера ацетальными кольцами. Этот процесс подчиняется кинетике реакции 1-го порядка по поливиниловому спирту. Он приводит к некоторому (небольшому) повышению молекулярной массы и к существенному изменению растворимости полимера – к превращению исходного стабильного раствора в метастабильный.

3. Процесс выделения новых дисперсных фаз и формирования конденсационных структур из полученных метастабильных растворов (при получении ППВФ используются концентрированные метастабильные растворы полимера

и формируются целлюлярные конденсационные структуры II рода).

4. Наряду с основной реакцией попарного замещения гидроксильных групп протекает реакция образования ацетальных мостиков, “сшивающих” удаленные друг от друга участки одной макромолекулы или двух макромолекул при их случайном сближении. Кинетика этой реакции подчиняется уравнению II порядка по концентрации ПВС (т.е. незамещенных гидроксильных групп). На начальных стадиях процесса ацеталирования скорость этой реакции значительно ниже скорости попарного замещения гидроксильных групп. Следует иметь в виду, что каждый акт образования мостика между двумя молекулами приводит к возникновению новой макромолекулы, обладающей значительно более высокой молекулярной массой. Поэтому процесс ацеталирования ПВС в достаточно концентрированных растворах с самого начала сопровождается практически линейным возрастанием вязкости, отражающим практически линейное нарастание средней молекулярной массы. Выделение новой фазы концентрированного раствора ППВФ и формирование из него конденсационной структуры резко снижает скорость основного процесса ацеталирования. В дальнейшем скорость этого процесса снижается еще больше, по мере исчерпания оставшихся незамещенных пар гидроксильных групп.

По достижении предельной степени попарного замещения 86.47% эта реакция прекращается. Образование же межмолекулярных мостиков при взаимодействии с протонированным альдегидом уединенных гидроксилов может продолжаться и далее. ПВФ высокой степени замещения (достигаемой в условиях гетерогенного ацеталирования конденсационных структур), как правило, представляют собой пространственные сетчатые полимеры. При взаимодействии таких ППВФ с диметилформамидом они поглощают несколько тысяч процентов к собственной массе растворителя, утрачивают признаки пористости – становятся совершенно прозрачными и, несмотря на легкую деформируемость, сохраняют признаки твердого тела (упругость и прочность); они неспособны к вязкому течению.

Все это свидетельствует о наличии у ППВФ высокой степени замещения непрерывных молекулярных пространственных сеток.

ППВФ низкой степени замещения, в которых процесс образования межмолекулярных мостиков не дошел до стадии образования

пространственной сетки, хорошо растворяются в диметилформамиде, образуя текучие растворы.

Таким образом, процессы получения ППВФ приводят к возникновению достаточно сложных пористых структур, в которых можно выделить три резко отличающихся по характеру типа пор (рис. 1):

- 1) поры, отражающие структуру исходного раствора ПВС с введенным порообразователем – макропоры диаметром от 10 до 1000 мкм,
- 2) поры целлюлярной конденсационной структуры 0.1–10 мкм,
- 3) микропоры – ячейки сетки пространственного полимера размером 1–100 нм. Эти микропоры возникают только при достаточно высоких степенях ацеталирования.

При больших увеличениях отчетливо видно, что стенки макропор пронизаны мелкими порами конденсационной структуры, которое при высоких степенях ацеталирования практически полностью сохраняется, не подвергаясь капиллярной контракции.

Что касается микропор – ячеек сетки пространственного полимера, – то метод сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) не позволяет судить о их наличии. Как уже упоминалось, такая молекулярная сетка обнаруживается по отсутствию текучести образцов, поглощающих диметилформамид.

Таким образом, основной процесс синтеза нерастворимого вещества ППВФ происходит в процессе образования метастабильного раствора из водного раствора ПВС. Именно физико-химические и физико-механические характеристики ПВС оказывают решающее влияние на синтезируемую структуру и свойства ППВФ, поэтому в данной статье будут (помимо основных характеристик ППВФ) рассматриваться и основные свойства водных растворов ПВС, отвечающие требованиям целенаправленного получения дисперсной системы ППВФ.

Пенообразование водных растворов ПВС различной концентрации и различной молекулярной массы

Целью данного исследования влияния на процесс пенообразования водных растворов ПВС с различной молекулярной массой M_W (Mowiol 5–88 с $M_w = 22000$; Mowiol 18–88 с $M_w = 55000$; Mowiol 26–88 с $M_w = 68000$; Mowiol 47–88 с $M_w = 81000$ с долей основного вещества 99.95%) и различной концентрацией

$C \leq 24\%$ [11]. Использование ПВС для получения пористого ППВФ с $M_w > 8.1 \times 10^4$ является нецелесообразным, так как в процессе его растворения в воде происходит процесс частичной флокуляции растворенных частиц ПВС и образование крупных ассоциатов, не поддающихся разделению [12, 13]. Пены получены механическим вспениванием при разных температурах.

Анализ растворения и гетерогенности водных растворов ПВС разной концентрации проводился экспериментальным результатам динамического светорассеяния, полученным на фотонном анализаторе частиц Zetasizer Nano (Malvern Instruments, США). Диапазон измерения частиц составлял от 0.3 до 10000 нм, рабочий интервал температур 2–120°C, угол детектирования рассеянного света 173°, в качестве источника света используется гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм, мощность источника света 5 мВт. Метод анализа основан на регистрации флуктуаций рассеянного света от частиц, находящихся в непрерывном броуновском движении, что позволяет определить скорость броуновского движения и рассчитать размер частиц по уравнению Стокса–Эйнштейна [14]. Зависимость интенсивности светорассеяния позволила найти распределения ассоциатов по размерам в 4 об.% водных растворах ПВС с разной молекулярной массой (рис. 10).

Полученные зависимости позволили предположить, что водный раствор ПВС представляет собой коллоидную дисперсную систему,

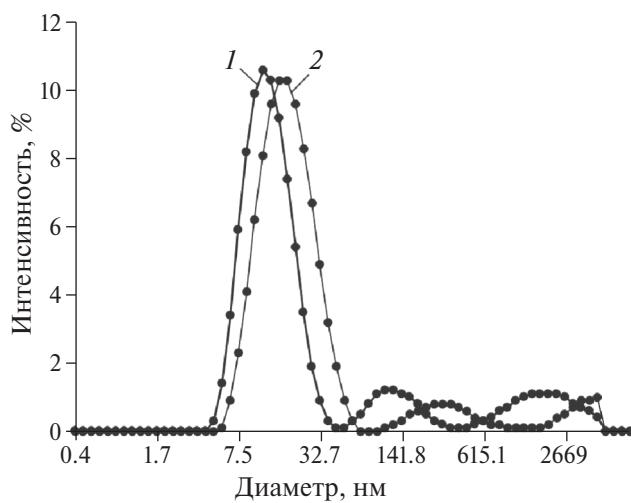


Рис. 10. Распределение ассоциатов по размерам в 4 об.% водных растворах ПВС с разной M_w : (1) – 2.2×10^4 ; (2) – 8.1×10^4 .

состоящую из ассоциатов ПВС в воде, причем средний диаметр ассоциатов зависит от молекулярной массы и для $M_w = 2.2 \times 10^4$ изменяется от 4.8 до 50.8 нм, а для $M_w = 8.1 \times 10^4$ – от 5.6 до 68.1 нм.

Ассоциативная структура водных растворов ПВС будет оказывать влияние на процессы пенообразования и в конечном результате на устойчивость структуры ППВФ от скорости прохождения через поры фильтрующейся жидкой смеси.

Зависимости кратности вспенивания (β) водных растворов ПВС от концентрации $\beta = [f(C, \%)]_{M_w}$, молекулярной массы $\beta = [f(M_w)]_{C,=12\%}$ представлены на рис. 11а, б, и температуры вспенивания $\beta = f(T)_{M_w}$ – на рис. 12. Из полученных экспериментальных зависимостей следует, что при увеличении концентрации $C, \%$ в диапазоне от $4.4 \leq C, \% \leq 24$ в водных растворах ПВС с разной молекулярной массой кратность вспенивания β снижается с 6.4 до 3.7 для ПВС с $M_w = 8.1 \times 10^4$ (рис. 11, кривая 4) и от 4.9 до 1.8 для ПВС с $M_w = 2.2 \times 10^4$ (рис. 11, кривая 1).

Таким образом, увеличение M_w ПВС в водном растворе при $C, \% = \text{const}$ и $T = \text{const}$ приводит к увеличению кратности вспенивания (β), а увеличение концентрации $C, \%$ в водном растворе при $M_w = \text{const}$ и $T = \text{const}$ приводит к обратному эффекту, т.е. снижению кратности вспенивания (β) водного раствора ПВС. И тот и другой эффекты влияют на размеры поверхности образующихся пор в дальнейшей реакции ацеталирования и получения структуры ППВФ. Такая зависимость пенообразования дисперсионной системы связывается с вязкостными свойствами водных растворов ПВС.

Температурная зависимость кратности вспенивания $\beta = f(T)_{M_w}$ водных растворов ПВС имеет максимальное экстремальное значение $\beta = \beta_{\max}$ для ПВС всех молекулярных масс M_w при температуре $T = 30^\circ\text{C}$ (рис. 12б).

Таким образом, установлено, что с увеличением молекулярной массы от $M_w = 2.2 \times 10^4$ до $M_w = 8.1 \times 10^4$ кратность вспенивания β водных растворов ПВС возрастает практически при всех температурах (10–60°C) приблизительно в 2 раза (рис. 12а). Однако следует отметить, что зависимости кратности вспенивания $\beta = [f(M_w)]_{C,=4\%}$ водных растворов ПВС с концентрацией 4 об.% от молекулярной массы M_w при температурах $T = 10^\circ\text{C}$ и $T = 60^\circ\text{C}$ находятся близко друг к другу (рис. 12б), при самой низкой кратности вспенивания, а также наблюдается резкий спад кратности вспенивания при $T > 30^\circ$.

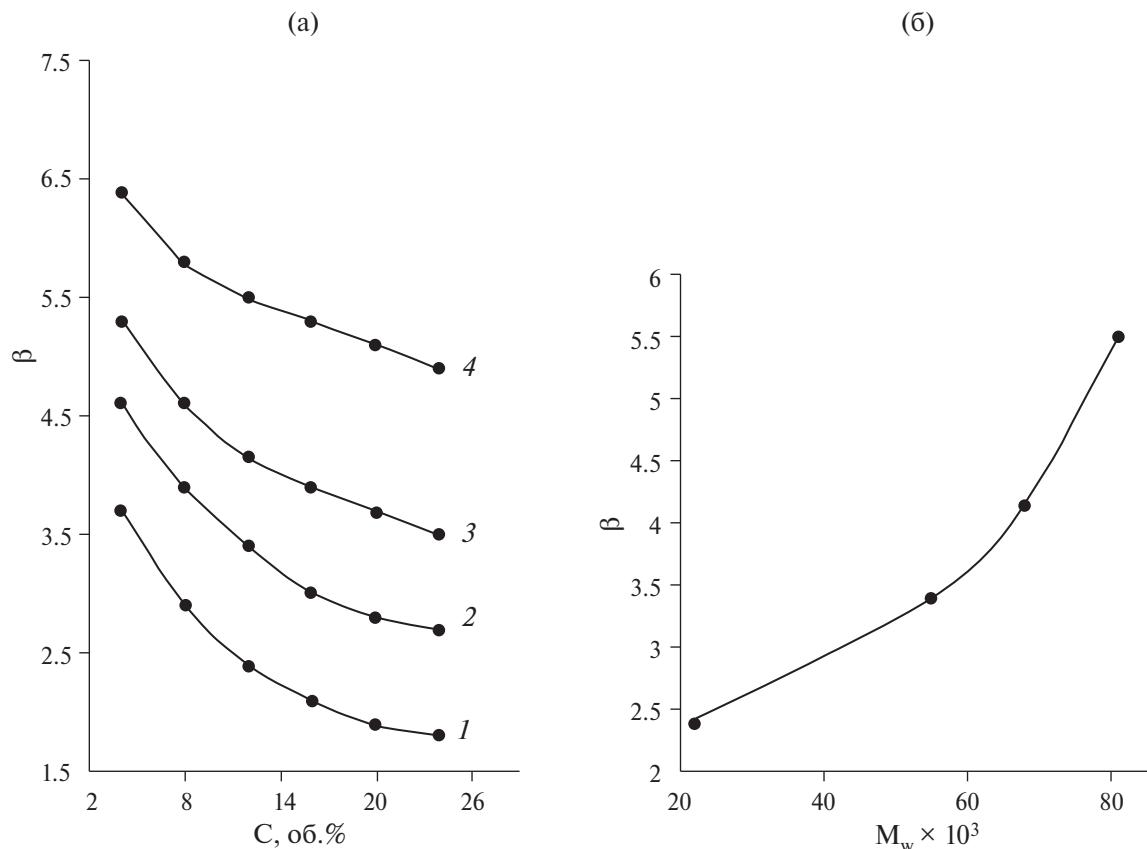


Рис. 11. Изотермическая ($T = 20^\circ\text{C}$) концентрационная зависимость кратности вспенивания $\beta = [f(C, \%)]_{M_w}$ – (а) водных растворов ПВС различной M_w : (1) – 2.2×10^4 ; (2) – 5.5×10^4 ; (3) – 6.8×10^4 ; (4) – 8.1×10^4 и от молекулярной массы $\beta = [f(M_w)]_{C, \%}$ – (б) при концентрации $C, \% = 12$ об.-%.

Проведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы:

1) максимальной пенообразующей способностью обладают растворы ПВС с молекулярной массой $M_w = 8.1 \times 10^4$ и концентрацией $C = 12$ об.-%.;

2) увеличение концентрации ПВС в водных растворах приводит к получению более устойчивых пен как структурированных дисперсных систем;

3) оптимальной температурой вспенивания, при которой достигается максимальная кратность вспенивания водного раствора ПВС любых M_w , является температура $T = 30^\circ\text{C}$;

4) установлено, что водный раствор ПВС представляет собой коллоидную дисперсную систему, состоящую из ассоциатов ПВС в воде, причем средний диаметр ассоциатов зависит от молекулярной массы и для $M_w = 2.2 \times 10^4$ изменяется от 4.8 до 50.8 нм, а для $M_w = 8.1 \times 10^4$ – от 5.6 до 68.1 нм. Это должно отражаться на температурных зависимостях вязкости $\eta = f(T)$.

и отчетливо проявляется на температурной зависимости кратности вспенивания $\beta = f(T)_{M_w}$ в виде максимального экстремума $\beta = \beta_{\max}$ для ПВС всех молекулярных масс M_w при температуре $T = 30^\circ\text{C}$;

5) применение ПВС для получения пористого ППВФ с $M_w > 8.1 \times 10^4$ является нецелесообразным, так как в процессе его растворения в воде происходит процесс частичной флокуляции растворенных частиц ПВС и образование крупных ассоциатов, не поддающихся разделению.

Кинетика устойчивости пен из водных растворов поливинилового спирта с разной молекулярной массой

Для создания высокопористых регенерируемых фильтров с целью разделения углеводородных топлив (керосин, бензин и др.) от воды в качестве исходного компонента используется ПВС, который избирательно поглощает воду из данной органической углеводородной системы [15].

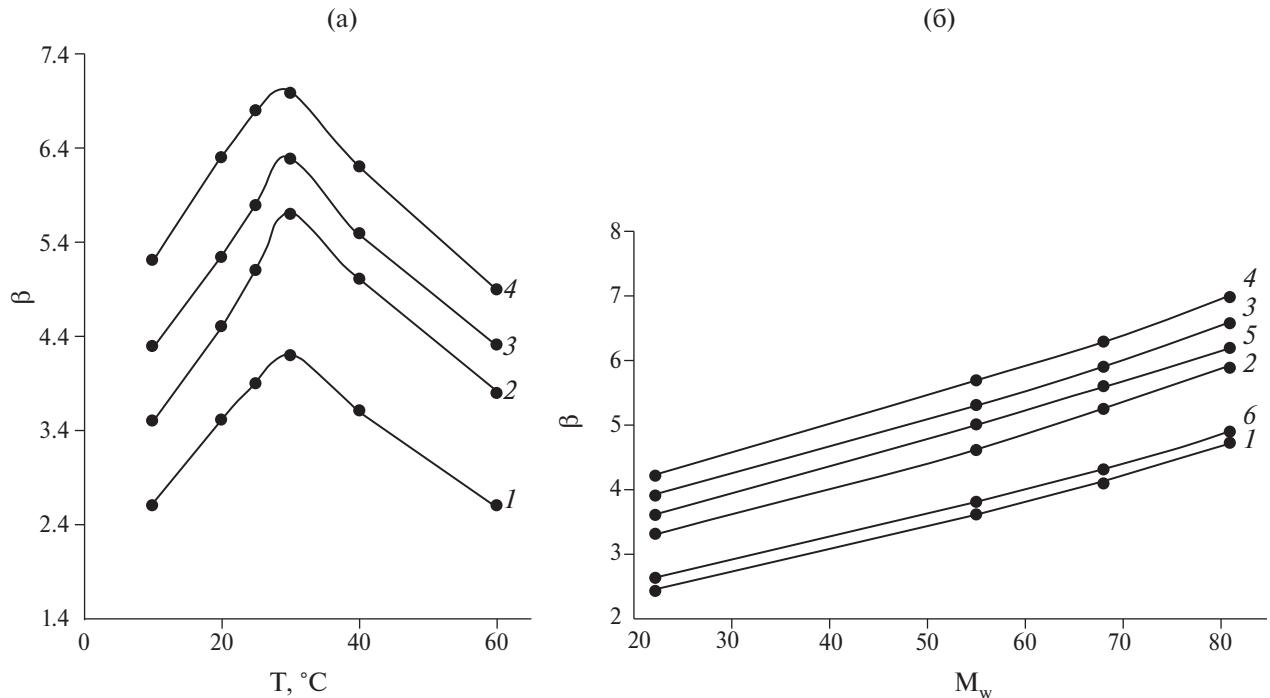


Рис. 12. Зависимость кратности вспенивания β водных растворов ПВС с концентрацией 4 об.% от молекулярной массы при различных температурах вспенивания, $^\circ\text{C}$: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 40 и 6 – 60 (а) и от температуры вспенивания при разных M_w : 1 – 22000, 2 – 55000, 3 – 68000, 4 – 81000 (б).

Технология получения фильтрующих материалов на первом этапе, включает стадию получения пены из водных растворов ПВС различной концентрации, что было рассмотрено выше. Для проведения последующих стадий процесса получения фильтров необходимо определенное время, при котором пена, полученная из водных растворов ПВС, должна быть стабильной и устойчивой [16].

Устойчивость пены характеризуется сохранением своей структуры, геометрической формы и объема во времени. Количественно устойчивость пены можно оценить по скорости ее разрушения, т.е. изменению начального объема образованной двухфазной гетерогенной вспененной системы. Структура и параметры образующихся пен, кратность вспенивания, их устойчивость во времени определяются в первую очередь молекулярной массой M_w и концентрацией $C, \%$ водных растворов ПВС [17, 18], а также их вязкостью η . В научно-технической литературе (за исключением работ [19, 20]) практически отсутствуют данные по влиянию этих характеристик на устойчивость вспененных систем, получаемых из водных растворов ПВС.

На рис. 13 представлены зависимости коэффициента устойчивости пен во времени, полученных из $C = 4$ об.% водных растворов ПВС с разной молекулярной массой M_w .

Полученные экспериментальные результаты показывают, что (рис. 13), что коэффициент устойчивости пен у всех растворов в начальный момент времени ($t < \sim 1$ мин) снижается практически с одинаковой скоростью $\gamma = \frac{dH_i}{dt} = \text{const}$. В дальнейшем при $t > 1$ мин, скорость снижения устойчивости пены будет существенно зависеть от молекулярной массы ПВС, т.е. $\gamma = f(M_w)$. С увеличением M_w устойчивость пен возрастает. Для пен, полученных из водных растворов ПВС с низкой молекулярной массой ($M_w = 2.2 \times 10^4$), характерна низкая устойчивость сохранения объема данной дисперсной системы. В течение $t = 5$ мин дисперсная пенообразная система, полученная из водного раствора ПВС с $M_w = 2.2 \times 10^4$ (рис. 13, кривая 1), полностью разрушается. Высота образованного вначале пенообразного столба дисперсной системы снижается до уровня однофазной жидкой системы водного раствора ПВС ($H_{H_i} \rightarrow H_i$ и скорость снижения устойчивости пены стремится к нулю $\gamma \rightarrow 0$), что позволяет

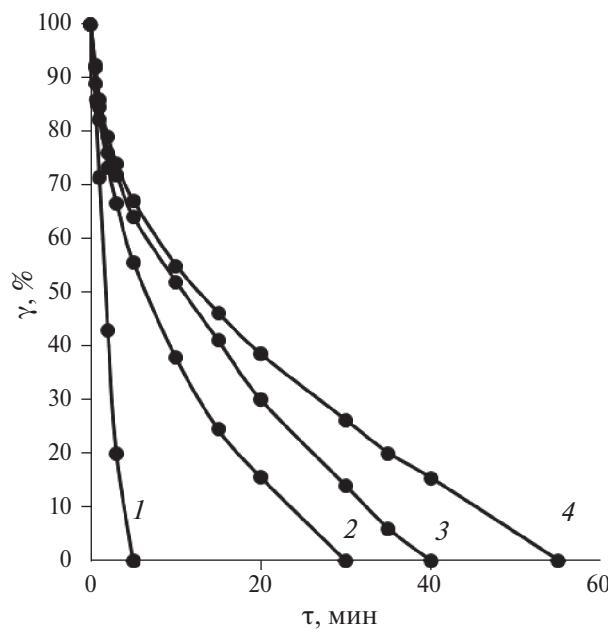


Рис. 13. Кинетическая зависимость коэффициента устойчивости двухфазной гетерогенной пенообразной системы водного раствора $C = 4$ об.% ПВС различной M_w : (1) 2.2×10^4 ; (2) 5.5×10^4 ; (3) 6.8×10^4 ; (4) 8.1×10^4 .

получать стабильные фильтрующие материалы из такой пены ПВС.

В табл. 3 приведены значения параметров устойчивости пен, рассчитанные для $C = 4$ об.%

водных растворов ПВС с различной молекулярной массой.

Проведенные исследования по устойчивости пен во времени в изотермическом режиме при температуре проведения синтеза ППВФ при $T = 30^\circ\text{C}$ показали, что наибольшей устойчивостью во времени обладает пена, полученная при концентрации $C = 4$ об.% водного раствора ПВС с $M_w = 8.1 \times 10^4$ (рис. 13, кривая 4). В этом случае пена полностью разрушается в течение 55 мин, что полностью удовлетворяет условиям получения фильтров из пен на основе ПВС.

Синтез фильтров из пен на основе ПВС проходит в течение ~ 20 мин. В связи с этим пены, полученные при концентрации $C = 4$ об.% водных растворов ПВС с молекулярными массами от $M_w = 5.5 \times 10^4$ до $M_w = 8.1 \times 10^4$, характеризуются достаточным временем устойчивости, которое значительно превышает 20 мин. Однако пены из раствора ПВС с $M_w = 5.5 \times 10^4$ имеют коэффициент устойчивости в ~ 2 раза ниже, чем у ПВС с $M_w = 6.8 \times 10^4$. С увеличением M_w ПВС до 8.1×10^4 практически не приводит к росту коэффициента устойчивости пен. Таким образом, для синтеза фильтров с использованием пен рекомендовано использовать ПВС с молекулярной массой $\sim M_w = 6.8 \times 10^4$.

Влияние концентрации водных растворов ПВС на устойчивость пен изучали при экспериментально определенной оптимальной молекулярной массе ПВС, т.е. $M_w = 6.8 \times 10^4$.

Таблица 3. Параметры устойчивости пены, полученные при концентрации $C = 4$ об.% водного раствора ПВС с разной молекулярной массой

Параметры устойчивости пен	Водный $C = 4$ об.% раствор ПВС с разной M_w			
	2.2×10^4	5.5×10^4	6.8×10^4	8.1×10^4
Время полного разрушения пены, мин.	5	30	40	55
Средняя скорость оседания пены, γ , %/мин	20.0	3.3	2.5	1.8
Коэффициент устойчивости пены $(\gamma)_{20}$, % после $t = 20$ мин оседания	—	15.6	30	38.5
Кратность вспенивания (β)	3.9	5.3	5.9	6.6

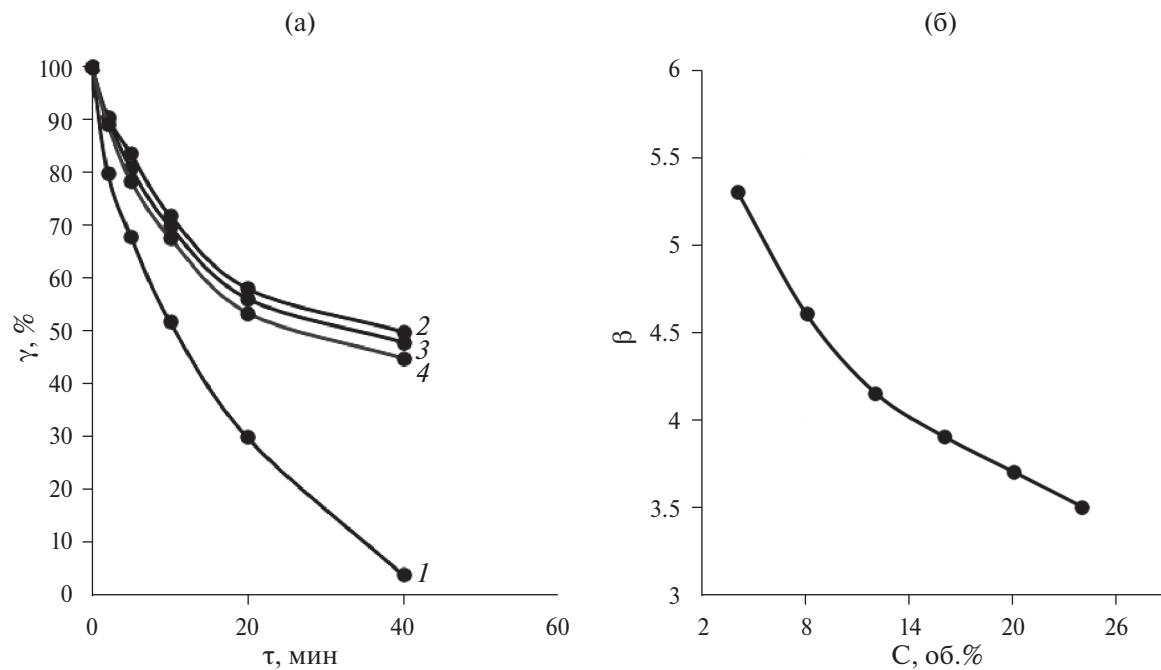


Рис. 14. Кинетическая зависимость коэффициента устойчивости пен $\gamma = f(t)$ при разных концентрациях водного раствора ПВС C = об.-%: (а) 1 – 4 об.-%, 2 – 8 об.-%, 3 – 16 об.-%, 4 – 20 об.-%; (б) – концентрационная зависимость кратности вспенивания $\beta = f(C, \text{об.}\%)$ для водного раствора ПВС с $M_w = 6.8 \times 10^4$.

На рис. 14 представлена зависимость коэффициента устойчивости пен, полученных из водных растворов ПВС с $M_w = 6.8 \times 10^4$, во времени и кратность вспенивания от концентрации.

Из полученных экспериментальных результатов следует, что (рис. 14а, кривая 1) водный раствор ПВС с концентрацией 4 об.-% обладает низкой устойчивостью пены, при этом имеет высокую кратность вспенивания $\beta = 5.3$. (табл. 4). При этом на концентрационной зависимости кратности вспенивания $\beta = f(C, \text{об.}\%)$ (рис. 14б) наблюдается эффект снижения кратности вспенивания при повышении концентрации раствора и при $C = 10$ об.-%, а на зависимости $\beta = f(C, \text{об.}\%)$ наблюдается перегиб.

Кинетические зависимости коэффициента устойчивости пен от времени $\gamma = f(t)$ (рис. 14а, кривые 2, 3, 4) показывают, что с увеличением концентрации раствора ПВС в воде с 8 до 20 об.-% устойчивость пены γ практически не изменяется (при t более 40 мин), а кратность вспенивания β снижается с 4.5 до 3.5 (рис. 14б, табл. 4).

Как следует из полученных экспериментальных результатов, и концентрация раствора C , об.-%, и молекулярная масса M_w оказывают влияние на кратность вспенивания β и на устойчивость пен γ . Таким образом, для получения фильтрующих двухфазных дисперсных систем из пен на основе ПВС рекомендуется

Таблица 4. Параметры устойчивости пен, полученных из водных растворов ПВС с $M_w = 6.8 \times 10^4$, но с разной концентрацией C , об.-%

Параметры устойчивости пен	Концентрация водного раствора ПВС, об.-%			
	4	8	16	20
Средняя скорость оседания пены, %/мин	2.9	3.0	2.1	1.8
Коэффициент устойчивости пены (γ_{20}) после 20 мин оседания, %	30	58.1	56.3	53.6
Кратность вспенивания (β)	5.3	4.6	3.9	3.7

использовать 8–10 об.% водные растворы концентрации $C \approx 8$ –10 об.% ПВС с молекулярной массой $\sim M_w = 6.8 \times 10^4$.

Известно [21, 22], что введение поверхностно активных веществ (ПАВ) в водные растворы ПВС с разной M_w приводит к снижению их поверхностного натяжения, что способствует повышению устойчивости пен γ .

В качестве ПАВ использован (сульфанол) марки ОП-10, который вводился в состав водных растворов ПВС в количестве $C_{\text{ПАВ}}$ от 0.5 до 2.0 об.%.

Исследование влияния ПАВ на кратность вспенивания (β) и коэффициент устойчивости (γ) пен из водных растворов ПВС проведено на водных растворах ПВС с постоянной молекулярной массой $M_w = 6.8 \times 10^4$ при двух концентрациях раствора $C_{\text{ПВС}} = 4$ об.% и $C_{\text{ПВС}} = 8$ об.%.

На рис. 15 представлены кинетические зависимости коэффициента устойчивости (γ) пен для $C_{\text{ПВС}} = 4$ об.% и $C_{\text{ПВС}} = 8$ об.% водных растворов ПВС с $M_w = 6.8 \times 10^4$ с разной концентрацией $C_{\text{ПАВ}}$.

Из полученных экспериментальных результатов следует (рис. 15а), что введение ПАВ до концентрации $C_{\text{ПАВ}} = 2$ об.% в водные растворы ПВС приводит к резкому повышению устойчивости пен γ (~ в 3 раза) и практически

не оказывает влияния на кратность вспенивания (β) (табл. 5).

Аналогичные зависимости коэффициента устойчивости пен, полученных из 8%-го раствора ПВС в воде с разным содержанием ПАВ приведены на рис. 15б и в табл. 6.

Полученные результаты показывают, что введение ПАВ до $C_{\text{ПАВ}} = 2$ об.% в водные растворы ПВС приводит к повышению кратности вспенивания (β) и практически не оказывает влияния на устойчивость пен. Наиболее оптимальной величиной, вводимой ПАВ для получения устойчивых гетерогенных двухфазных дисперсных систем ПВС, является $C_{\text{ПАВ}} = 1$ –2 об.%.

В процессе синтеза пены формируется комбинированная открыто-закрытая (рис. 1) пористая структура. Существенный интерес представляет исследование влияния M_w и концентрации водного раствора ПВС на структуру, содержание газовой фазы и размер пор в пенах.

Изучение пористой структуры пен проводили с помощью оптического микроскопа Carl ZEISS Primo Star с объективом 100 X и регистрирующей камерой OLYMPUS EP50 с программным обеспечением EPview для операционной системы Windows.

Пена из водного раствора ПВС представляет собой дисперсную систему, состоящую

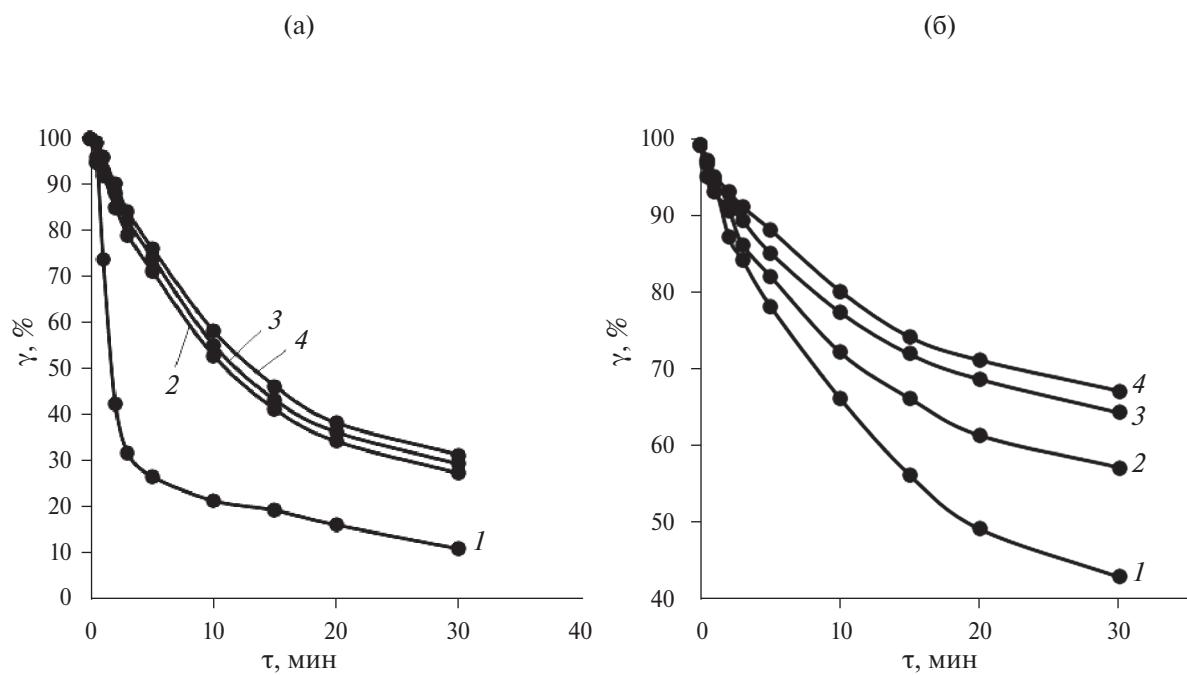


Рис. 15. Кинетические зависимости коэффициента устойчивости $\gamma = f(t)$ пен, полученных из водных растворов ПВС ($M_w = 6.8 \times 10^4$): (а) – $C_{\text{ПВС}} = 4$ об.%; (б) – $C_{\text{ПВС}} = 8$ об.%; $C_{\text{ПВС}} = 6.8 \times 10^4$ – (1) при разном содержании ПАВ: $C_{\text{ПАВ}}$ (об.%) – 0 – (1); 0.5 – (2), 1.0 – (3) и 2.0 – (4).

Таблица 5. Параметры устойчивости пены при $C_{\text{ПВС}} = 4$ об.% водного раствора ПВС с различной концентрацией $C_{\text{ПАВ}}$, об. %

Параметры устойчивости пен	Концентрация ПАВ, об. %			
	0	0.5	1	2
Скорость разрушения пены, %/мин	1.40	0.50	0.50	0.50
Коэффициент устойчивости пены (γ_{20}) после 20 мин оседания, %	15.8	34	36	38
Кратность вспенивания (β)	9.5	9.7	10	10.1

Таблица 6. Параметры устойчивости пены из 8 об.% водного раствора ПВС с ПАВ

Параметры устойчивости пен	Концентрация ПАВ, об. %			
	0	0.5	1	2
Скорость разрушения пены, %/мин	0.8	0.8	0.9	1.0
Коэффициент устойчивости пены (γ_{20}) после 20 мин оседания, %	50	62.2	69.6	72
Кратность вспенивания (β)	4.6	4.8	5.8	5.9

из газовых включений — ячеек, разделенных пленками жидкой фазы.

Структура пен определяется соотношением объемов газовой фазы и матрицы, а также размером пор. В зависимости от соотношения компонентов образующиеся ячейки пены могут иметь сферическую или полизадрическую форму.

Плотность раствора ρ_p и пены ρ_p были рассчитаны по соотношениям:

$$\rho_p = \rho_v \times (1 - \varphi_{\text{ПВС}}) + \varphi_{\text{ПВС}} \times \rho_{\text{ПВС}}$$

$$\rho_p = \rho_v \times \left(1 - \frac{1}{\beta}\right) + \rho_p \times \frac{1}{\beta}, \quad (15)$$

где ρ_p — плотность раствора; ρ_v — плотность воды; ρ_v — плотность воздуха; $\rho_{\text{ПВС}}$ — плотность ПВС; $\varphi_{\text{ПВС}}$ — массовая доля ПВС; β — кратность вспенивания.

На рис. 16а показана зависимость среднего диаметра пор пен от молекулярной массы ПВС при концентрации раствора 8 об.%.

При увеличении молекулярной массы ПВС с $M_w = 2.2 \times 10^4$ до $M_w = 6.8 \times 10^4$ диаметр пор d_{cp} в дисперсной пенообразующей системе практически не изменяется и составляет $d_{cp} \approx 1.1-1.15$ мм, а затем при увеличении $M_w = 8.1 \times 10^4$ диаметр снижается до $d_{cp} \approx 0.9$ мм (на $\approx 20\%$).

На рис. 16б приведена зависимость диаметра пор d_{cp} пены от концентрации $C_{\text{ПВС}}$ водных растворов ПВС для $M_w = 6.8 \times 10^4$. Из полученных

данных следует, что размер пор d_{cp} в пенах существенно зависит от концентрации $C_{\text{ПВС}}$ водного раствора ПВС и при $C_{\text{ПВС}} = 4$ об.% диаметр пор составляет $d_{cp} \approx 1.1$ мм, а при $C_{\text{ПВС}} = 8$ об.%. d_{cp} снижается примерно в 2 раза ($d_{cp} \approx 0.5$ мм). Последующее увеличение концентрации раствора ПВС до 16–24 об.% приводит к снижению диаметра пор примерно в 2.8 раза.

По размерам пор были рассчитаны значения удельной геометрической поверхности ($S_{\text{уд}}$) пен и установлено, что увеличение молекулярной массы ПВС с $M_w = 2.2 \times 10^4$ до $M_w = 8.1 \times 10^4$ приводит к небольшому увеличению удельной поверхности пор в пенах — с 24 до 30 $\text{см}^2/\text{г}$.

Изменение концентрации водного раствора ПВС в большей степени оказывает влияние на размер и удельную поверхность пор. Так, $S_{\text{уд}}$ пен, полученных из водных растворов ПВС с $M_w = 6.8 \times 10^4$ при концентрации 4 об.%, составляет — 29 $\text{см}^2/\text{г}$, а при 8 об.% — 55 $\text{см}^2/\text{г}$ (~ 2 раза).

С ростом концентрации водного раствора ПВС содержание газа в пене снижается: для $C_{\text{ПВС}} = 4$ об.% раствора содержание газа составляет — 81%, для $C_{\text{ПВС}} = 8$ об.% — 78% и для $C_{\text{ПВС}} = 16$ об.% — 73%.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что наиболее оптимальными характеристиками и режимами синтеза гетерогенной двухфазной пористой дисперсной системы для

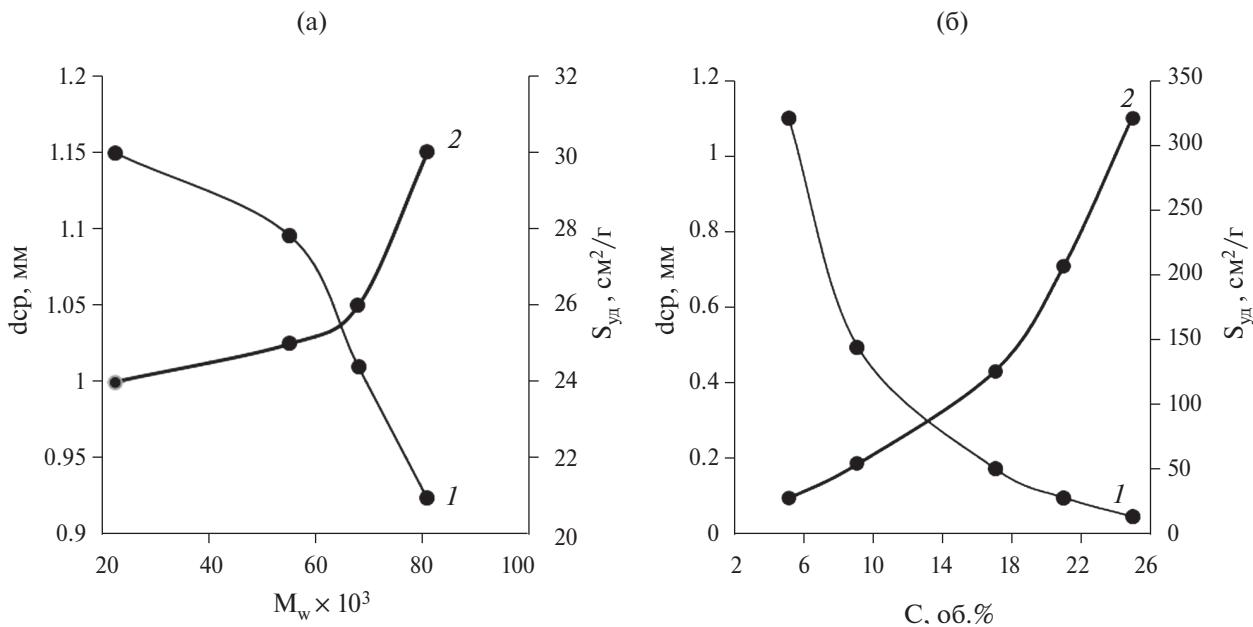


Рис. 16. Зависимость среднего диаметра d_{cp} пор вспененной дисперсии ПВС – (1) и удельной поверхности S_{yd} – (2), полученных из $C_{\text{ПВС}} = 8$ об.-% водного раствора ПВС от молекул ярной массы M_W – (а) и от концентрации $C_{\text{ПВС}}$ водных растворов ПВС с $M_W = 6.8 \times 10^4$ – (б).

получения фильтрующих материалов из водных растворов ПВС рекомендуется $M_W = 6.8 \times 10^4$ и его концентрация $C_{\text{ПВС}} = 8$ об.-% и концентрация ПАВ равная $C_{\text{ПАВ}} = 1\text{--}2$ об.-%.

Отработка технологического процесса синтеза пористого сорбирующего материала на основе ПВС требует определения оптимальных параметров проведения этого процесса для получения сорбционного материала с заданными физико-механическими и физико-химическими характеристиками:

1 – температуры синтеза, т.е. такие области температур, в которых водные растворы ПВС имеют простые реологические кривые течения, соответствующие ньютоновским жидкостям, что позволяет прогнозировать получение требуемых физико-механических характеристик ППВФ;

2 – интервала концентраций ПВС в водных растворах для получения требуемых размеров поры формирующейся структуры ППВФ;

3 – температурно-частотной зависимости всей реологической кривой водной системы ПВС для определения интервалов ньютоновского и неньютоновского течения этой жидкой системы;

4 – теоретического анализа взаимосвязи “структура полученной системы – ее физико-механические и физико-химические характеристики” и ее реакции на внешние воздействия

(статические и динамические) воздействия для определения температурно-частотных областей работоспособности как исходного компонента получения – ПВС, так и жесткого сорбционного материала ППВФ.

Первые три требования определяются вискозиметрическими методами, а последний – методом динамического механического анализа в статическом и динамическом (метод внутреннего трения) режимах внешнего воздействия.

Температурные зависимости вязкости водных растворов ПВС различной концентрации и различной молекулярной массы

Проведенные исследования вязкостных характеристик водных растворов ПВС показали, что данная коллоидная система ведет себя как неньютоновская жидкость. Данные исследования проведены на ротационном реометре Physica MSR 501 (Anton Paar) с рабочими узлами “конус–плоскость” и “плоскость–плоскость” в диапазоне постоянных скоростей сдвига от $\dot{\gamma} = \text{const}$ в интервале $10^{-2} \leq \dot{\gamma} \leq 10^3$, с^{-1} двух режимах течения:

1 – односторонняя постоянная скорость сдвига от $\dot{\gamma} = \text{const}$;

2 – колебательный периодический процесс сдвига $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ при частоте $\omega = \text{const}$ в интервале $10^{-2} \leq \omega \leq 10^3$, с^{-1} .

Полученные реологические кривые течения для водных растворов ПВС граничных молекулярных масс M_W , используемых в технологическом режиме синтеза ППВФ, представлены на рис. 17, 18.

Исследования реологических температурно-частотных зависимостей водных растворов ПВС ($C_{\text{ПВС}} = 4$ об.%) с $M_W = 2.1 \times 10^4$ (рис. 17) и $M_W = 8.1 \times 10^4$ (рис. 18) показали, что полученные экспериментальные зависимости $\eta = f(\dot{\gamma})$ качественно, в самом общем виде, аналогичны друг другу. Эти реологические зависимости

могут быть условно разделены на три частотных интервала, в которых наблюдается существенное различие по вязкостным характеристикам всех исследованных систем и их изменения при изменении скорости сдвига.

Первый частотный интервал $10^{-2} \leq \dot{\gamma} \leq 3 \times 10^{-2}$, с^{-1} (рис. 17, 18) характеризуется аномальным повышением вязкости при повышении скорости сдвига в изотермическом режиме $T = \text{const}$ и достигает максимального значения $\eta_{I_{\max}}$ при скорости сдвига $\dot{\gamma} \approx 1.5 \times 10^{-2}$, с^{-1} . Эта аномальность присутствует у всех исследованных водных

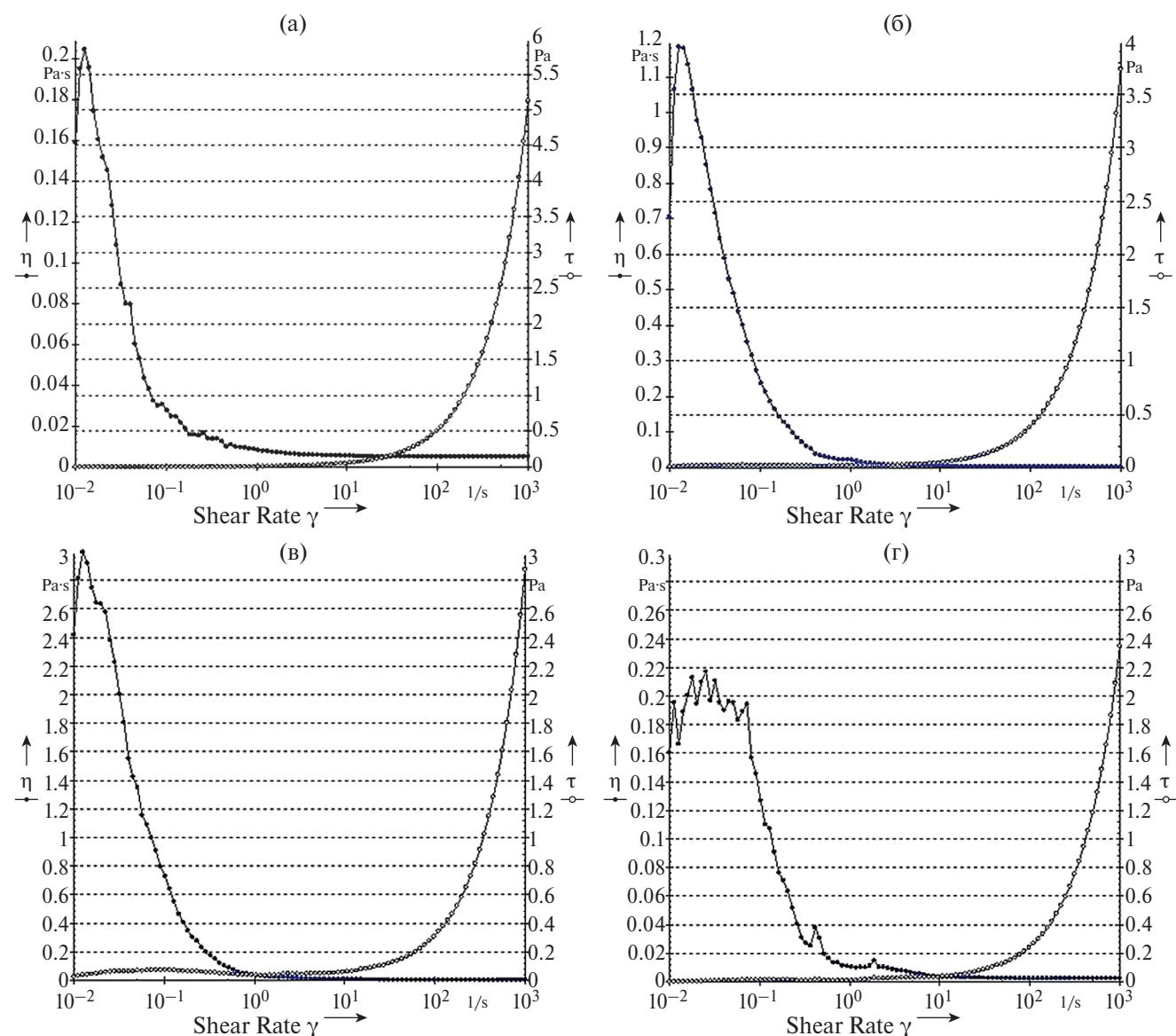


Рис. 17. Реологические зависимости $\eta = f(\dot{\gamma})$ водного раствора ($C_{\text{ПВС}} = 4$ об.%) ПВС $M_W = 2.2 \times 10^4$ и частотные зависимости напряжения сдвига $\tau_{ij} = f(\dot{\gamma})$ при различных температурах T : 20°C – (а); 30°C – (б); 40°C – (в); 60°C – (г).

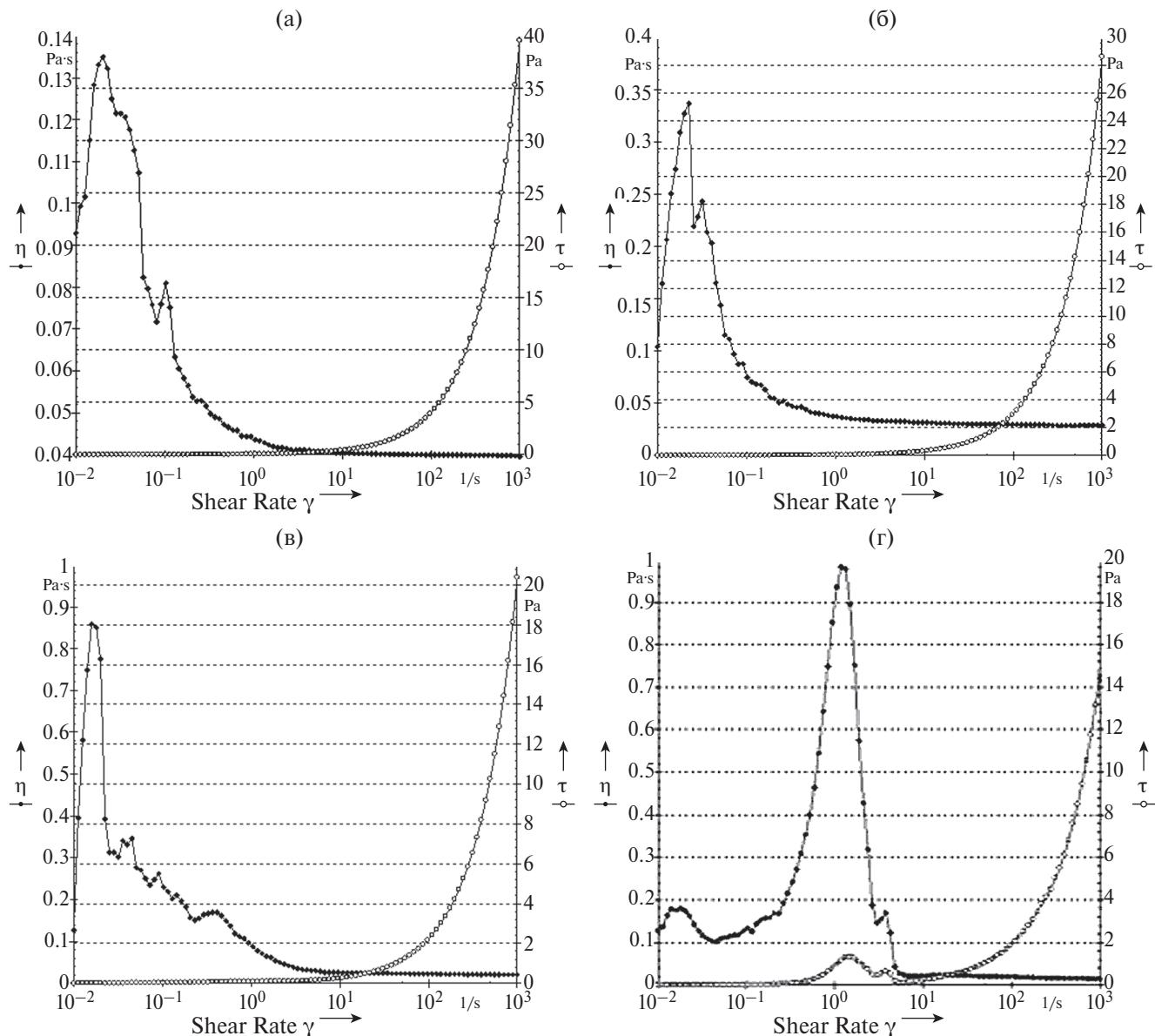


Рис. 18. Реологические зависимости $\eta = f(\dot{\gamma})$ водного раствора ($C_{\text{ПВС}} = 4$ об.%) ПВС $M_w = 8.1 \times 10^{-4}$ и частотные зависимости напряжения сдвига $\tau_{\dot{\gamma}} = f(\dot{\gamma})$ при различных температурах T : 20°C – (а); 30°C – (б); 40°C – (в); 60°C – (г).

растворов ПВС в интервале значений молекулярной массы $2.2 \times 10^4 \leq M_w \leq 8.1 \times 10^4$ в интервале температур $20^\circ\text{C} \leq T \leq 60^\circ\text{C}$. Следует отметить, что максимальное значение вязкости $\eta_{I_{\max}}$, достигаемое в I частотном интервале, сложным образом зависит как от температуры водного ($C_{\text{ПВС}} = 4$ об.%) раствора, так и от M_w ПВС (рис. 19).

Для данной коллоидной системы максимальное значение вязкости $\eta_{I_{\max}}$ на частотно-скоростном участке I достигается при температуре

раствора $T \approx 40^\circ\text{C}$ как для ПВС с $M_w = 2.2 \times 10^4$, так и для $M_w = 8.1 \times 10^4$.

Второй частотно-скоростной участок II (интервал $3 \times 10^{-2} \leq \dot{\gamma} \leq 1 \times 10^0$, с^{-1}) реологической кривой $\eta = f(\dot{\gamma})$, в отличие от участка I, характеризуется резко снижающимся неньютоновским поведением водного раствора ПВС (рис. 17 и 18). Для этого участка наблюдается различная зависимость вязкости от молекулярной массы ПВС, т.е. имеет место зависимость $\eta = f(\dot{\gamma}, M_w)$. Повышение M_w ПВС в водном

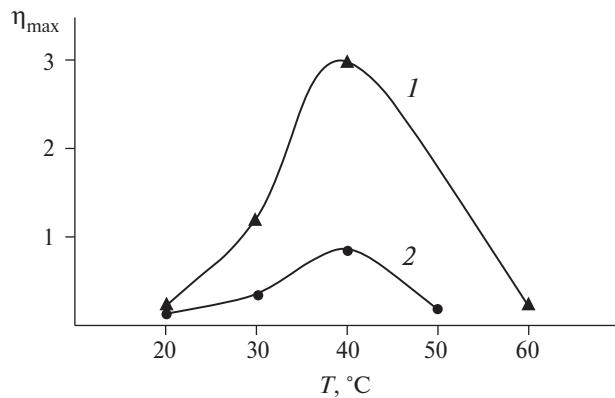


Рис. 19. Температурная зависимость максимально-го значения вязкости $\eta_{I_{\max}}$ водного раствора ПВС ($C_{\text{ПВС}} = 4$ об.%) 1. $M_w = 22000$, 2. $M_w = 81000$.

растворе приводит к появлению локальных частотно-скоростных участков реологической зависимости $\eta = f(\dot{\gamma})$, на которых наблюдаются резкие отклонения и “всплески” при повышении скорости сдвига (рис. 18). Такая реологическая зависимость $\eta = f(\dot{\gamma})$ позволяет предположить наличие в структуре раствора некоторой совокупности структурно-кинетических подсистем, различающихся по строению и физико-механическим

характеристикам. Однако это является темой других исследований, и для синтеза ППВФ требуется выбор таких участков реологической кривой, которые отвечают ньютоновской зависимости вязкости, которая наблюдается при температурах $T > 40^{\circ}\text{C}$ и скоростях сдвига $\dot{\gamma} > 1 \times 10^0$, с^{-1} .

Этим требованиям отвечает третий частотно-скоростной участок III (интервал $\dot{\gamma} > 1 \times 10^0$ – 10^1 , с^{-1}). Именно на этом участке отсутствуют различные структурно-кинетические аномальности в вязком поведении водных растворов ПВС различных молекулярных масс. Система представляет собой ньютоновскую жидкость с постоянным значением вязкости при изменении скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и напряжения τ_{ij} (рис. 17, 18).

Таким образом, исследование реологических характеристик водных растворов ПВС различной молекулярной массы показало, что реологические кривые течения образуют область неньютоновского поведения в диапазоне скоростей сдвига от 10^{-2} с^{-1} до 10^1 с^{-1} . Использование метода динамического светорассеивания (Zetasizer Nano ZS) в интервале температур 10 – 70°C , что соответствует области метастабильности на диаграмме состояния, показало, что в водном растворе ПВС могут присутствовать структуры

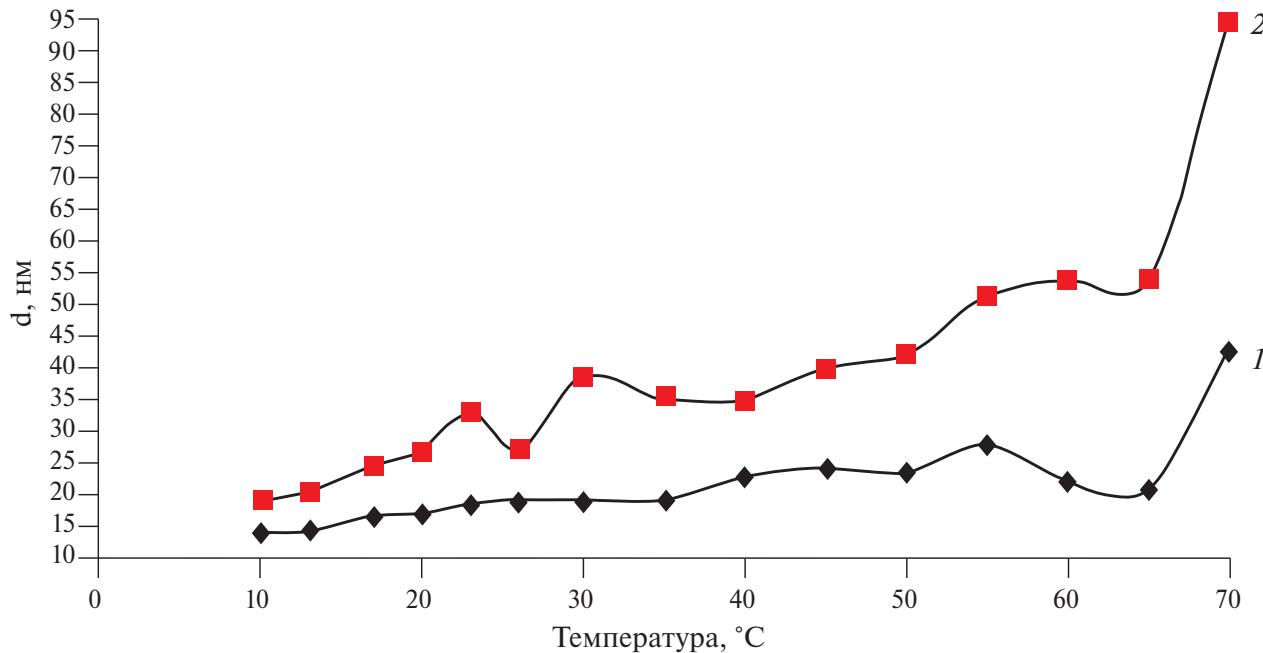


Рис. 20. Температурная зависимость размера структурных частиц в водных растворах ПВС (область метастабильного состояния $C_{\text{ПВС}} = 4$ об.%) различной молекулярной массы: 1 – $M_w = 2.2 \times 10^4$; 2 – $M_w = 8.1 \times 10^4$.

ПВС, которые изменяют свой размер при изменении температуры (рис. 20).

Полученные результаты показывают определенную зависимость размера структурных частиц в водных растворах ПВС (область метастабильного состояния $C_{\text{ПВС}} = 4 \text{ об. \%}$) не только от температуры, но и от молекулярной массы M_W ПВС: чем выше молекулярная масса, тем большего размера частицы обнаруживаются в дисперсной системе. Можно предположить, что увеличение размера дисперсных частиц связано с набуханием макромолекулы поливинилового спирта и как следствие этого, увеличение в размере молекулярного клубка.

Теоретический анализ диффузионного уравнения перемещения многосегментной макромолекулы ПВС, проведенный в работах [24–28] с использованием феноменологических модельных представлений, вводящих в рассмотрение внутреннюю вязкость макромолекулы, позволяет в данном случае принять следующую причину выявленного эффекта. Как известно, наличие внутренней вязкости в цепи макромолекулы, (или ее кинетическая жесткость) и вязкость растворителя должны оказывать существенное влияние на угол ориентации сегментов макромолекулы в растворе при течении [23–27]. Кроме того, величина угла ориентации зависит не только от вязкости растворителя, молекулярной массы, температуры, но и от внутренней вязкости полимерной цепи. В дисперсной системе, наряду с внутренней вязкостью цепи макромолекулы, не свернутой в клубок или глобулу, необходимо учитывать вклад в общий дисипативный процесс течения еще и внутреннюю вязкость внутри глобулы и сопротивление течению глобулы в общем потоке. При рассмотрении диффузионного уравнения перемещения гибкой макромолекулы в растворе проводилось последовательное введение сил внутреннего трения как при растяжении цепи макромолекулы, так и при возможной заторможенности вращения каждой отдельной цепи макромолекулы относительно соседних цепей макромолекул. Это позволяет предположить, что для плоской многосегментной цепи должна проявляться квадратичная зависимость силы сопротивления течению как от скорости растяжения цепи макромолекулы по направлению течения, так и от угла ориентации сегмента по отношению к направлению течения, что может привести к аномальным областям на температурной зависимости кажущегося увеличения размеров дисперсных частиц в растворе (рис. 20). Если

не учитывать влияния внутренней вязкости глобулы и ее размеров относительно объема, занимаемого отдельным сегментом макромолекулы (в модельном приближении бусинок, распределенных по цепи), то в этом случае можно рассматривать процесс только с учетом возможности гидродинамической проницаемости клубка. И в том и в другом случаях проведенные расчеты, основанные на данном модельном представлении, устанавливают возможность локальных изменений сил сопротивления (вязкости) течению за счет влияния внутренней вязкости, но не за счет увеличения размеров дисперсных частиц по массе. Для цепи не входящей в клубок макромолекулы в растворе внутренняя вязкость пропорциональна молекулярной массе полимера, а для цепи, входящей в клубок, внутренняя вязкость имеет степенную зависимость с показателем степени меньше единицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезируемый фильтрующий материал ППВФ используется в твердом агрегатном состоянии, поэтому одной из основных целей в задаче взаимосвязи “химическая природа, строение, структура – физико-механические и физико-химические характеристики – синтез материалов с требуемыми свойствами” является исследование проявления возможных процессов неупругости в широком температурно-частотном диапазоне внешнего воздействия на исследуемый материал. Именно эти исследования дают возможность определить режимы работоспособности синтезированного ППВФ. В этом случае требуется проведение исследований как ПВС, так и ППВФ твердого агрегатного состояния в двух режимах внешнего воздействия:

1 – статический режим исследования деформационных зависимостей “напряжение σ – деформация ε ” в изотермическом режиме, т.е. $\sigma = f(\varepsilon)_T$;

2 – динамический режим исследования локальных температурных областей проявления неупругости в интервале частот $10^{-1} \text{ Гц} \leq \nu \leq 10 \text{ Гц}$, что соответствует интервалу скоростей сдвига для водных растворов ПВС $10^{-1} \leq \nu \leq 10, \text{ с}^{-1}$, в котором вязкость раствора ПВС при температурах $T \geq 30^\circ\text{C}$ представляет собой ньютоновскую жидкую систему.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН при финансовой поддержке Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер П.А.. Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973.
2. Сегалова Е.Е., Ребиндер П.А. // Коллоидный журнал. 1948. Т. 10. С. 223.
3. Ребиндер П.А., Кормановская Г.Н., Влодавец И.Н. // Исследование процессов образования новой фазы из водных растворов поливинилового спирта. Доклады АН СССР. 1968. Т. 183. № 2. С. 348–351.
4. Синицына Г.М., Влодавец И.Н. // Кинетика гомогенного взаимодействия поливинилового спирта с формальдегидом в водных растворах. Известия АН СССР. 1963.
5. Влодавец И.Н. // Влияние образования уединенных групп на кинетику попарного замещения функциональных групп линейного полимера. ВМС. Т. А(IX). № 12. 1967.
6. Синицына Г.М., Влодавец И.Н. // Кинетика гетерогенного ацеталирования конденсационных структур поливинилформала. ВМС. Т. А(X). № 6. 1968.
7. Синицина Г.М., Самарина Л.В., Тараканова Е.Е., Тараканов О.Г., Влодавец И.Н. // Влияние различных видов модифицирующей обработки на сохранение пористости конденсационных структур поливинилформала при удалении влаги испарением. Коллоидный журнал. Т. XXXIV. № 1. 1972.
8. Влодавец И.Н. Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев: Наук. Думка. 1971.
9. Тараканова-Шорих Е.Е. Исследование физико-химических особенностей получения пенополивинилформалей. Автореферат. Москва. изд-во АН СССР, 1971.
10. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия. 1987.
11. Акимова А.А., Ломовской В.А., Симонов-Емельянов И.Д. Пенообразование растворов поливинилового спирта с разной молекулярной массой в воде. // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 4. С. 337–344.
<https://doi.org/10.32362/2410.6593>
12. Nagarkar R., Patel J. Polyvinyl Alcohol: A Comprehensive Study. // Acta Scientific Pharmaceutical Sciences. 2019. V.3. № 4. Р. 34–44.
13. Muppalaneni S., Omidian H. Polyvinyl Alcohol in Medicine and Pharmacy: A Perspective. // J. Develop. Drugs. 2013. № 2. Р. 112.
<http://dx.doi.org/10.4172.2329.6631.1000112>
14. Хлебцов Б.Н., Ханадеев В.А., Пылаев Т.Е., Хлебцов Н.Г. Метод динамического рассеяния света в исследованиях силикатных и золотых наночастиц // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер.: Физика. 2017. Т. 17. № 2. С. 71–84.
<https://doi.org/10.18500.1817.3020.2017.17.2.71.84>
15. Ушаков С.Н. // Поливиниловый спирт и его производные. М.Л.: Изд. АН СССР. 1960. Т 1. 552 с.
16. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения: монография. / Владимир. Ред.-издат. комплекс ВлГУ. 2003. 176 с. ISBN 5.89368.379.X.
17. Вилкова Н.Г., Еланева С.И. // Журн. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 11. С. 36–40.
18. Баран А.А. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 7. С. 1100–1102.
19. Акимова А.А., Ломовской В.А., Симогов-Емельянов И.Д. // Кинетика устойчивости пен из водных растворов поливинилового спирта с разной молекулярной массой. Материаловедение. 2022.
20. Акимова А.А., Ломовской В.А., Симогов-Емельянов И.Д. // Кинетика устойчивости пен из водных растворов поливинилового спирта с разной молекулярной массой. Материаловедение. 2023.
21. Эмелло Г.Г., Бондаренко Ж.В., Черная Н.В. // Масложировая промышленность. 2013. № 4. С. 32–34.
22. Безденежных А.А. // Химическая промышленность. 2010. № 5. С. 245–253.
23. Будтов В.П., Готлиб Ю.А. // ВМС. 1965. Т.7. № 3. С. 478.
24. Готлиб Ю.А., Будтов В.П. // Вестник ЛГУ. 1964. № 16. С. 88.
25. Готлиб Ю.А., Светлов Ю.Е. // ВМС. 1964. Т.6. С. 771.
26. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // ДАН СССР. 1948. Т.62. С. 239.
27. Цветков В.Н., Будтов В.П. // ВМС. 1964. № 6. С. 1209.