

УДК 678.84

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-34-38

Т.А. Кириенко, Ю.А. Балинова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Рассмотрено влияние молекулярной массы в поливинилово-спирте на свойства керамообразующих растворов, применяемых для получения волокнистых высокотемпературных материалов. Установлены зависимости между молекулярной массой и агрегативной устойчивостью, поверхностным натяжением, однородностью и реологическими свойствами растворов, содержащих прекурсоры керамических материалов и поливиниловый спирт в качестве связующего компонента.

Ключевые слова: степень омыления, поливиниловый спирт, раствор, динамическая вязкость, высокотемпературные материалы.

An influence of molecular mass in polyvinyl alcohol on properties of ceramics-forming solutions to produce fibrous high-temperature materials is considered. Dependences between the molecular mass and aggregate stability, surface tension, homogeneity and rheological properties of the solutions containing precursors of ceramic materials and polyvinyl alcohol as a binding component are stated.

Key words: degree of saponification, polyvinyl alcohol, solution, dynamic viscosity, high-temperature materials.

В настоящее время одними из наиболее перспективных композиционных материалов являются волокнистые керамические композиты [1–3]. При получении таких материалов в качестве вспомогательного компонента используется поливиниловый спирт (ПВС) [4–10]. Его получают в основном щелочным гидролизом или алкоголизом [5], так называемым омылением. Способ и условия процессов омыления влияют на структуру и свойства готового ПВС [4]. Кроме этого, на его свойства, безусловно, оказывает влияние химическая структура цепи поливинилацетата (ПВА), в частности разветвленность, которая, в свою очередь, зависит от способа радикальной полимеризации мономера винилацетата [11]. Поэтому поливиниловые спирты с близкими значениями степени омыления и степени полимеризации могут по-разному вести себя в таких многокомпонентных смесях, как керамообразующие растворы для волокнистых высокотемпературных материалов [12–16].

При проведении исследований авторы ориентировались в основном на характеристики ПВС, представленные в ГОСТ 10779–78, однако структурные особенности ПВС также могут оказывать влияние на свойства растворов для волокнистых высокотемпературных материалов.

В России производят различные марки ПВС в соответствии с ГОСТ 10779–78, характеризующиеся различной степенью омыления и степенью полимеризации. Для каждой марки ПВС рекомендованы свои основные области применения, представленные в таблице.

Для изготовления волокнистых керамических материалов не предусмотрена конкретная марка ПВС, поэтому необходимыми являлись исследо-

вания по установлению требований к данному компоненту.

Основными требованиями к растворам для изготовления материалов являются однородность и агрегативная устойчивость в течение длительного времени. В данной работе рассматривается зависимость физико-химических свойств керамообразующих растворов от величины, пропорциональной молекулярной массе (динамической вязкости 4%-ного раствора).

С целью исследования влияния поливинилового спирта на свойства формовочных растворов (ФР) для изготовления волокнистых керамических материалов, были синтезированы образцы поливинилового спирта с динамической вязкостью 4%-ного водного раствора от 15 до 21 мПа·с и одинаковой массовой долей ацетатных групп (11–12%).

С использованием полученных образцов были приготовлены формовочные растворы для алюмосиликатных волокнистых материалов. Однородность формовочных растворов исследовалась на оптическом микроскопе Opton при увеличении $\times 100$. Реологические свойства формовочных растворов определяли на реометре MCR-501 в ротационном и осцилляционном режимах (ГОСТ 25276–82) [17]. Поверхностное натяжение определяли методом отрыва кольца на тензиометре KRUSS K-20 при температуре $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Исследование влияния молекулярной массы ПВС на агрегативную устойчивость формовочных растворов при условии постоянства содержания ацетатных групп показало, что при увеличении динамической вязкости 4%-ного раствора с 15 до 21 мПа·с происходит снижение агрегативной устойчивости ФР (рис. 1).

По результатам исследования зависимости вязкости от концентрации для образцов ПВС с

Области применения ПВС различных марок

Марка* (ГОСТ 10779–78)	Область применения
6/1, 8/1, 11/2	В качестве сокомпонента светочувствительных копируемых растворов для изготовления цинкографских клише отсчетных печатных форм и печатных плат
11/2	В качестве сокомпонента светочувствительных растворов для изготовления многослойных печатных плат методами попарного прессования и сквозной металлизации отверстий, для двухсторонних печатных плат комбинированным позитивным методом
18/11	Пропиточный материал при изготовлении маслостойкой прочной полупрозрачной бумаги
6/1, 8/1, 16/1, 20/1	Связующий материал при изготовлении тонких формовочных порошков для керамики и стержневых смесей для литья
16/1, 18/11, 20/1	Для шлихтования волокон и пряжи из натуральных, искусственных, синтетических волокон; в качестве эмульгатора для приготовления эмульсий при перекисном отбеливании хлопчатобумажных швейных ниток
6/1, 8/1, 11/2, 16/1, 20/1, 40/2	Для синтеза поливинилацетатов в качестве эмульгатора и стабилизатора при эмульсионной полимеризации винилацетата и других мономеров
18/11	В качестве стабилизатора при суспензионной полимеризации стирола и при изготовлении сополимерной дисперсии на основе винилацетата
6/1, 8/1, 11/2, 16/1, 5/9, 40/2 (высший сорт)	В производстве клеев (в чистом виде и в смеси с наполнителем) – для склеивания кожи, ткани, бумаги, для наклеивания этикеток
16/1, 20/1	При изготовлении поляроидов
16/1, 20/1	В качестве добавки в меловую суспензию

* В числителе – массовая доля ацетатных групп, в знаменателе – динамическая вязкость 4%-ного раствора.

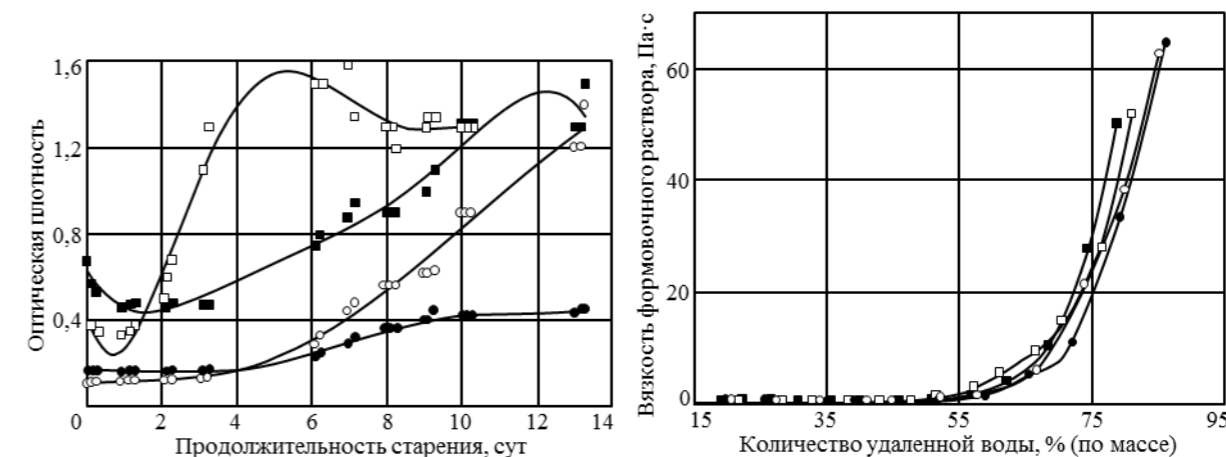


Рис. 1. Зависимость оптической плотности формовочных растворов (с массовой долей ацетатных групп 11 (●, ○) и 12% (■, □)) от продолжительности старения при увеличении динамической вязкости: 15 (●, ○) и 21 мПа·с (■, □)

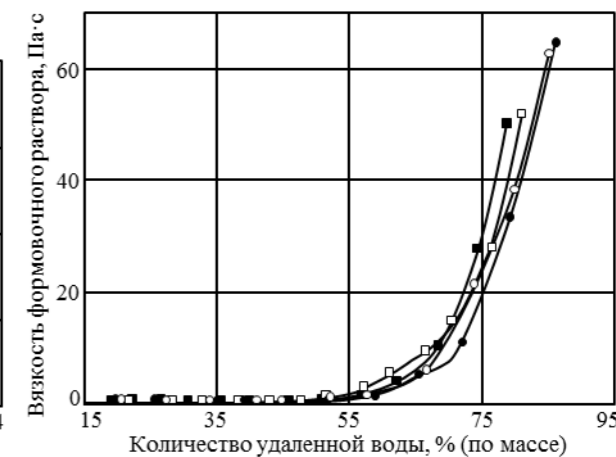


Рис. 2. Зависимость вязкости формовочных растворов с массовой долей ацетатных групп 11 (●, ○) и 12% (■, □) от концентрации при увеличении динамической вязкости: 15 (●, ○) и 21 мПа·с (■, □)

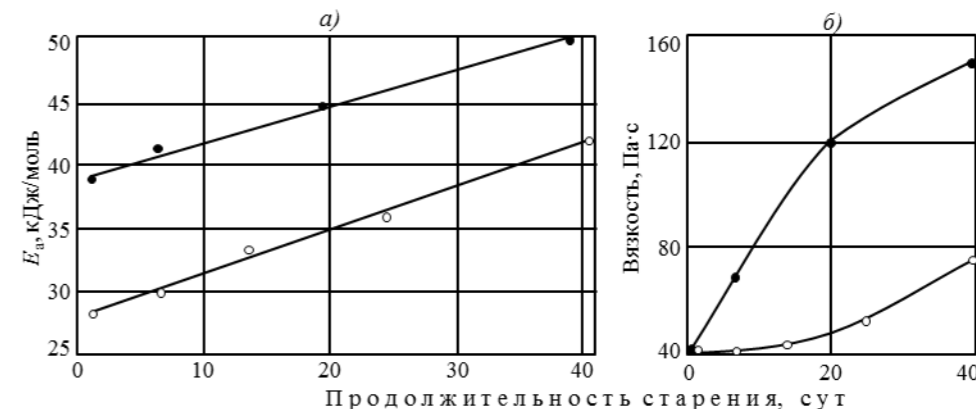


Рис. 3. Изменение энергии активации (E_a) вязкого течения (а) и вязкости формовочного раствора (б) во время старения при увеличении динамической вязкости с 17 (○) до 21 мПа·с (●)

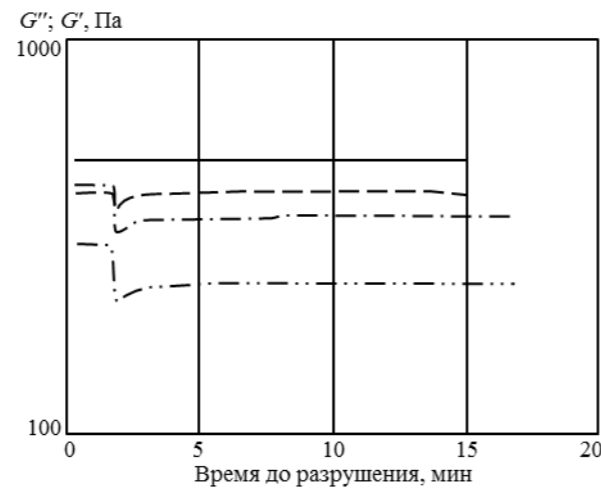


Рис. 4. Диаграмма «разрушение–восстановление» при приложении сдвиговой деформации (G' , G'' – модуль накоплений и потерь соответственно) к формовочным растворам при увеличении динамической вязкости с 17 (— G'' , - - - G') до 21 мПа·с (-·- G'' , ···- G')

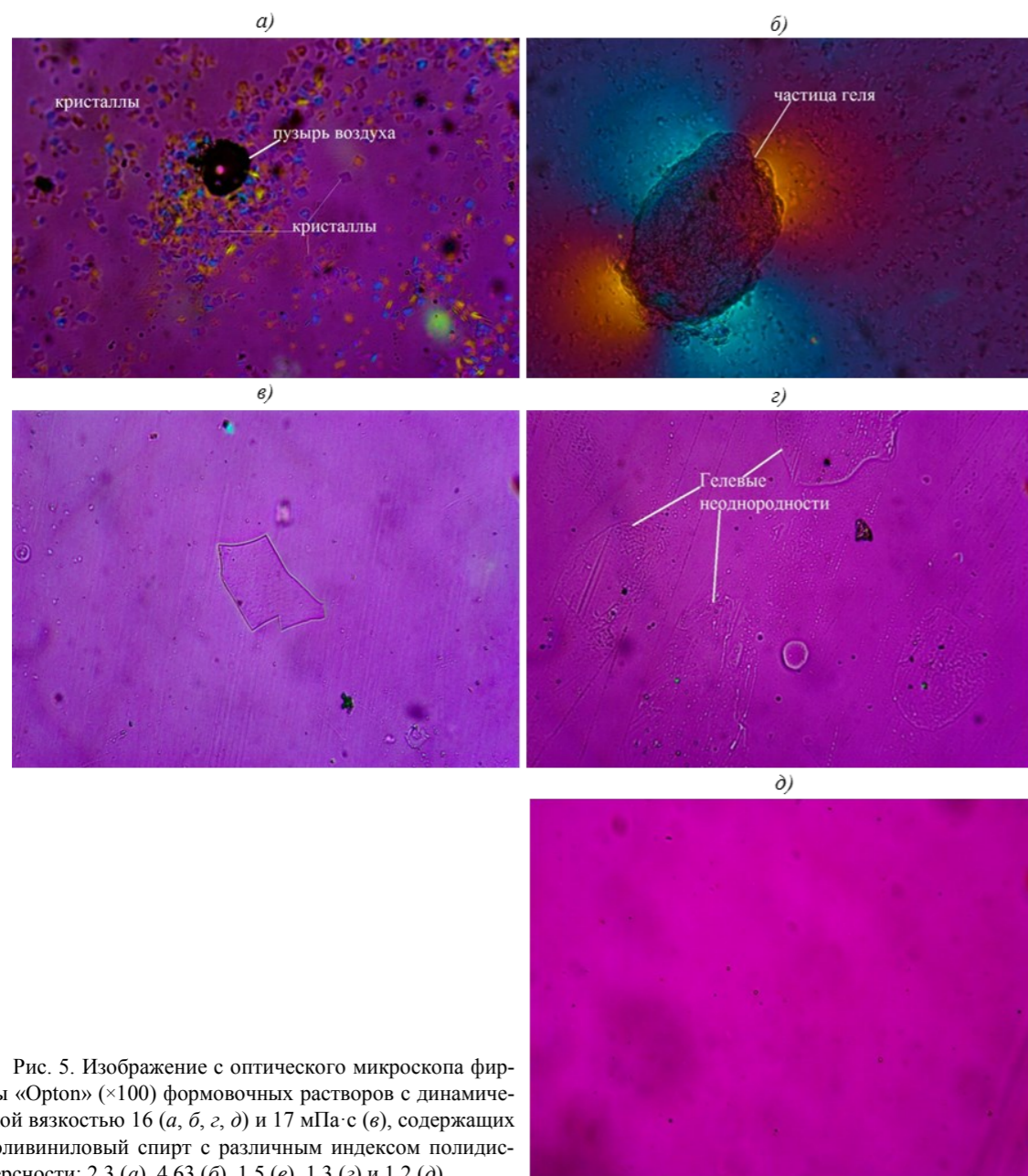


Рис. 5. Изображение с оптического микроскопа фирмы «Orton» ($\times 100$) формовочных растворов с динамической вязкостью 16 (а, б, г, д) и 17 мПа·с (е), содержащих поливиниловый спирт с различным индексом полидисперсности: 2,3 (а), 4,63 (б), 1,5 (г), 1,3 (д) и 1,2 (е)

различной молекулярной массой установлено, что в процессе концентрирования все образцы формовочных растворов ведут себя идентично. Однако для ФР, содержащего ПВС со значением динамической вязкости 4%-ного раствора 15 мПа·с, требуется удаление большего количества воды (на ~5%) до достижения необходимой вязкости (рис. 2). Данная разница является незначительной и легко может быть компенсирована увеличением массовой доли ацетатных групп.

Реологические свойства формовочных растворов также зависят от молекулярной массы [18, 19]. С увеличением молекулярной массы ПВС энергия активации вязкого течения увеличивается (рис. 3, а), ухудшается стабильность динамической вязкости растворов во времени (рис. 3, б) при одновременном образовании менее прочной структуры растворов, которая необратимо разрушается при приложении сдвиговой деформации (рис. 4), что связано с надмолекулярной структурой ФР.

После испытаний на «разрушение–восстановление» получены результаты о степени разрушения вязкой и упругой составляющих, которая составляет 2 и 9% соответственно для ФР, содержащих ПВС с динамической вязкостью 4%-ного раствора 17 мПа·с, в то время как степень разрушения вязкой и упругой составляющей ФР, содержащих ПВС с динамической вязкостью 4%-ного раствора 21 мПа·с, составляет 24 и 30% соответственно, т. е. увеличение вязкости в 4%-ном растворе ПВС на 23,5% приводит к увеличению степени разрушения вязкой составляющей ФР в 12 раз, а упругой – в 3,3 раза.

Исследование формовочных растворов, содержащих ПВС с одинаковыми характеристиками, методом оптической микроскопии показало, что однородность формовочных растворов зависит от полидисперсности ПВС (рис. 5). Увеличение индекса полидисперсности (ИП) выше 2,0 приводит к образованию гелевых частиц и других неоднородностей в формовочных растворах.

Исследование зависимости поверхностного натяжения формовочных растворов от молекуляр-

ной массы при практически одинаковой массовой доле остаточных ацетатных групп ПВС проводилось при температуре 24–25°C. Установлено, что поверхностное натяжение формовочных растворов с использованием ПВС различной молекулярной массы приблизительно одинаково и находится в интервале 43–45 мН/м. Также отмечена тенденция уменьшения поверхностного натяжения с увеличением молекулярной массы ПВС (рис. 6).

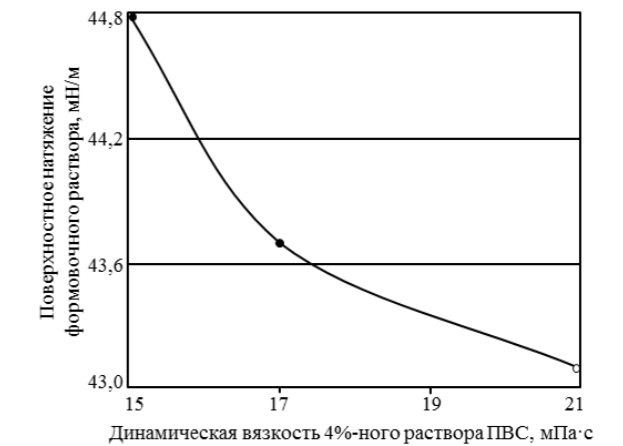


Рис. 6. Зависимость поверхностного натяжения формовочных растворов от молекулярной массы поливинилового спирта (ПВС) с массовой долей ацетатных групп 11 (●) и 12% (○)

В результате проведенных исследований установлена взаимосвязь между динамической вязкостью 4%-ного раствора поливинилового спирта и физико-химическими свойствами формовочных растворов для керамических волокнистых материалов. Показано, что для обеспечения максимальной однородности и минимального поверхностного натяжения формовочных растворов необходимо, чтобы динамическая вязкость 4%-ного раствора ПВС составляла 15–17 мПа·с, что соответствует средней молекулярной массе 80000–100000 г/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
3. Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст., Исаева Н.В., Щеголева Н.Е., Соловьева Г.А. Эмали и керамика //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №6. С. 31–36.
4. Розенберг М.Э. Полимеры на основе поливинилацетата. Л.: Химия. 1983. 176 с.
5. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1960. Т. 1. 229 с.
6. Золотухин И.В., Солдатенко С.А., Усков А.В. Формирование фрактальных структур в композиции поливинилового спирта (пвс)–углеродные нановолокна (унв) //Нанотехника. 2008. №16. С. 24–27.
7. Сони́на А.Н., Симаненкова О.М., Вихорева Г.А., Гальбрайт Л.С. Свойства формовочных растворов хитозана, пвс и их смесей и переработка их методом электроформования //Композиты и наноструктуры. 2012. №2. С. 44–50.
8. Сушко Н.И., Третинников О.Н. Структура и фотохимические свойства нанокомпозитных пленок поливинилового спирта/фосфорно-вольфрамовая кислота

- та //Журнал прикладной спектроскопии. 2010. №4. С. 556–562.
9. Сенкевич С.И., Дружинина Т.В., Харченко И.М., Кряжев Ю.Г. Термопревращения поливинилового спирта – сырья для получения углеродных материалов //Химия твердого топлива. 2007. №1. С. 51–58.
10. Петкиева Д.В., Алханишвили Г.Г., Куркин Т.С., Озерин А.Н., Перов Н.С., Рудакова Т.А. Изменение структуры ориентированных волокон поливинилового спирта, импрегнированных бисульфатом калия, в процессе термообработки в воздушной среде //Высокомолекулярные соединения. 2013. Т. 55. №2. С. 184–190.
11. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука. 1966. 300 с.
12. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Уварова Н.Е. Исследования методом инфракрасной спектроскопии структурных изменений гелей в процессе термической обработки при получении высокотемпературных стеклокерамических материалов по золь-гель технологии //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 22–25.
13. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Зимичев А.М., Тинякова Е.В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 380–385.
14. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2013. №2 (электронный журнал).
15. Тинякова Е.В., Гращенков Д.В. Теплоизоляционный материал на основе муллито-корундовых и кварцевых волокон //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 43–46.
16. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон α - Al_2O_3 //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 13–17.
17. BSISO 6721–10. Plastics – Determination of Dynamic mechanical properties. Part 10: Complex shear viscosity using a parallel-plate oscillatory rheometer. London: BSI. 2001. 15 p.
18. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М. 2003. 312 с.
19. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология. Концепции, методы, приложения. М.: Профессия. 2010. 560 с.