

Д.А.Валитов, А.С.Жолболсынова, Н.С.Саликова

Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск

ВЛИЯНИЕ ГУМАТА НАТРИЯ НА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Поливинилді спирттің гелге айналуына натрий гуматтың әсер етуі зерттеліп, натрий гуматтың қолдану, поливинилді спирттің гелге айналу және гелдің реологиялық жүйесінің сипаттамасын жақсарту жолдары көрсетілген.

The influence of sodium humate on jellification of aqueous solution of polyvinyl alcohol is studied. It is established that sodium humate expedites jellification of polyvinyl alcohol and improves its main rheological properties.

Водонабухающие полимерные сетки (гидрогели) представляют значительный практический интерес. На их основе получают синтетические мембраны с высокоизбирательной пропускающей способностью, ионообменные композиции, носители физиологически активных веществ и лекарственных препаратов, в частности, сорбенты и др. Особенно перспективны гидрогели на основе полиэлектролитов, поскольку физико-механические свойства таких гелей зависят не только от густоты сетки и температуры, но и от рН и ионной силы раствора. Данные обстоятельства дают дополнительные возможности регулирования свойств геля [1–4].

К таким активно изучаемым полиэлектролитам относится поливиниловый спирт. Одно из направлений образования разветвленных сшитых структур поливинилового спирта происходит за счет образующихся межмолекулярных связей физической природы. Однако самоассоциация макромолекул спирта происходит с трудом. Структурную реорганизацию полимеров в водных растворах на молекулярном и (или) супрамолекулярном уровнях можно осуществлять при изменении свойств среды с помощью модифицирования их полимерных цепей, что, в свою очередь, приведет к изменению реологических характеристик полимеров. Структурообразованием водных растворов поливинилового спирта можно управлять с помощью разных модифицирующих добавок, в частности, гумата натрия.

Несмотря на достаточное количество работ по изучению свойств поливинилового спирта, а также наличие работ, посвященных его гелеобразованию в присутствии различных веществ [5–9] (рассматриваются несовместимость поливинилового спирта с некоторыми олигомерами на примере гидроксилпропилметилцеллюлозы, влияние электролитов, структурообразование модифицированного поливинилового спирта, совместимость и параметр взаимодействия со спиртами на примере диэтиленгликоля, реологические свойства его смесей с карбоксиметилцеллюлозой), вопросы возникновения и развития пространственных структур с определенными механическими свойствами смеси поливинилового спирта с гуматом натрия не изучались.

В работе применялся поливиниловый спирт, имеющий следующие технические характеристики: среднечисловая молекулярная масса — $9,5 \cdot 10^5$, влажность — 10 %, зольность — 0,01 %.

Гумат натрия был получен в ТОО «Институт органического синтеза и углекислотной РК» извлечением из окисленного угля Шубаркольского месторождения щелочной экстракцией, содержание кислотных групп — до 5 мг-экв/г, зольность — 13–15 %.

Один из способов улучшения качества полимерных материалов — метод модифицирования полимеров в общем растворителе — широко применяется в различных отраслях промышленности. Физико-химические свойства таких полимеров значительно отличаются от аддитивных и являются устойчивыми в процессе эксплуатации. Получение смешанных студней био- и синтетических полимеров является перспективным приемом модификации их как гелеобразователей.

Для оценки комплексобразования в смесях растворов полимеров во многих работах используется вискозиметрический тест, поскольку он наиболее прост в экспериментальном плане. В зависимости от свойств исследуемых полимеров существуют различные подходы к проведению экспериментов и интерпретации результатов измерений вязкости смесей. Известны два основных способа вискозиметрических измерений. Один из подходов основан на сохранении ионной силы смеси растворов при изменении соотношения компонентов, в данной работе не применялся.

Второй способ был предложен Krigbaum [10] для оценки совместимости полимеров в смесях растворов. В этом методе в качестве критерия совместимости используется отличие измеренной характеристической вязкости $[\eta]_{\text{экс}}$ (или относительной $\eta_{\text{отн}}$, удельной $\eta_{\text{уд}}$ и приведенной $\eta_{\text{уд}}/c$ вязкостей) от

расчетной аддитивной величины $\eta_{уд ад}$ (или соответственно от расчетной относительной $\eta_{отн ад}$, удельной $\eta_{уд ад}$ и приведенной $(\eta_{уд}/c)_{ад}$ вязкостей). Аддитивная величина характеристической вязкости смеси полимеров $[\eta]_{ад}$ при отсутствии взаимодействий рассчитывается согласно уравнению $[\eta]_{ад} = [\eta]_A W_A + [\eta]_B W_B$, где $[\eta]_A$, $[\eta]_B$ — компоненты смеси, а W_A , W_B — массовые доли полимеров А и В в смеси. Такие построения применяются многими авторами для оценки совместимости полимерных компонентов в смеси и характеристики систем, в которых образуются интерполимерные комплексы.

Если хотя бы один из компонентов смеси является полиэлектролитом, для которого характеристическая вязкость не может быть определена, измеряют $\eta_{отн}$ при различных соотношениях компонентов в смеси (массовой доли одного из компонентов). Для расчета аддитивных значений используют экспериментальные концентрационные зависимости вязкости каждого из компонентов, полученные при разбавлении их раствора чистым растворителем. Полученные данные в ходе предварительного эксперимента выявили отклонение экспериментальной зависимости удельной вязкости от расчетной аддитивной, что позволило предположить наличие интерполимерных комплексов в смеси. Данный подход к выявлению интерполимерных комплексов в смешанных системах некоторыми исследователями считается неоднозначным и не всегда корректным [11].

В этой связи целью работы является исследование влияния гумата натрия на структурообразование поливинилового спирта и выявление наличия интерполимерных комплексов через изучение таких характеристик смешанных систем, как время структурирования, кинетика относительной вязкости $\eta_{отн}$, предельное напряжение сдвига и температура плавления смешанных систем поливинилового спирта и гумата натрия, взятых в различных соотношениях.

Синтез гибридных систем осуществляли путем смешения водных растворов поливинилового спирта и гумата натрия, содержание которого варьировали от 2 до 10 % (об) по отношению к поливинилово-му спирту. Смешение компонентов осуществляли на магнитной мешалке в течение 15–30 мин.

Измерения относительной вязкости проводили в термостатируемом вискозиметре марки ВПЖ при заданной температуре с точностью $\pm 0,05$ °С. Исследуемые растворы подвергали термостатированию в течение 30 мин. Время истечения определяли 5–7 раз по секундомеру с ценой деления 0,1 с. Разница в отсчетах не превышала 0,2–0,3 с. Точность определения вязкости составила 1 % относительной ошибки.

Измерение температуры плавления проводили по методике, разработанной Ребиндер-Измайловой. Исследуемый раствор нагревали до 50 °С и вводили в стеклянную трубку со скошенным концом до метки. Заполненную трубку выдерживали в термостате при температуре $(20 \pm 0,1)$ °С в течение заданного времени. Для измерения температуры плавления трубку с застывшим студнем помещали в вертикально установленную пробирку и в середину столбика геля вводили безынерционную термопару. Шкала гальванометра проградуирована в градусах Цельсия (точность отсчета $\pm 0,1$ °С). За температуру плавления геля принимали температуру, соответствующую началу образования капли раствора на скошенном конце трубки. Проведенные измерения показали, что плавление студней происходит в узком интервале температур, который не превышает 0,2 °С и хорошо воспроизводим.

Предельное напряжение сдвига определяли методом тангенциально-сдвигаемой пластинки. Кюветы заполняли горячим исследуемым раствором и сразу же пластинку при помощи специального приспособления, которое позволяло опускать ее на фиксированную глубину, помещали в середину кюветы. Кюветы с пластинкой помещали в эксикатор с водой и выдерживали при соответствующей температуре опыта в течение заданного промежутка времени. Предельное напряжение сдвига вычисляли как среднее из шести измерений.

На основании предварительных опытов было установлено, что гумат натрия влияет на критическую концентрацию студнеобразования водных растворов поливинилового спирта. Так, была найдена начальная концентрация смешиваемых растворов, приводящая к образованию студней с практически измеримой прочностью, равная 15 % при введении гумата натрия в количестве 10 % (от ПВС).

Изучение времени структурирования показало, что гумат натрия оказывает определенное влияние и на процессы структурирования поливинилового спирта (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Зависимость времени структурирования 18 %-ного водного раствора поливинилового спирта от содержания гумата натрия, $T = 20$ °С

Модифицирующее вещество	Время структурирования, τ , час, при содержании гумата натрия в смеси (% об.):					
	0	2	4	6	8	10
Гумат натрия	24,0	23,5	23,0	22,3	21,8	21,2

Оказалось, что в присутствии гумата натрия время структурирования водных растворов ПВС сокращается, что является результатом проявления сил межмолекулярного притяжения между сближающимися частицами. Также оказывает влияние возникновение водородных связей, объединяющее молекулы поливинилового спирта и гумата натрия. Молекулы гумата натрия, добавленные в смесь к поливиниловому спирту, играют роль сшивающих агентов макромолекул поливинилового спирта. Во всех перечисленных случаях процесс сцепления макромолекул приводит к образованию единого агрегата — сплошной структурной сетки из частиц ВМС, захватывающей весь объем растворителя. Исследования показали, что образованная система проявляет свойства однородной системы, склонности к расслоению не выявлено. Система поливинилового спирта и гумата натрия при выбранных соотношениях довольно прочна по отношению к механическим воздействиям.

Так как установление времени структурирования не определяет механизма этого процесса, то исследовалось влияние гумата натрия на реологические свойства водных растворов поливинилового спирта. К числу важнейших таких свойств относится вязкость, являющаяся важной физико-химической константой жидкостей. Ее необходимо учитывать при различных химических и технологических расчетах. Во многих случаях по кинетическим изменениям вязкости можно судить о протекающих процессах в исследуемых системах. Изучение изменения относительной вязкости во времени позволяет выявить наличие явлений ассоциаций и структурирования в разбавленных смешанных системах.

Исследования кинетических изменений относительной вязкости показали, что относительная вязкость водных растворов поливинилового спирта увеличивается при введении гумата натрия, линейно возрастая с его концентрацией (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного водного раствора поливинилового спирта в зависимости от содержания гумата натрия, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Время, сутки	Время структурирования, τ , час, при содержании гумата натрия в смеси (% об):					
	0	2	4	6	8	10
0	1,36	1,52	1,53	1,56	1,62	1,69
1	1,39	1,58	1,62	1,65	1,68	1,71
2	1,42	1,62	1,66	1,70	1,74	1,76
3	1,45	1,65	1,69	1,73	1,77	1,84
4	1,48	1,69	1,73	1,77	1,81	1,87
5	1,51	1,73	1,77	1,81	1,84	1,93
6	1,53	1,77	1,81	1,83	1,88	1,96

Отметили, что добавление в систему гумата натрия приводит к увеличению относительной вязкости растворов поливинилового спирта на 12 % к моменту времени 6 суток, обусловленному взаимодействием карбоксильных, карбонильных, спиртовых и фенольных групп гумата натрия с гидроксильными группами поливинилового спирта.

Определение времени структурирования позволило установить период накопления прочности и формирования пространственной структуры, равный 6 суткам. Прочностные характеристики смешанных систем изучали измерением предельного напряжения сдвига и температуры плавления в зависимости от состава смеси по истечении периода формирования смешанных студней (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Зависимость времени структурирования 18 %-ного водного раствора поливинилового спирта от содержания гумата натрия, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Содержание гумата натрия в смеси, % (от ПВС)	Предельное напряжение сдвига, P_m , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$	Температура плавления, T , $^{\circ}\text{C}$
0	230	32,5
2	235	32,9
4	239	33,3
6	246	33,8
8	260	34,2
10	265	34,6

Результаты таблицы 3 показывают, что прочность систем за счет увеличения содержания гумата натрия увеличивается. Увеличение содержания гумата натрия в смеси от 2 до 10 % приводит к повышению предельного напряжения сдвига от 2,1 до 13 %, повышению температуры плавления от 1,2 до 6 %.

Увеличение величин предельного напряжения сдвига и температуры плавления гелей поливинилового спирта в присутствии модифицирующего компонента — гумата натрия свидетельствует об улучшении реологических характеристик гелей поливинилового спирта за счет формирования интерполимерных комплексов между макромолекулами поливинилового спирта и гумата натрия, в основе образования которых лежат, в основном, гидрофильные взаимодействия. Механизм связывания состоит в образовании большого количества водородных связей в растворе между поливиниловым спиртом и макромолекулами гумата натрия, а также между собственными макромолекулами с образованием довольно прочной структуры.

Таким образом, результаты исследования позволили сделать вывод, что присутствие линейных гидрофильных полимеров в реакционной системе позволяет уменьшить время гелеобразования поливинилового спирта. При этом в водных растворах самого поливинилового спирта эффект гелеобразования наблюдается при значительно больших концентрациях. Таким образом, реокинетические исследования показали, что макромолекулы гидрофильного полимера (гумата натрия) принимают активное участие в формировании сетчатой структуры в водных растворах поливинилового спирта. Можно предполагать, что образование межмолекулярных водородных связей приводит к формированию более сложных элементов, которые и участвуют в образовании пространственно сшитой структуры исследованной смеси.

В заключение отметим, что установленный нами путь регулирования гелеобразованием водных растворов поливинилового спирта гуматом натрия нашел применение в сельском хозяйстве, в частности, в птицеводстве. Разработанная на основе поливинилового спирта и гумата натрия кормовая добавка содержала (% масс.): витамины — 6,37; минеральные вещества — 59,54; поливиниловый спирт — 31,59–32,54; гумат натрия — 1,25–2,50. Среднесуточные приросты массы цыплят при применении такой кормовой добавки повысились на 10,85–13,05 % по сравнению с контролем. Сохранность цыплят возросла на 3–4 %. Установлено также снижение заболеваемости и падежа, повышение устойчивости цыплят к неблагоприятным условиям среды.

Список литературы

1. Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Полимерные гидрогели. — Алматы: Ғылым, 1998. — 240 с.
2. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. — Алматы: Ғылым, 2002. — 220 с.
3. Волкова И.Ф., Горикова М.Ю., Изумрудов В.А. Водорастворимые нестехиометричные полиэлектролитные комплексы хитозана и полистиролсульфонатного аниона // ВМС. Сер. А. — 2008. — Т. 50. — № 9. — С. 1648–1655.
4. Древалъ В.Е., Васильев Г.Б., Литманович Е.А., Куличихин В.Г. Реологические свойства растворов смесей анионных и катионных полиэлектролитов // ВМС. Сер. А. — 2008. — Т. 50. — № 7. — С. 1172–1179.
5. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Nordmeier E., Nierling W. Структурообразование в водных растворах модифицированного ПВС // ВМС. Сер. Б. — 2002. — Т. 44. — № 6. — С. 1059–1063.
6. Патюк Л.К. Влияние электролитов на структурообразование в растворах ПВС: Тез. докл. — Одесса, 1983. — С. 253.
7. Thyagarajan G., Janarthanan V. Fourier transform infra-red and thermal analysis studies of poly(vinyl alcohol) – poly(vinylpyrrolidone) blends // Polym. — 1989. — Vol. 30. — № 10. — P. 1797–1799.
8. Sakellariou P., Hassan A., Rowe R.C. Interactions and partitioning of diluents/plasticizers in hydroxypropyl methylcellulose and poly(vinyl alcohol) // Colloid and Polym. Sci. — 1993. — Vol. 271. — № 11. — P. 1083–1090.
9. Труфакина Л.М. Вязкоупругость и свойства поверхности смесей водных растворов поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы // Прикладная химия. — 2006. — Т. 79. — С. 2037–2039.
10. Krigbaum W.R., Wall F.G. // J. Polymer. Sci. — 1950. — Vol. 5. — P. 505.
11. Бельникевич Н.Г., Будтова Т.В., Николаева О.В., Веснеболоцкая С.А. О корректности использования вискозиметрии как теста на комплексообразование в смесях полимеров // ВМС. Сер. Б. — 2002. — Т. 44. — № 2. — С. 341–346.
12. Кулагина Г.С. Фазовая структура в органико-неорганических системах на основе гидрофильных полимеров и тетраметоксисилана: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 2007. — 22 с.