

Научная статья

УДК 675.043.84

doi: 10.17223/24135542/40/5

## **Реологические свойства водных растворов и криогелей на основе ПВС**

**Иван Сергеевич Кожевников<sup>1</sup>, Мария Сергеевна Фуфаева<sup>2</sup>**

*<sup>1,2</sup>Институт химии нефти Сибирского отделения*

*Российской академии наук, Томск, Россия*

*<sup>1</sup>www.tsu@gmail.com*

*<sup>2</sup>maria81@ipc.tsc.ru*

**Аннотация.** Исследованы реологические свойства водных растворов на основе поливинилового спирта с концентрацией 3, 4 и 5 мас. % и карбоксиметилированного крахмала (концентрация 1 мас. %) методом вибрационной вискозиметрии и ротационной реометрии. Эти реологические методы исследования основаны на колебательном режиме движения пробного тела (зонда или цилиндра) и предпочтительны с точки зрения сохранения формирующейся структуры, что важно при изучении полимерных растворов и гелеобразующих систем. В качестве приборной базы использован вибрационный вискозиметр «Реокинетика» (разработка ИХН СО РАН; при частоте колебаний зонда 400 Гц термостатирование образца осуществлялось с использованием внешнего циркуляционного криотермостата) и цифровой реометр Нааке Viscotester IQ (измерительная геометрия реометра состояла из коаксиальных цилиндров CC25, термостатирование образца при 23 и 10°C осуществлялось с помощью встроенного в реометр элемента Пельтье, объем измерительной ячейки составлял 16,1 см<sup>3</sup>). Также вибрационным методом исследованы сформированные из этих растворов криогели, в квазистатическом режиме определена их вязкость. Показано, что с реологической точки зрения растворы ПВС в заданном диапазоне концентрации ведут себя, как ньютоновские жидкости (вязкость образца не зависит от скорости сдвига), а при добавлении 1% крахмала – как неньютоновские (вязкость образца зависит от скорости сдвига). С понижением температуры вязкость систем увеличивается, с увеличением концентрации полимера (поливинилового спирта) вязкость систем также увеличивается. В результате измерений механического сопротивления образцов в квазистатических условиях методом вибрационной вискозиметрии установлено, что криогели имеют гораздо большую вязкость по сравнению с исходными растворами. При исследовании полимерных растворов и криогелей методом ротационной реометрии и вибрационным методом показано, что при добавлении 1 мас. % карбоксиметилированного крахмала (КМК) к раствору поливинилового спирта заданной концентрации вязкость раствора и вязкость соответствующего криогеля повышаются.

**Ключевые слова:** вибрационная вискозиметрия, карбоксиметилированный крахмал, кривые течения, криогель, ПВС

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

Для цитирования: Кожевников И.С., Фуфаева М.С. Реологические свойства водных растворов и криогелей на основе ПВС // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 44–52. doi: 10.17223/24135542/40/5

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/5

## Rheological properties of aqueous solutions and cryogels based on PVA

Ivan S. Kozhevnikov<sup>1</sup>, Maria S. Fufaeva<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> *Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation*

<sup>1</sup> *www.tsu@gmail.com*

<sup>2</sup> *maria81@ipc.tsc.ru*

**Abstract.** This paper examines the rheological properties of aqueous solutions based on polyvinyl alcohol (at concentrations of 3, 4, and 5 % by weight) and carboxymethylated starch (at a concentration of 1 % by weight) using vibrational viscometry and rotational rheometry. These rheological methods rely on the oscillatory motion of a test body (probe or cylinder) and are advantageous for preserving the developing structure, which is important when studying polymer solutions and gelling systems. The instrumentation used was a Rheokinetic vibration viscometer (developed by the Institute of Chemical Physics SB RAS, with a probe oscillation frequency of 400 Hz. Sample thermostating was performed using an external circulation cryothermostat) and a Naake Viscotester IQ digital rheometer (the rheometer's measuring geometry consisted of CC25 coaxial cylinders. Sample thermostating at 23 and 10 °C was performed using a Peltier element built into the rheometer. The measuring cell volume was 16.1 cm<sup>3</sup>). Cryogels formed from these solutions were also studied using the vibration method, and their viscosity was determined in quasi-static mode. It was shown that, from a rheological point of view, PVA solutions in a given concentration range behave like Newtonian fluids (sample viscosity does not depend on the shear rate), and with the addition of 1 % starch, they behave like non-Newtonian fluids (sample viscosity depends on the shear rate). With decreasing temperature, the viscosity of the systems increases, and with increasing polymer (polyvinyl alcohol) concentration, the viscosity of the systems also increases. Measurements of the mechanical resistance of samples under quasi-static conditions using vibration viscometry revealed that cryogels have a significantly higher viscosity than the original solutions. Studies of polymer solutions and cryogels using rotational rheometry and vibrational methods showed that adding 1 % by weight of carboxymethylated starch to a polyvinyl alcohol solution of a given concentration increases the viscosity of the solution and the viscosity of the corresponding cryogel.

**Keywords:** vibrational viscometry, carboxymethylated starch, flow curves, cryogel, PVA

**Acknowledgments:** The work was done within the framework of the state assignment of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (NIOKTR No. 121031500048-1).

**For citation:** Kozhevnikov, I.S., Fufaeva, M.S. Rheological properties of aqueous solutions and cryogels based on PVA. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 44–52. doi: 10.17223/24135542/40/5

## **Введение**

Растворы поливинилового спирта (ПВС) после цикла «замораживание–оттаивание» образуют криогели, а при добавлении сшивателя гели могут образовываться и при положительных температурах. Эти уникальные свойства растворов ПВС позволяют рассматривать их как основу для создания перспективных материалов, применяемых в различных отраслях, например для укрепления почв, создания защитных покрытий технологических объектов, формирования топливных брикетов, в технологиях обустройства месторождений нефти и т.д. Разрабатываются и исследуются составы на основе ПВС с различными добавками [1–5].

При изучении полимерных растворов и гелеобразующих систем существует потребность в контроле их реологических свойств, характеризующих формирующуюся структуру, а также кинетику золь-гель перехода. Важны также реологические характеристики исходных растворов. Многие аспекты прикладной реологии тесно связаны с развитием химии полимеров, а многие методы были впервые опробованы именно на высокомолекулярных соединениях. При этом методы, основанные на колебательном режиме движения пробного тела, предпочтительны с точки зрения неразрушения формирующейся структуры. К ним относятся реометры, работающие в режиме осцилляции [6, 7], и вибрационные вискозиметры [8–11]. Вибрационные вискозиметры хорошо подходят для исследований изначально маловязких систем, склонных к изменению фазового и реологического состояния. На сегодняшний день серийно выпускаются реометры (например, Нааке и др.), которые позволяют проводить измерения как в ротационном, так и в осцилляционном режиме, могут быть использованы для контроля кинетики нарастания вязкоупругих свойств образца в процессе гелеобразования, а также для характеристики исходных полимерных растворов, но эти методы ограниченно применимы для маловязких систем. Во многих практически важных случаях наиболее полную информацию о реологическом поведении объекта можно получить, используя комплекс инструментальных реологических методов.

## **Методы**

В настоящей работе исследованы растворы полимеров методом вибрационной вискозиметрии и ротационной реометрии (таблица).

Вязкость образца при заданных значениях температуры ( $\eta$ , мПа·с) определяли на вибрационном вискозиметре «Реокинетика» при частоте колебаний зонда 400 Гц. Термостатирование образца осуществлялось с использованием внешнего циркуляционного криотермостата.

Кривые течения регистрировали с помощью реометра Нааке Viscotester IQ с использованием измерительной геометрии CC25 (коаксиальные цилиндры). Термостатирование образца при 23 и 10°C осуществлялось с помощью встроенного в реометр элемента Пельтье. Объем измерительной ячейки – 16,1 см<sup>3</sup>.

**Состав, плотность и вязкость исходных полимерных растворов,  
вязкость сформированных из них криогелей**

№	Состав	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\eta$ р-ра, мПа·с	$\eta$ криогеля, мПа·с		$\eta$ криогеля / $\eta$ р-ра, мПа·с
		20°C	23°C	10°C	23°C	
<b>Базовые растворы ПВС</b>						
1	ПВС 3%, вода	1,006	7,9	9,2	50,0	6,3
2	ПВС 4%, вода	1,007	15,9	20,6	49,3	3,1
3	ПВС 5%, вода	1,010	26,9	44,5	89,8	3,3
<b>Растворы ПВС +1 % КМК</b>						
4	ПВС 3%, КМК 1%, вода	1,009	23,9	26,9	284,8	11,9
5	ПВС 4%, КМК 1%, вода	1,012	63,2	64,8	208,4	3,2
6	ПВС 5%, КМК 1%, вода	1,015	78,3	111,2	305,7	3,9

Определение плотности образца ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) проводилось на цифровом плотнотмере Easy D40 Mettler Toledo в соответствии с указаниями по измерению плотности стандартным методом ASTM D5002-99. Термостатирование образца осуществлялось с помощью встроенного в плотнотмер элемента Пельтье.

В работе исследованы составы на основе поливинилового спирта (ПВС) и карбоксиметилированного крахмала (КМК) и сформированные из этих растворов в результате цикла «замораживание–оттаивание» криогели (см. таблицу). Через 2–3 часа после приготовления гомогенного раствора полимеров в воде определяли характеристики полимерных растворов: плотность при 20°C, вязкость при комнатной (23°C) и пониженной температуре (10°C). Выбор этих температур обусловлен условиями предполагаемого применения составов в качестве основы для формирования криогелей.

### Результаты

В таблице представлены состав, плотность и вязкость исследованных растворов, а также вязкость сформированных из них криогелей. Все исследованные растворы имеют плотность немногим больше 1 г/см<sup>3</sup>. На рис. 1, 2 представлены кривые течения базовых растворов ПВС. Видно, что эти растворы обладают свойствами ньютоновских жидкостей как при 23°C, так и при 10°C. Вязкость с понижением температуры увеличивается. Регистрируемые на начальных участках кривых колебания вязкости не являются свойствами исследованного раствора, а связаны с недостаточной чувствительностью прибора в области малых значений вязкости.

На рис. 3, 4 представлены кривые течения растворов с добавкой 1% КМК. Из кривых видно, что добавление в систему второго полимера – КМК – существенно влияет на реологические свойства раствора ПВС, характер течения становится неньютоновским, это наблюдается как при 23°C, так и при 10°C. Добавление КМК приводит к увеличению вязкости исходного раствора.

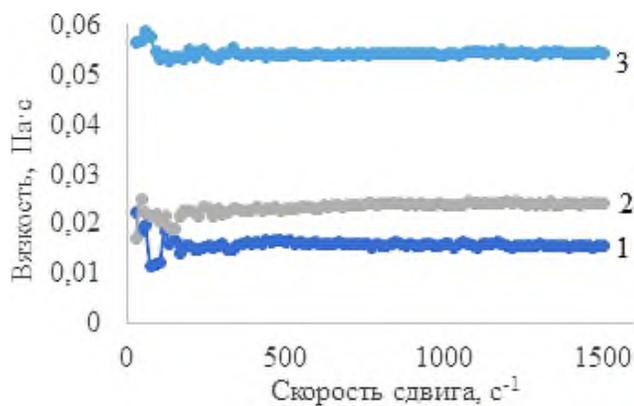


Рис. 1. Кривые течения растворов ПВС при 10°C:  
1 – состав № 1; 2 – состав № 2; 3 – состав № 3

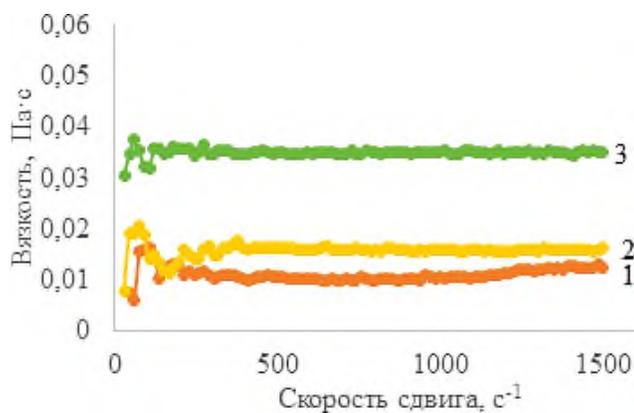


Рис. 2. Кривые течения растворов ПВС при 23°C:  
1 – состав № 1; 2 – состав № 2; 3 – состав № 3

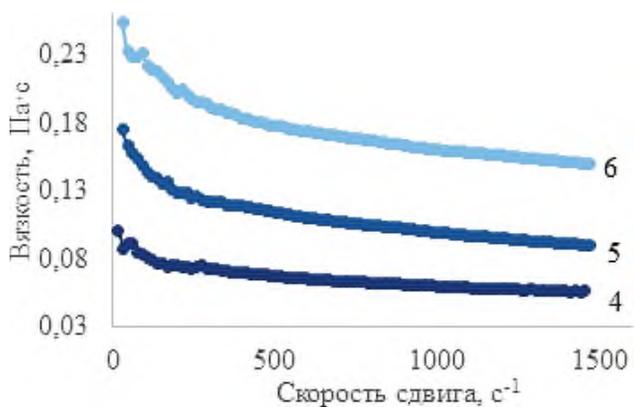


Рис. 3. Кривые течения растворов ПВС–КМК–вода при 10°C:  
4 – состав № 4; 5 – состав № 5; 6 – состав № 6

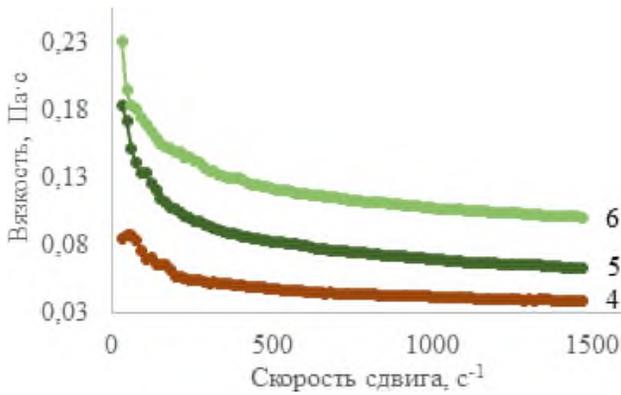


Рис. 4. Кривые течения растворов смеси полимеров при 23°C: 4 – состав № 4; 5 – состав № 5; 6 – состав № 6

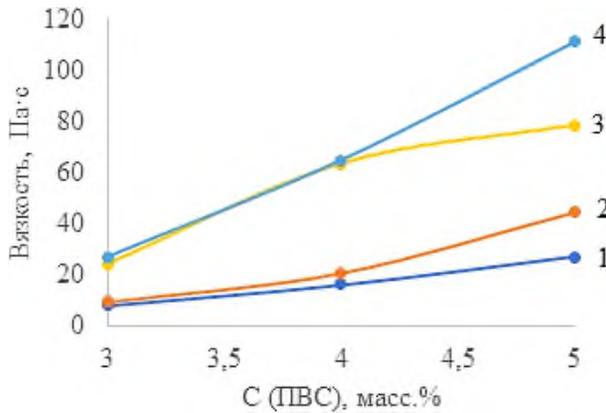


Рис. 5. Зависимости вязкости растворов от концентрации ПВС для базовых составов (1 – 23°C, 2 – 10°C) и составов с добавкой 1% КМК (3 – 23°C, 4 – 10°C)

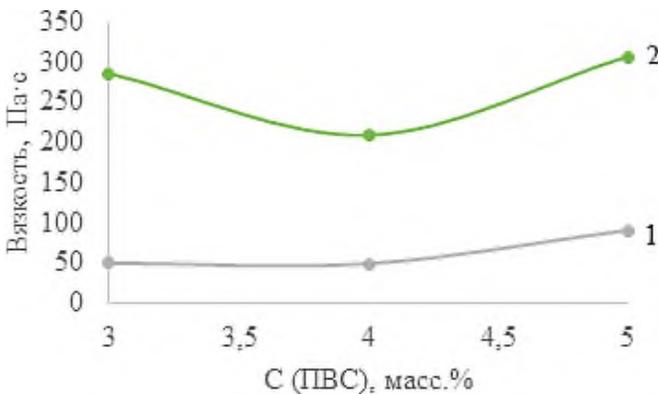


Рис. 6. Зависимости вязкости криогелей от концентрации ПВС при 23°C: 1 – базовые составы № 1–3; 2 – составы с добавкой 1% КМК

На рис. 5 представлены зависимости вязкости от концентрации ПВС для базовых составов и для составов с добавкой 1% КМК. С ростом концентрации ПВС вязкость раствора увеличивается. Для более низкой температуры (10°C, кривые 2 и 4) вязкость раствора повышается, причем с ростом концентрации ПВС до 5%, указанный эффект становится более заметен.

На рис. 6 представлены концентрационные зависимости вязкости криогелей, полученных путем цикла «замораживание–оттаивание» образца непосредственно в цилиндрической ячейке вибрационного вискозиметра.

Видно, что криогели, сформированные из составов с добавлением 1% КМК, имеют большую вязкость, чем полученные из базовых растворов ПВС. Реологическая кривая, зарегистрированная при 23°C, расположена значительно ниже зависимости, полученной для 10°C. При этом содержание ПВС в исходном растворе влияет на вязкость криогеля не так существенно. Известно, что сформировавшийся гель обладает вязкоупругими свойствами; при его деформировании часть энергии рассеивается подобно тому, как это происходит в жидкости (вязкость), а часть энергии накапливается в образце (упругость). При этом вязкость, регистрируемая вибрационным методом, может быть использована как качественная характеристика сформированного геля, поскольку она связана с механическим сопротивлением образца.

### **Выводы**

Таким образом, методами вибрационной вискозиметрии и ротационной реометрии исследованы реологические свойства водных растворов ПВС и КМК, а также вязкость сформированных из этих растворов криогелей. Показано, что растворы ПВС в заданном диапазоне концентраций (3–5%) ведут себя, как ньютоновские жидкости, а при добавлении 1% КМК – как неньютоновские.

Показано, что вязкость полимерного раствора увеличивается с понижением температуры и увеличением концентрации полимера, при этом полученные из растворов криогели имеют гораздо большую вязкость по сравнению с исходными полимерными растворами. Установлено, что для смеси полимеров (ПВС и КМК) вязкость раствора и вязкость соответствующего криогеля повышаются по сравнению с раствором ПВС без добавки КМК.

### **Список источников**

1. Manzhai V.N., Fufaeva M.S., Kashlach E.S. Relaxation of Mechanical Stress in Poly(vinyl alcohol) Cryogels of Different Compositions // Chinese Journal of Polymer Science. 2023. Vol. 41. P. 442–447.
2. Michurov D.A., Makhina T.K., Siracusa V., Bonartsev A.P., Lozinsky V.I., Iordanskii A.L. Poly(vinyl alcohol)-based cryogels loaded with the poly(3-hydroxybutyrate) microbeads and the evaluation of such composites as the delivery vehicles for simvastatin // Polymers. 2022. Vol. 14 (11). Art. 2196. doi: 10.3390/polym14112196

3. Peppas N.A., Stauffer S.R. Reinforced uncrosslinked poly (vinyl alcohol) gels produced by cyclic freezing-thawing processes A short review // *J. Control. Release*. 1991. Vol. 16. P. 305–310.
4. Hassan C.M., Peppas N.A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods // *Adv. Polym. Sci.* 2000. Vol. 153. P. 37–65.
5. Prosanov I.Yu., Abdulrahman S.T., Thomas S., Bulina N.V., Gerasimov K.B. Complex of polyvinyl alcohol with boric acid: Structure and use // *Materials Today Communications*. 2018. Vol. 14. P. 77–81.
6. Малкин А.Я. Основы реологии. СПб. : Профессия, 2018. 336 с.
7. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М. : Колосс, 2003. 311 с.
8. Колешко В.М., Сунка В.Я., Полянская Е.В., Крупская Е.В. Проектирование интеллектуальных сенсорных систем измерения вязкости. Минск : БНТУ, 2010. 81 с.
9. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск : Наука, 1970. 142 с.
10. Вибровизкозиметр серии SV : руководство по эксплуатации // Мир весов. URL: <https://www.mirvesov.ru/docs/guide/10138.pdf>
11. Богословский А.В., Кожевников И.С. Архитектура камертонных датчиков вязкости // Башкирский химический журнал. 2023. Т. 30, № 1. С. 129–133.

#### References

1. Manzhai V.N.; Fufaeva M.S.; Kashlach E. S. Relaxation of Mechanical Stress in Poly(vinyl alcohol) Cryogels of Different Compositions. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2023, 41. 442–447.
2. Michurov D.A.; Makhina T.K.; Siracusa V.; Bonartsev A.P.; Lozinsky V.I.; Iordanskii A.L. Poly(vinyl alcohol)-based cryogels loaded with the poly(3-hydroxybutyrate) microbeads and the evaluation of such composites as the delivery vehicles for simvastatin. *Polymers*. 2022, 14(11), 2196. DOI 10.3390/polym14112196
3. Peppas N.A.; Stauffer S.R. Reinforced uncrosslinked poly (vinyl alcohol) gels produced by cyclic freezing-thawing processes A short review. *J. Control. Release*. 1991, 16, 305–310.
4. Hassan C.M.; Peppas N.A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. *Adv. Polym. Sci.* 2000, 153, 37–65.
5. Prosanov I.Yu.; Abdulrahman S.T.; Thomas S.; Bulina N.V.; Gerasimov K.B. Complex of polyvinyl alcohol with boric acid: Structure and use. *Materialstoday Communications*. 2018, 14, 77–81.
6. Malkin A.Ya. *Osnovy reologii* [Fundamentals of rheology]. TsOP “Professiya”: SPb, 2018. 336 p. (In Russian)
7. Shramm G. *Osnovy prakticheskoy reologii i reometrii* [Fundamentals of Practical Rheology and Rheometry]. Koloss: Moscow, 2003. 311 p. (In Russian)
8. Koleshko V.M., Sunk V.Ya., Polynkova E.V., Krupskaya E.V. *Proektirovanie intellektualnykh sensornykh sistem izmereniya вязкости* [Designing intelligent sensor systems for viscosity measurement]. BNTU: Minsk, 2010. 81 p. (In Russian)
9. Solov'yev A.N., Kaplun A.B. *Vibratsionnyy metod izmereniya вязкости zhidkostey* [Vibration method for measuring the viscosity of liquids]. Nauka: Novosibirsk, 1970. 142 p. (In Russian)
10. *Vibrovizkozimetr serii SV. Rukovodstvo po ekspluatatsii* [SV series vibroviscometer. Operating manual]. Electronic resource: <https://www.mirvesov.ru/docs/guide/10138.pdf> (In Russian)
11. Bogoslovskiy A.V., Kozhevnikov I.S. Arkhitektura kamertonykh datchikov вязкости [Architecture of tuning-fork viscosity sensors]. *Bashkirskiy Khimicheskiy Zhurnal*. 2023. Vol. 30. No. 1. P. 129–133. (In Russian)

***Сведения об авторах:***

**Кожевников Иван Сергеевич** – кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории коллоидной химии нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: [www.tsu@gmail.com](mailto:www.tsu@gmail.com)

**Фуфаева Мария Сергеевна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории коллоидной химии нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: [maria81@ipc.tsc.ru](mailto:maria81@ipc.tsc.ru)

***Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.***

***Information about the authors:***

**Kozhevnikov Ivan S.** – Ph.D. of Engineering Sciences, Researcher, Laboratory of Colloidal Chemistry of Petroleum, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: [www.tsu@gmail.com](mailto:www.tsu@gmail.com)

**Fufaeva Maria S.** – Ph.D. of Chemical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of Colloidal Chemistry of Petroleum, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: [maria81@ipc.tsc.ru](mailto:maria81@ipc.tsc.ru)

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 22.09.2025; принята к публикации 03.12.2025  
The article was submitted 22.09.2025; accepted for publication 03.12.2025*