

УДК 532.135-678.744

**ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ПОЯВЛЕНИЕ СДВИГОВОЙ  
ПРОЧНОСТИ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ РАСТВОРОВ  
ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
И СОПОЛИМЕРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
С N,N-ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

***Б. В. Мясников, А. В. Рябов, Л. И. Павликова,  
Д. Н. Емельянов, А. А. Трапезников***

В литературе описаны случаи повышения вязкости растворов полиметакриловой кислоты (ПМАК) при вращательном перемешивании [1]. Это явление исследовали подробно в [2] методом стационарного вращения, и было установлено, что вязкость достаточно концентрированных растворов ПМАК до некоторого критического градиента скорости не меняется, а при дальнейшем его увеличении быстро возрастает.

Нами было исследовано изменение вязкости при деформировании водных концентрированных растворов ПМАК и сополимеров метакриловой кислоты (МАК) с N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом (АМ).

Полимеры для исследования готовили полимеризацией мономеров в водных растворах при инициировании персульфатом аммония (1 вес. %) в соответствии с [3, 5]. Степень полимеризации ( $n$ ) полимерных образцов определяли по известным методикам [4, 5]. Измерения проводили на комплексном эластовискозиметре-3 [6] при 25°, используя стеклянные цилиндры, имевшие диаметры 1,96 и 2,6 см.

Деформирование системы осуществляли двумя способами: 1) обратнопоступательным (знакопеременным) вращением внутреннего цилиндра на угол 90° со средним периодом в 2 сек. в течение 1—1,5 мин.; 2) вращением в одном направлении наружного цилиндра при разных скоростях сдвига ( $\gamma$ ). Если систему, деформированную по первому способу, затем подвергнуть одностороннему деформированию путем вращения внешнего цилиндра по второму способу, то зависимость напряжения сдвига ( $P$ ) от деформации ( $\gamma$ ) выразится кривыми (рис. 1), относящимися к разным временам отдыха (релаксации). Кривая 3 совпадает с кривой, получающейся при деформировании свежего раствора по способу 2). Сравнение кривых 1 и 3 показывает, что в системе при деформировании по способу 1) возникает новая структура, характеризующаяся максимумом прочности структуры ( $P_r$ ), за которым наступает квазистационарное течение при  $P = P_s^*$ . При коротком отдыхе системы структура ослабляется, рассасываясь частично, максимум  $P_r$  и квазистационарное  $P_s^*$  сильно поникаются. При длительном отдыхе кривая остается монотонной с пониженной вязкостью и без возникновения  $P_r$ .

При деформировании по второму способу при малых  $\gamma$  кривые  $P(\gamma)$  получаются монотонными с выходом  $P$  на стационарное течение  $P_s$ . При переходе через некоторую критическую  $\gamma$  наблюдается непрерывное нарастание  $P$  до высоких значений, сопровождающееся выдавливанием системы вверх и накручиванием на ось внутреннего цилиндра в соответствии с яв-

лением Вейсенберга. Последнее показывает, что в системе постепенно в процессе деформирования возникает новая структура, обусловливающая появление упругих деформаций и развитие нормальных напряжений [7]. Возникновение новой структуры при движении можно отнести к процессу, названному кинексией [6].

Было установлено, что интенсивность описанного явления возникновения  $P_r$  при первом способе деформирования зависит от продолжительности деформирования, молекулярного веса полиэлектролита, а также от температуры и pH водной среды.

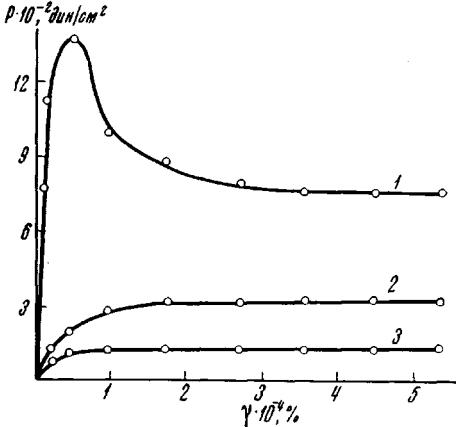


Рис. 1

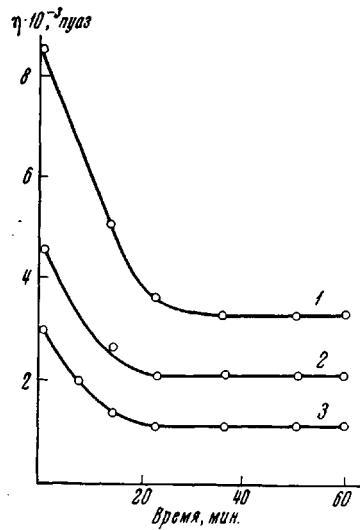


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига  $P$  от деформации  $\gamma$  8,5%-ного раствора ПМАК, предварительно деформированного по способу 1) ( $n = 2300$  при pH 3 и  $\dot{\gamma} = 10,5 \text{ сек}^{-1}$ ): 1 — без отдыха; 2 — 5 мин. отдыха; 3 — 9 мин. отдыха и более

Рис. 2. Зависимость вязкости  $\eta$  8,5%-ных растворов, деформированных по способу 1); от времени отдыха системы при pH 4:

1 — ПМАК,  $n = 7500$ ,  $\dot{\gamma} = 0,0607 \text{ сек}^{-1}$ , время деформирования 1,5 мин.; 2 — ПМАК,  $n = 7500$ ,  $\dot{\gamma} = 0,0137 \text{ сек}^{-1}$ , время деформирования 1 мин.; 3 — сополимер 90% МАК — 10% АМ,  $n = 6500$ ,  $\dot{\gamma} = 0,0607 \text{ сек}^{-1}$ , время деформирования 1,5 мин.

Сравнение кривых 1 и 2 (рис. 2) для растворов ПМАК со степенью полимеризации 7500 показывает, что вязкость  $\eta$  системы возрастает при увеличении продолжительности обратимого деформирования. Величина  $\eta$  для сополимера 90% МАК — 10% АМ со степенью полимеризации 6500 значительно меньше, чем для раствора ПМАК в тех же условиях деформирования.

Время полного рассасывания образовавшейся структуры, характеризуемой вязкостью (рис. 2), для растворов ПМАК и сополимера МАК с АМ близко к 20—30 мин. при вышеуказанных условиях деформирования.

На рис. 3 приведены зависимости напряжений, отвечающих прочности структуры ( $P_r$ ), квазистационарному  $P_s^*$  без отдыха и с отдыхом 5 мин. и стационарному (равновесному) значению  $P_s$ .

Влияние pH (рис. 3, а) выражается кривыми с отчетливым максимумом, лежащим при pH 4. При pH 5 и данном молекулярном весе ПМАК структура при заданном знакопеременном деформировании практически не возникает и характеризуется поэтому только стационарным значением  $P_s$  без наличия на кривой  $P(\gamma)$  максимума  $P_r$  и квазистационарного  $P_s^*$ .

Добавки NaCl до 0,05—0,1 моль/л (рис. 3, б) уменьшают прочность структуры растворов ПМАК, а добавка 1 моль/л приводит к исчезновению максимума  $P_r$  на кривых  $P(\gamma)$ , но не снижает, а наоборот, увеличивает ква-

зистационарное напряжение  $P_s^*$  по сравнению со значением, соответствующим добавкам 0,1 моль/л NaCl. Из нижней кривой 4 (рис. 3, б) следует, что стационарное значение вязкости также проходит через минимум при 0,1 моль/л NaCl и сильно повышается при 1 моль/л NaCl. Последнее, возможно, связано с высаливающим эффектом.

Влияние температуры (рис. 3, в) выражается в том, что зависимость прочности структуры, квазистационарное  $P_s^*$  и стационарное  $P_s$  проходят через минимум при 40°.

Полученные результаты можно объяснить, исходя из известных данных о деформационно-прочностных свойствах концентрированных растворов

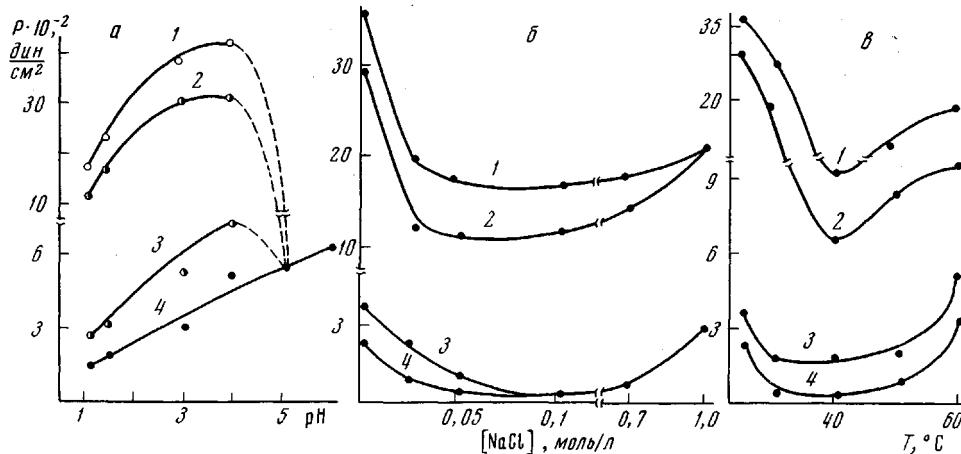


Рис. 3. Зависимость напряжения сдвига от pH (а), концентрации (б) и температуры (в) в 8,5%-ном деформированном по способу 1) растворе ПМАК с  $n = 2300$  и  $\gamma = 6,5$  (а, в) и  $10,5 \text{ с}^{-1}$  (б); pH 3 (б, в):  
1 — максимальное напряжение сдвига; 2 — квазистационарное напряжение сдвига по кривой  $P(\gamma)$ , без отдыха; 3 — то же, после 5 мин. отдыха; 4 — стационарное напряжение сдвига после 9 и более минут отдыха

полимеров и из известных данных о поведении полиэлектролитов в разбавленных растворах. Наличие максимума  $P_r$  на кривой  $P(\gamma)$  указывает прежде всего на наличие структурной сетки в растворе, в которой часть связей разрушается при переходе к  $P = P_s^*$ . Квазистационарное  $P_s^*$  отражает часть связей в сетке, успевающих восстанавливаться в процессе квазистационарного течения. Уменьшение  $P_s^*$  при отдыхе системы показывает, что связи, возникающие при знакопеременном деформировании и образующие сетчатую структуру, самопроизвольно исчезают со временем. На интенсивность этих процессов влияют pH, концентрации соли, температура.

Из исследований полиэлектролитов в разбавленных растворах известно, что полиэлектролит типа ПМАК представляет собой гибкую цепочку, способную свертываться в статистический клубок. Свертывание возможно в тех случаях, когда цепь не заряжена, т. е. отсутствуют отталкивающие силы между ионизированными группами. В случае ионизации группы клубки разбухают, развертываются и в пределе стремятся, в случае достаточно жесткой цепи у других полиэлектролитов, к стержнеобразным конформациям. Этот процесс развертывания сопровождается увеличением характеристической вязкости раствора; обратный процесс свертывания в клубок — уменьшением вязкости.

Сопоставляя наши данные об изменении структуры и вязкости концентрированного раствора ПМАК с данными по разбавленным растворам, можно предположить, что в исходном состоянии концентрированного раствора молекулы ПМАК находятся в достаточно свернутом состоянии. Де-

формация (знакопеременная) раствора, вероятно, приводит к вытягиванию молекул и их более или менее сильному развертыванию, зависящему от интенсивности воздействия и условий среды. Это развертывание сопровождается образованием новой структуры. Однако такие вытянутые конформации обладают повышенной свободной энергией и стремятся перейти в стабильное состояние свернутых конформаций. Поэтому с течением времени образовавшиеся временные связи между развернутыми молекулами распадаются, и молекулы возвращаются в стабильные свернутые конформации. Прочность структуры  $P_r$  по сравнению с квазистационарным  $P_s^*$  определяется разрушением в процессе деформирования части связей, возникших между развернутыми молекулами по сравнению с теми связями, которые успевают восстанавливаться между молекулами при стационарном течении при данной  $\dot{\gamma}$ .

Влияние pH выражается в том, что в кислой области ионизация карбоксильных групп сильно подавлена и стремление к отталкиванию сильно ослаблено. Молекулы стремятся свернуться в клубок, и их развертывание под влиянием деформации затруднено. Поэтому прочность структуры в кислой среде понижена. По-видимому, если судить по снижению  $P_s^*$ , процесс распада структуры и свертывания молекул во времени также идет быстрее в кислой области, чем при pH 4. При переходе к pH 5 не только не происходит образования структуры под влиянием деформирования, но и стабильное состояние раствора (кривая 4, рис. 3, а) оказывается наименее вязким. Это показывает, что в состоянии сильной ионизации карбоксильных групп ПМАК связей между ними почти не образуется. Источниками связей могут быть как водородные связи между неионизированными группами (при pH 3—4), так и гидрофобное взаимодействие между  $\text{CH}_3$ -группами. В пользу последнего фактора свидетельствует то, что в концентрированных растворах полиакриловой кислоты явления кинепексии не обнаруживается.

Влияние добавок NaCl, снижающих кинептический эффект образования структуры при деформировании, также соответствует данным по разбавленным растворам полиэлектролитов. Влияние электролита и увеличение ионной силы приводят к ослаблению ионизации и облегчению перехода в свернутые конформации. Это подтверждается и тем, что при добавлении NaCl не только начальная величина прочности, но и скорость исчезновения образовавшейся структуры повышается. Аналогично действует и повышение температуры, увеличивающее подвижность сегментов цепей и облегчающее их переход в свернутые конформации. Слишком сильное повышение температуры ( $60^\circ$ ) приводит к помутнению раствора и его загустеванию вследствие гелесобразования, что, вероятно, связано с ослаблением гидратации и усилением взаимодействия между гидрофобными группами  $\text{CH}_3$ . При охлаждении система вновь становится прозрачной и менее вязкой.

В области, предшествующей гелеобразованию, при повышении концентрации раствора ПМАК явление кинепексии выражено наиболее сильно, что обусловлено возможностью образования большого числа связей между молекулами.

Раствор сополимера MAK с АМ (при pH 1) обладает более слабыми кинептическими свойствами, что связано, вероятно, с его амфотерностью и уменьшением молекулярного веса.

С точки зрения ионизации эффект развертывания молекул в кислой области должен был бы усиливаться в растворе сополимера по сравнению с раствором ПМАК.

### Выводы

- Показано, что при знакопеременном деформировании 8,5%-ных водных растворов полиметакриловой кислоты и сополимера метакриловой кислоты с N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом возникает новая структура,

обуславливающая появление прочности, упругих деформаций и повышение вязкости.

2. Интенсивность описанного явления зависит от продолжительности деформирования, температуры, pH и ионной силы раствора полимера.

3. Предполагается, что роль первоначального деформирования сводится к частичному развертыванию цепей полимера и образованию новой структуры. При отдыхе системы ранее образованная структура распадается, и цепи возвращаются в исходное состояние. Возникновение новой структуры при движении можно отнести к процессу, названному кинепексией.

Горьковский государственный университет  
им. Н. И. Лобачевского  
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
29 V 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Eliassaf, A. Silberberg, A. Katchalsky, Nature, 176, 1119, 1955.
2. П. И. Зубов, Ю. С. Липатов, Е. А. Каневская, Докл. АН СССР, 141, 387, 1961; Е. А. Каневская, Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 5, 587, 1963.
3. T. Alfrey, C. G. Overberger, J. Amer. Chem. Soc., 75, 422, 1953.
4. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 88, 1959.
5. А. В. Рябов, Б. В. Мясников, Д. Н. Емельянов, Л. И. Павликова, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1968, вып. 1, стр. 87.
6. А. А. Трапезников, Вестник АН СССР, 1960, № 6, 70.
7. А. А. Трапезников, А. С. Морозов, Г. Г. Петржик, Докл. АН СССР, 133, 637, 1960.

---

RISING OF STRUCTURE AND APPERANCE OF SHEAR STRENGTH  
AT DEFORMATION OF SOLUTIONS OF POLYMETHACRYLIC ACID  
AND OF COPOLYMER OF METHACRYLIC ACID WITH  
N,N-DIETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE

B. V. Myasnikov, A. V. Ryabov, L. I. Pavlikova,  
D. N. Emelyanov, A. A. Trapeznikov

#### Summary

Changes in viscosity at deformation of 8.5% aqueous solutions of polymethacrylic acid and of the copolymer with N,N-diethylaminoethydmethacrylate have been studied. At periodical deformation of the solutions new structure responsible for strength, elastic deformation and heightened viscosity appears. The phenomena depends of the deformation time, temperature, pH and ionic strength of the polyelectrolyte solution. Rising of the new structure during the motion may be attributed to the process called as cinepepsism.

---