

678.744

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СТРУКТУРНУЮ ВЯЗКОСТЬ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ**

E. A. Каневская, Ю. С. Липатов, П. И. Зубов

Ранее [1] было показано, что при увеличении концентрации водных растворов полиметакриловой кислоты происходит изменение знака температурного коэффициента вязкости. Это явление обусловлено возникновением различных конформаций цепей при изменении температуры в разбавленных и концентрированных растворах вследствие изменения соотношения между числом внутри- и межмолекулярных связей в системе. Было также обнаружено [2], что при определенных концентрациях с ростом градиента скорости сдвига наблюдается резкое возрастание вязкости, связанное с разворачиванием цепей под влиянием сдвиговых напряжений и усилением взаимодействия между ними. Так как соотношение между числом внутри- и межмолекулярных связей, а следовательно, и конформации цепей в растворе могут быть изменены введением в раствор добавок, оказывающих влияние на такие связи, то представляло интерес исследовать явление разворачивания цепей под действием сдвиговых напряжений и температуры при введении в раствор таких добавок.

В данной работе была подробно исследована сдвиговая и температурная зависимости вязкости водных растворов полиметакриловой кислоты с добавками щелочи и мочевины. При этом было обнаружено, что эффект нарастания вязкости как при увеличении скорости сдвига, так и при повышении температуры зависит от формы цепей в растворе и степени межмолекулярного взаимодействия.

Объектом исследования служила полиметакриловая кислота со средневискозиметрическим молекулярным весом 330 000. Измерения вязкости проводили на ротационном вискозиметре типа Шведова методом вращения наружного цилиндра с постоянной скоростью и при помощи капиллярного вискозиметра типа Оствальда.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

На рис. 1 и 2 приведены данные о зависимости вязкости от градиента скорости сдвига для 9 и 12%-ных водных растворов полиметакриловой кислоты при различных степенях нейтрализации. Как видно из рис. 1, для 9%-ного раствора при степени нейтрализации $\alpha = 25\%$ NaOH и $T = 20^\circ$, в отличие от чисто водного раствора, при определенном градиенте скорости сдвига ньютоновский характер течения сменяется резким возрастанием вязкости. Это обусловлено тем, что некоторое разворачивание макромолекул за счет ионизации поликислоты при наличии достаточного количества карбоксильных групп, способных образовывать связи, приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия по сравнению с чисто водными растворами. Однако этот эффект при 50° в исследованной области градиентов скоростей сдвига не обнаруживается.

Для 12%-ных водных растворов (рис. 2) при $\alpha = 5$ и 15% значения вязкости ниже, чем для равноконцентрированных водных растворов. Аналогичное явление наблюдалось нами ранее [3] для 8 и 9%-ных растворов. Оно

связано с преимущественным повышением растворимости поликислоты за счет ее нейтрализации, уменьшающим межмолекулярные взаимодействия. Этот эффект преобладает над вызывающим повышение вязкости разворачиванием цепей за счет электростатического отталкивания. Этим же объясняется и то, что нарастание вязкости в этих случаях наблюдается при больших градиентах, чем для водных растворов.

При степенях нейтрализации больше 25% для 9 и 12%-ных растворов эффекты резкого роста вязкости не наблюдаются и с увеличением градиента скорости сдвига эффективная вязкость снижается.

Нагревание 9 и 12%-ных растворов со степенями нейтрализации больше 25% приводит к уменьшению вязкости, в отличие от растворов с меньшими степенями нейтрализации и чисто водных растворов. Очевидно, что в водных растворах полиметакриловой кислоты, нейтрализованной больше чем на 25%, эффекты электростатического отталкивания и образование солевых групп препятствуют процессам структурообразования как под влиянием нагревания, так и под влиянием сдвиговых напряжений.

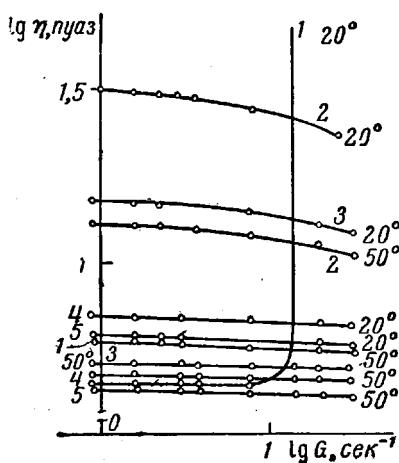


Рис. 1. Зависимость вязкости 9%-ных водных растворов полиметакриловой кислоты различной степени нейтрализации (α) от градиента скорости сдвига

$1 - \alpha = 25\%; 2 - 40\%; 3 - 60\%; 4 - 80\%; 5 - 100\%$

Эффекты резкого возрастания вязкости при критических градиентах скоростей сдвига для 12%-ного раствора наблюдаются при $\alpha = 5\%$ NaOH и $\alpha = 15\%$ NaOH при 20 и 50°, а для $\alpha = 20\%$ NaOH и $\alpha = 25\%$ NaOH при 20°. При этом время возвращения раствора в равновесное состояние зависит от степени нейтрализации. Для 12%-ного раствора с $\alpha = 5\%$ NaOH равновесное состояние восстанавливается в течение суток, но с увеличением степени нейтрализации время достижения равновесного состояния снижается до нескольких минут. Кроме того, относительное возрастание вязкости при критическом градиенте скорости сдвига тем меньше, чем большее степень нейтрализации.

Значение критических градиентов скоростей сдвига и величины относительного возрастания вязкости при критических градиентах скоростей сдвига зависит от конформации макромолекул и степени межмолекулярного взаимодействия. Действительно, значения критических градиентов скоростей сдвига тем меньше, чем большее степень межмолекулярного взаимодействия, а относительное возрастание вязкости тем больше, чем более свернутой конформацией обладают макромолекулы и меньше степень ионизации поликислоты.

Так как внутримолекулярные связи в полиметакриловой кислоте являются водородными связями, представляет интерес исследование влияния добавок мочевины, способной разрушить такие связи, на температурную зависимость вязкости и зависимость от градиента скорости сдвига. На рис. 3, а, б и в представлены данные о зависимости удельной вязкости растворов полиметакриловой кислоты в присутствии добавок различного количества мочевины от концентрации раствора и температуры. Сопоставление этих данных с полученными ранее для водных растворов показывает, что общий ход концентрационной зависимости вязкости растворов,

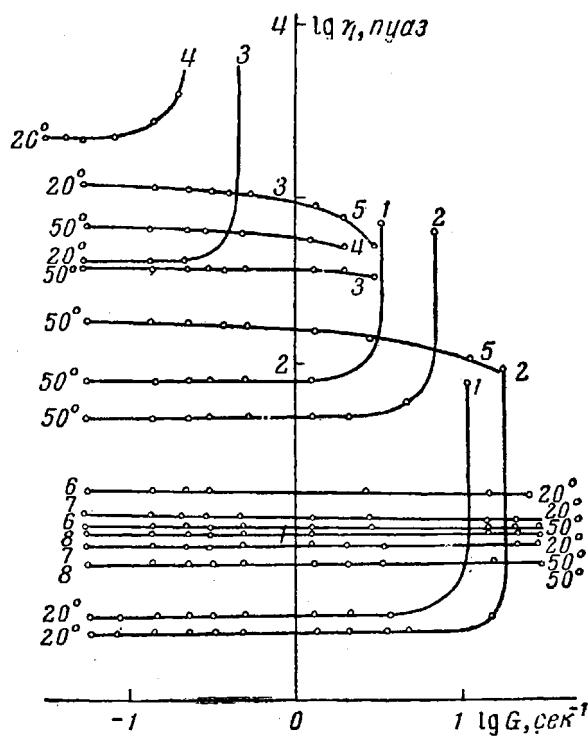


Рис. 2. Зависимость вязкости 12%-ных водных растворов полиметакриловой кислоты от градиента скорости сдвига при различных степенях нейтрализации (α)

1 — $\alpha = 5\%$; 2 — 15% ; 3 — 20% ; 4 — 25% ; 5 — 40% ; 6 — 60% ; 7 — 80% ; 8 — 100%

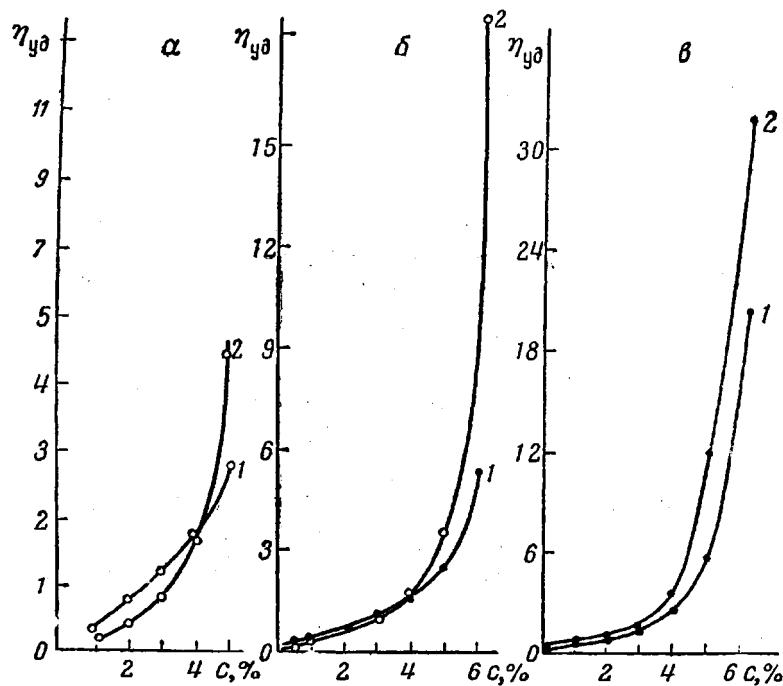


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости водных растворов полиметакриловой кислоты от концентрации и температуры в присутствии добавок различного количества мочевины

α — при добавке мочевины 5М; β — в 2 М растворах; γ — в 5М; 1 — 20°; 2 — 50°

содержащих $5M$ мочевины на $1M$ карбоксильных групп, и в $2M$ растворе мочевины аналогичен наблюдавшемуся ранее.

Но изменение знака температурного коэффициента вязкости растворов с добавками мочевины наблюдается при меньших концентрациях, чем для водных растворов. Значения вязкости при концентрациях ниже

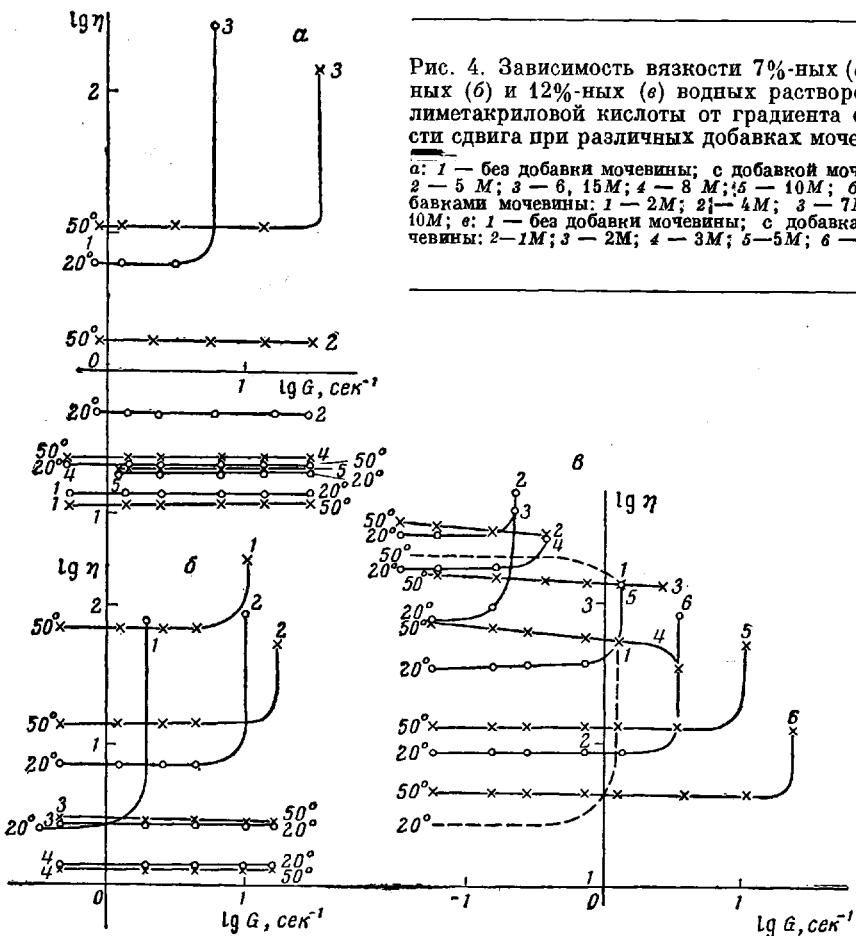


Рис. 4. Зависимость вязкости 7%-ных (*a*), 9%-ных (*b*) и 12%-ных (*c*) водных растворов полиметакриловой кислоты от градиента скорости сдвига при различных добавках мочевины.

a: 1 — без добавки мочевины; с добавкой мочевины: 2 — 5 M; 3 — 6, 15 M; 4 — 8 M; 5 — 10 M; 6: с добавками мочевины: 1 — 2 M; 2 — 4 M; 3 — 7 M; 4 — 10 M; *b*: 1 — без добавки мочевины; с добавками мочевины: 2 — 1 M; 3 — 2 M; 4 — 3 M; 5 — 5 M; 6 — 6,45 M

тех, при которых происходит изменение знака температурного коэффициента вязкости, меньше, а при более высоких концентрациях — больше, чем для равноконцентрированных водных растворов. Для растворов в $5M$ растворе мочевины при всех концентрациях, вязкости растворов при 50° выше, чем при 20° . Таким образом, влияние добавок мочевины на вязкость растворов полиметакриловой кислоты в зависимости от температуры и концентрации аналогично влиянию добавок HCl , описанному нами ранее [1, 3], хотя при нагревании растворов с добавками мочевины больше чем $2M$ мочевины на $1M$ карбоксильных групп поликислоты помутнения не происходит.

На рис. 4, *a*, *b* и *c* представлены данные о сдвиговой зависимости вязкости 7, 9 и 12%-ных растворов с разными добавками мочевины. Для более разбавленных растворов с различными добавками мочевины зависимость вязкости от градиентов скоростей сдвига подчиняется закону Ньютона, но с увеличением концентрации, как видно из рис. 4, *a*, для 7%-ного раствора при добавке $6,15M$ мочевины на $1M$ карбоксильных групп поликислоты наблюдается резкое нарастание вязкости при критическом градиенте скорости сдвига. При других концентрациях моче-

вини этот эффект не проявляется. Критический градиент при этом меньше при той температуре, где ниже вязкость. Для 9%-ного раствора резкий рост вязкости происходит при добавках мочевины 2 и 4M на 1M СООН-групп поликислоты. Для 12%-ного раствора эффект проявляется при всех добавках мочевины. Для всех растворов с добавками

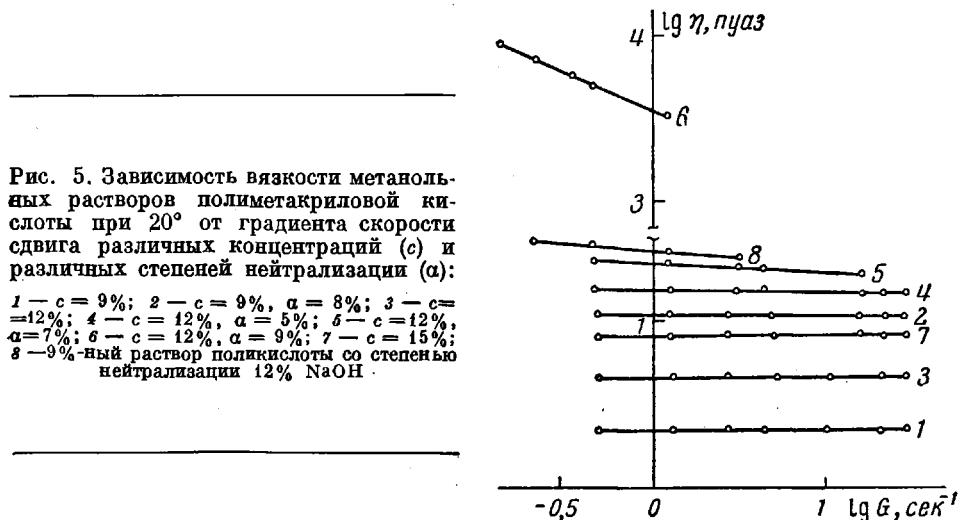


Рис. 5. Зависимость вязкости метанольных растворов полиметакриловой кислоты при 20° от градиента скорости сдвига различных концентраций (c) и различных степеней нейтрализации (a):

1 — $c = 9\%$; 2 — $c = 9\%$, $a = 8\%$; 3 — $c = 12\%$; 4 — $c = 12\%$, $a = 5\%$; 5 — $c = 12\%$, $a = 7\%$; 6 — $c = 12\%$, $a = 9\%$; 7 — $c = 15\%$; 8 — 9%-ный раствор поликислоты со степенью нейтрализации 12% NaOH.

мочевины, в которых проявляется эффект роста вязкости при определенном градиенте скорости сдвига, относительное возрастание вязкости ниже, чем для водных растворов, а скорость восстановления исходного значения вязкости значительно выше. Как и для растворов с добавками щелочи, вязкость растворов полиметакриловой кислоты при увеличении концентрации мочевины в растворе проходит через максимум. Температурный коэффициент вязкости для растворов с добавками мочевины зависит от концентрации раствора и количества добавленной мочевины.

Введение мочевины в водные растворы полиметакриловой кислоты, в соответствии с данными работы [4], ухудшает условия гидратации карбоксильных групп поликислоты, что эквивалентно снижению растворимости. С другой стороны, мочевина способствует распаду водородных связей. Поэтому в зависимости от концентрации раствора и содержания мочевины равновесие между внутри- и межмолекулярными связями может изменяться в широких пределах.

Мы уже отмечали, что явления резкого возрастания вязкости при критическом градиенте скорости сдвига связаны с разворачиванием цепей и усилением взаимодействия между ними. Следовательно, факторы, определяющие изменение числа внутри- или межмолекулярных связей, оказывают заметное влияние на реологическое поведение раствора. Изменение концентрации добавок в растворе приводит к изменению соотношения между числом внутри- и межмолекулярных связей и изменению конформации цепи. Это, в свою очередь, приводит к изменению значений градиентов скорости сдвига и концентраций, при которых наблюдаются эффекты резкого роста вязкости. Существенно отметить, что наблюдавшиеся эффекты разворачивания цепей под влиянием сдвиговых напряжений и температуры связаны с природой растворителя. В метанольных растворах, как нами было ранее показано [1], гелеобразования при нагревании не наблюдается.

Эффекты резкого возрастания вязкости с увеличением градиента скорости сдвига также не обнаруживаются (рис. 5). Эти эффекты отсутствуют и для растворов в метаноле частично нейтрализованной поликислоты.

Как видно из рис. 5, вязкости 9%-ных растворов в метаноле выше, а 12%-ных—ниже вязкостей равноконцентрированных водных растворов. Это свидетельствует о том, что метанол для полиметакриловой кислоты является лучшим растворителем, чем вода.

Выводы

1. Исследовано влияние добавок щелочи и мочевины на вязкость концентрированных растворов полиметакриловой кислоты при разных температурах в зависимости от градиента скорости сдвига.

2. Установлено, что нарастание вязкости концентрированных водных растворов полиметакриловой кислоты, обусловленное разворачиванием цепей под влиянием сдвиговых напряжений, при определенных условиях наблюдается также в присутствии добавок щелочи и мочевины.

3. Резкое нарастание вязкости и изменение знака температурного коэффициента вязкости для растворов полиметакриловой кислоты в присутствии добавок происходит при меньших концентрациях, чем в водных растворах без добавок. Это связано с тем, что введение добавок приводит к изменению соотношения между числом внутри- и межмолекулярных связей и изменению конформации цепи в растворе.

Институт физической химии АН СССР
Институт общей и неорганической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
19 X 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Е. А. Андрющенко, Коллоидн. ж., 21, 600, 1959.
2. П. И. Зубов, Ю. С. Липатов, Е. А. Каневская, Докл. АН СССР, 141, 387, 1961.
3. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 432, 1959.
4. J. Eliassaf, A. Silbergberg, J. Polymer Sci., 41, 33, 1959.

EFFECT OF ADDITION AGENTS ON THE STRUCTURAL VISCOSITY OF POLYMETHACRYLIC ACID SOLUTIONS

E. A. Kanevskaya, Yu. S. Lipatov, P. I. Zubov

Summary

The effect of the addition of alkali and urea on the viscosity of concentrated polymethacrylic acid solutions has been investigated in relation to the temperature and the shearing rate gradient. It has been shown that the sharp increase in viscosity at the critical shearing rate gradient, due to unfolding of the macromolecules, also occurs in the presence of alkali and urea additions. This effect, as also the change in sign of the temperature coefficient of viscosity for aqueous solytiions of polymethacrylic acid is observed at lower concentrations in the case of addition of alkali and urea than in aqueous solutions without these additions. This is has been related to a change in the ratio between the intra and intermolecular bonds caused by these agents and hence to the change in chain conformation in the solution.