

УДК 53.541.64:620.192.25

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ**

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

Качальским с сотр. [1] было отмечено, что при сдвиговом вращении концентрированного раствора полиметакриловой кислоты (ПМАК) его вязкость повышается во много раз (~ 350) и снова снижается при отдыхе, что рассматривалось как проявление отрицательной тиксотропии. Такие растворы исследовали с помощью ротационного вискозиметра [2] и нашли, что если концентрация раствора достаточно велика, то до некоторого градиента скорости вязкость остается постоянной, затем круто растет; было исследовано также и влияние добавок сравнительно больших количеств мочевины.

В работе [3] было показано, что при знакопеременном деформировании раствора ПМАК в нем возникает структура, для которой при последующем одностороннем деформировании при постоянной скорости деформации $\dot{\gamma} = \text{const}$ обнаруживается предел сдвиговой прочности P_r , и переход после него к квазистационарному напряжению сдвига P_s^* , позволяющему вычислять квазистационарную вязкость η^* . Было показано [3], что как P_r , так и P_s^* понижаются при последующем отдыхе системы, и она обратимо возвращается к исходному маловязкому состоянию.

В данной работе исследованы свойства концентрированных водных растворов ПМАК разного молекулярного веса, а также сополимера метакриловой кислоты (МАК) с N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом (АМ) [3] по зависимости вязкости как от напряжения сдвига $P := \text{const}$, создаваемого закручиванием крутильной проволоки на некоторый угол, так и методом деформирования при постоянной скорости деформирования $\dot{\gamma} = \text{const}$.

Исследования проводили с помощью комплексного эластовискозиметра-3 [4] с зависимостью напряжения сдвига от деформации γ на потенциометре ЭПП-09. Полиэлектролиты (ПМАК) и сополимер МАК и АМ получали полимеризацией предварительно очищенных мономеров при 60° в присутствии персульфата аммония. Полимеры очищали переосаждением из раствора серным эфирем при -50° , сушили в вакууме при 40° . Степень полимеризации полиэлектролитов определяли вискозиметрически по ранее описанной методике [5]. Растворы полимеров готовили растворением в дистиллированной воде при 20° . pH растворов изменяли добавлением небольших количеств концентрированных растворов HCl и NaOH. Измеряли pH с помощью стеклянного электрода.

Из кривых $\eta(P)$ (рис. 1), полученных методом $P = \text{const}$, для растворов ПМАК с мол. весом 207 000 при различных концентрациях полимера с следует, что η проходит через максимум при разных c от 8,5 до 3 %, но при $c = 8,5\%$ вязкость выше, чем при всех меньших c приблизительно на два порядка. Аналогично ведут себя растворы ПМАК с мол. весом от 750 000 до 30 000. При понижении молекулярного веса вязкость сильно

* В экспериментальной части принимали участие А. П. Челогузова, Л. И. Павликова и Н. П. Торопова.

понижается, максимум сохраняется до мол. веса 42 000 и практически исчезает при мол. весе, равном 30 000.

Применение метода $\dot{\gamma} = \text{const}$ к растворам ПМАК с $c = 8,5\%$ и мол. весом 647 000 при рН от 3 до 8 показало (рис. 2), что сильное повышение $\dot{\gamma}$ (и соответственно P) приводит помимо первого максимума η еще к новому, второму повышению η , не достигающему, однако, какого-либо предела*. При меньшем мол. весе (84 000) и $c = 8,5\%$ при таких же рН повторного возрастания η не наблюдается. Влияние температуры выражается в понижении η при 25–40°, некотором сдвиге максимума к более высоким P .

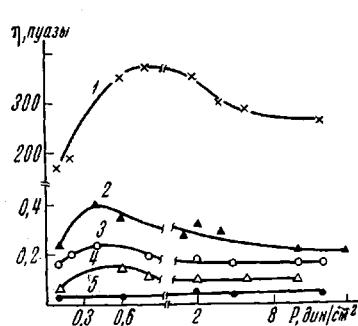


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\eta(P)$ растворов ПМАК разной концентрации (вес. %):

1 — 8,5; 2 — 7; 3 — 6; 4 — 5; 5 — 3; $P = \text{const}$; pH = 3

Рис. 2. Зависимость $\eta(P)$ для 8,5 вес.% растворов ПМАК молекулярного веса 647 000 при pH:

1 — 3; 2 — 4; 3 — 6; 4 — 8; $\dot{\gamma} = \text{const}$

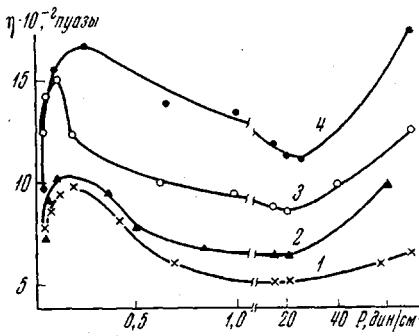


Рис. 2

соким P и в последующем интенсивном росте η при 40–60°. Это, в общем соответствует результатам [3], относившимся к другому методу деформирования.

Влияние добавок мочевины на зависимость $\eta(P)$ видно из рис. 3. Малые добавки ($< 0,5$ моль/л) сильно понижают η , не изменяя характера кривой, но добавка 1 моль/л сильно повышает η , особенно в максимуме кривой.

Исследование сополимера 90% МАК и 10% АМ показало, что при степенях полимеризации 3100 и 6800 при pH = 1 изменения вязкости в целом аналогичны наблюдающимся для ПМАК при близком молекулярном весе и таком же pH. Естественно, что при большей степени полимеризации сополимера абсолютные величины вязкости выше, максимум на кривой острее и вторичное повышение вязкости выражено отчетливее. На рис. 4 показано влияние $\dot{\gamma}$ на η , для сополимеров со степенью полимеризации 6800 и 390 при pH = 1. При $c = 5\%$ оба сополимера характеризуются снижением вязкости при повышении $\dot{\gamma}$. Но при $c = 8,5$ и 10,5% вязкость в обоих случаях растет. Следовательно, переход через критическую концентрацию приводит к существенному изменению свойств системы.

С реологической точки зрения большой интерес представляет запись кривых $P(\dot{\gamma})$ при разных $\dot{\gamma}$. Данные для ПМАК мол. веса 200 000 и 40 000 при pH = 3 и $c = 10\%$ показаны на рис. 5 и 6. Из рис. 5, а и б следует, что P растет при увеличении $\dot{\gamma}$ и достигает постоянного значения. При остановке вращения наружного цилиндра P снижается тем быстрее, чем выше была $\dot{\gamma}$ деформирования. Эта закономерность аналогична описанной для

* В предыдущей статье Б. В. Мясникова, А. В. Рябова, Л. И. Павликовой, Д. Н. Емельянова, А. А. Трапезникова, Высокомолек. соед., А12, стр. 1634, 1970 г., 20 строка сверху, следует читать: «При переходе к pH = 5 не происходит образования структуры под влиянием деформирования, но стабильное состояние раствора (кривая 4, рис. 3, а) оказывается более вязким».

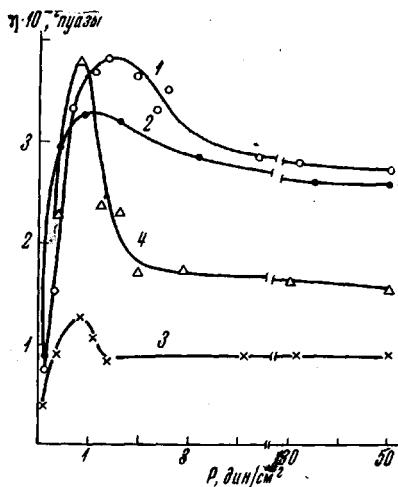


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\eta(P)$ для 8,5 вес.% растворов ПМАК молекулярного веса 207 000 при содержании добавок мочевины (моль/л):
1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,5; 4 — 1,0; pH = 3

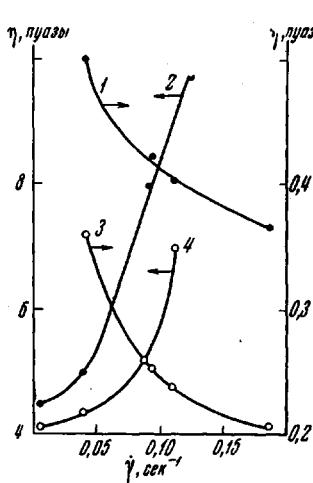


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ для 5,0 (1, 3), 8,5 (2) и 10,5 вес.% (4) растворов со-полимера; 90% MAK — 10% AM (1, 2) и 60% MAK — 40% AM (3, 4) со степенью полимеризации 6 500 и 390 соответственно: pH = 1

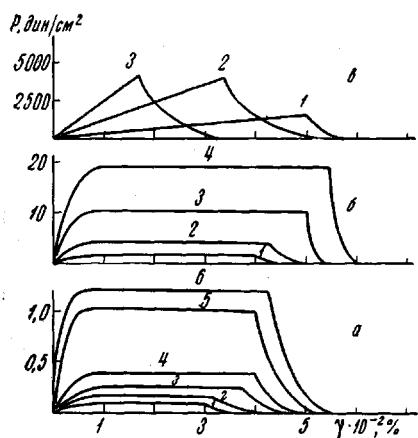


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $P(\dot{\gamma})$ для 10 вес.% раствора ПМАК молекулярного веса 200 000 при $\dot{\gamma}$ (сек⁻¹);
а: 1 — 0,0028; 2 — 0,0081; 3 — 0,0017; 4 — 0,028; 5 — 0,081; 6 — 0,081; б: 1 — 0,017;
2 — 0,189; 3 — 0,28; 4 — 0,81; 5: 1 — 4,17; 2 — 4,89; 3 — 2,8; pH = 3

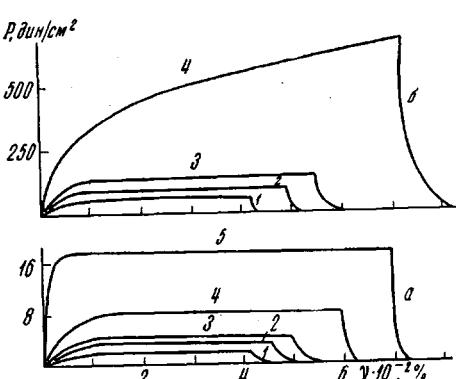


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость $P(\dot{\gamma})$ для 10 вес.% раствора ПМАК с $M = 40 000$ при раз-ных $\dot{\gamma}$ (сек⁻¹):
а: 1 — 0,0081; 2 — 0,0117; 3 — 0,0189; 4 — 0,028; 5 — 0,081; 6: 1 — 0,189; 2 — 0,28; 3 — 0,81; 4 — 1,17; pH = 3

растворов полизобутилена [6] и характерна для жидкостно-пластичных си-стем. Начиная с некоторой $\dot{\gamma} > 0,81$ сек⁻¹, вид кривых $P(\dot{\gamma})$ меняется. После крутого подъема вначале, как и при меньших $\dot{\gamma}$, P продолжает дли-тельно и «безгранично» расти, без выхода на постоянное значение. Вяз-кость, вычисляемая по величинам P на горизонтальных участках кривых, соотвествует первой ветви возрастающей и круто снижающейся кривой вязкости и иногда началу ветви второго подъема. Вязкость, вычисляемая по экспериментальным концам непрерывно возрастающих кривых $P(\dot{\gamma})$, попадает на вторую ветвь возрастающей вязкости (рис. 7). В случае

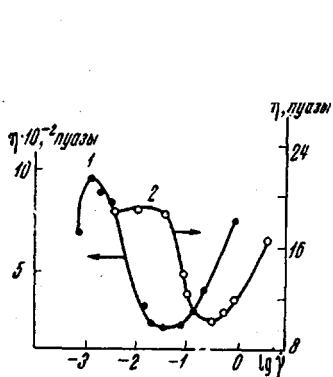


Рис. 7. Зависимость η ($\dot{\gamma}$) для 10 вес. % водных растворов ПМАК молекулярного веса 200 000 (1) и 40 000 (2) при $pH = 3$

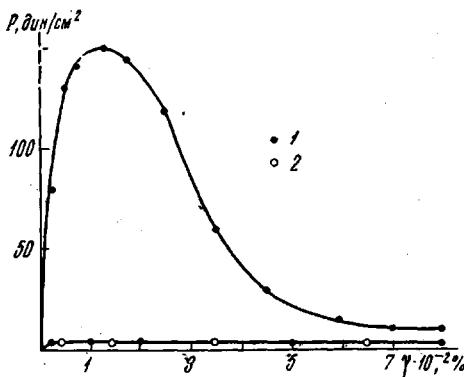


Рис. 8. Влияние предварительного знакопеременного деформирования на зависимость $P(\dot{\gamma})$ для 10% растворов ПМАК (1) и ПАК (2) со степенью полимеризации 370 и 350 соответственно. Объяснение кривых см. в тексте

ПМАК с мол. весом 40 000 вся кривая сдвинута к более высоким $\dot{\gamma}$. При $\dot{\gamma}$ более высоких, чем наибольшие из показанных на рис. 5 и 6, растворы накручиваются на стержень внутреннего цилиндра и вылезают из зазора, что соответствует эффекту Вейссенберга [7].

Таким образом, по сравнению с обычными неинтоновскими жидкостями, характеризующимися понижением вязкости при повышении P или $\dot{\gamma}$ в интервале $P > P_k$ и $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_k$ [8] в данных системах наблюдается постепенное возрастание вязкости до некоторого максимального значения и последующее снижение вязкости. Возрастание вязкости можно объяснить только образованием кинетической структуры в процессе деформирования при средних P и, соответственно, при средних $\dot{\gamma}$ и дальнейшее частичное разрушение структуры при более высоких P (и $\dot{\gamma}$). Характерно, что в данном случае приблизительно постоянное значение вязкости за максимумом (рис. 1 и 3) во многих случаях выше вязкости, отвечающей наименьшим из примененных P . Это доказывает, что повышение вязкости до значений, соответствующих максимумам кривых, является специфическим для данного явления.

Появление способности у системы вылезать из зазора согласно эффекту Вейссенберга может быть объяснено образованием сетки, способной к большим упругим деформациям [9]. В отличие от систем, исследованных ранее, в данных системах упругая сетка, по-видимому, возникает в процессе деформирования, а не в исходном растворе. Этому особенно способствует более высокий молекулярный вес полимера. Длительное повышение вязкости указывает на длительность образования структуры и на постепенное вовлечение в эту новую структуру тех участков длинных молекул, которые вначале были каким-то образом ограждены от внешних воздействий. Можно принять, что образование новой структуры связано с постепенным развертыванием почти изолированных клубков и с последующим переплетением развернутых молекул [3].

В работе [3] было отмечено, что образование структуры в растворах ПМАК и ее сополимеров может быть связано с гидрофобным взаимодействием, присущим CH_3 -группам, помимо возможного образования водородных связей.

В данной работе были сопоставлены свойства растворов полиметакриловой и полиакриловой кислот при сходных молекулярных весах, при $c = 10\%$, $pH = 3$ и одинаковых методах воздействия, описанных в [3], т. е. при одностороннем деформировании при постоянной $\dot{\gamma} = 0,028 \text{ сек}^{-1}$ после знакопеременного деформирования в виде 50 поворо-

тов внутреннего цилиндра по и против часовой стрелки на 360° . Из рис. 8 следует, что в этом случае для ПМАК кривая $P(\gamma)$ проходит через ярко выраженный максимум прочности P_r , и после достаточного отдыха системы повторная кривая $P(\gamma)$ не имеет максимума. При сходных условиях измерения, т. е. до и после знакопеременного деформирования раствора ПАК, кривые $P(\gamma)$ совпадают между собой, а также с кривой для ПМАК после отдыха. Из этого сопоставления следует, что гидрофобная часть молекулы (CH_3 -группа в ПМАК) принимает активное участие в образовании кинептической структуры. Вообще, гидрофильные растворимые молекулы полимеров в водных растворах свертываются в клубки, вероятно, преимущественно гидрофобными группами внутрь и гидрофильными наружу — в водную фазу. Поэтому при развертывании клубка в процессе деформирования гидрофобные группы выходят наружу, и в результате этого повышается свободная поверхностная энергия на границе с водой. Этот эффект приводит затем к взаимодействию гидрофобных групп разных молекул, что влечет уменьшение свободной энергии системы. Поэтому можно допустить, что в системе с относительно вытянутыми молекулами начинают интенсивно взаимодействовать гидрофобные группы разных молекул и образуется сетка с узлами из гидрофобных групп. В свою очередь гидрофильные (карбоксильные) группы могут образовывать водородные связи (при не слишком низких pH).

Возможно, что слабое повышение температуры приводит к ускорению релаксационного рассасывания структуры за счет повышения интенсивности колебаний сегментов и гибкости цепи. Сильное же повышение температуры может способствовать дегидратации полярных групп, приводящей к уменьшению растворимости. Это, в свою очередь, способствует более устойчивому образованию временной сетки с повышенной вязкостью и прочностью структуры.

Из общей кривой зависимости вязкости от скорости деформации следует, что может иметь место образование двух структур при деформировании: в области меньших и в области более высоких $\dot{\gamma}$. Промежуточная ветвь понижения вязкости, очевидно, объясняется разрушением первой структуры, соответствующей малым $\dot{\gamma}$. Можно ли дойти до второго понижения вязкости, отвечающего разрушению второй структуры — неизвестно. Возможно, что в каких-то условиях деформирования, препятствующих выдавливанию системы из зазора между цилиндрами, это удастся сделать. Образование двух структур отвечает в общем двум (усредненным) временам релаксации системы. Из них большее время релаксации, отвечающее меньшим $\dot{\gamma}$, можно отнести к менее подвижным частям молекулы, возможно к несколько вытянутым цепям. Вторую структуру, соответствующую меньшим временам релаксации, вероятно, можно приписать развертыванию сегментов, обнажению и взаимодействию гидрофобных групп разных молекул.

Роль гидрофобных взаимодействий в образовании свернутых конформаций при низких степенях ионизации была принята в [10] в качестве основного фактора при рассмотрении кривых титрования частично этирифицированной ПМАК. Этот фактор противодействует отталкивательным силам ионизированных групп. Аналогичное мнение высказано в [11], где гидрофобные взаимодействия рассматривались в качестве стабилизирующего фактора свернутой конформации. Таким образом можно считать, что помимо клубкообразного состояния, определяющегося гауссовым распределением сегментов, могут взаимодействовать гидрофобные группы, стремящиеся сжать клубок в более плотное состояние. Напротив, ионизация полярных групп и отталкивание ионизированных групп стремятся растянуть цепь. Введение звеньев АМ в цепь ПМАК должно было бы усилить ионизацию молекул в кислой области ($\text{pH} = 1$), что привело бы к усилению отталкивания, выпрямлению цепи и усилению кинептического эффекта возрастания вязкости. В действительности наблюдается уменьшение

вязкости. Поэтому можно предположить, что введенные аминогруппы взаимодействуют с карбоксильными группами и, связывая их, стремятся удержать молекулы сополимера в клубкообразном состоянии. Введение в раствор ПМАК мочевины можно объяснить примерно тем же эффектом, а именно, что при малых концентрациях молекул мочевины они взаимодействуют своими аминогруппами с карбоксильными группами и уменьшают вероятность образования водородных связей между карбоксильными группами разных молекул ПМАК, т. е. ослабляют сетку. Возможно также, что взаимодействие аминогрупп с ионизованными карбоксильными группами ослабляет эффективный заряд этих групп и облегчает свертывание цепи в клубок. Это и приводит к уменьшению вязкости системы. Большие же концентрации мочевины могут приводить к взаимодействию двумя аминогруппами с карбоксильными группами двух соседних молекул и приводить, таким образом, к образованию дополнительных узлов, т. е. увеличивать густоту сетки. Это же будет способствовать повышению вязкости, что и наблюдается. Более резкое спадание вязкости за максимумом кривой $\eta(P)$ рис. 3, объясняется более интенсивным разрушением структуры, обладающей более высоким временем релаксации [4].

Влияние молекулярного веса полимера и степени ионизации молекул ПМАК в растворе (влияние pH) объясняется тем, что чем длиннее цепь, тем большее число узлов и переплетений может образоваться, а чем ниже pH, тем сильнее подавлена ионизация, тем легче цепь свертывается в клубок, тем компактнее структура цепи и тем легче она будет сохранять свернутую конформацию, следовательно, тем труднее будет повышаться вязкость при деформировании. Роль концентрации полимера, очевидно, определяет вероятность образования и число образующихся узлов. При малой концентрации число переплетений мало и клубки, во-первых, деформируются с трудом, они проскальзывают, во-вторых, каждое растяжение слабо увеличивает число узлов.

Выводы

1. Изучено влияние молекулярного веса, pH раствора, температуры, добавок мочевины и концентрации водных растворов полиметакриловой кислоты (ПМАК), а также сополимера метакриловой кислоты с N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом на зависимость вязкости от напряжения сдвига как методом постоянного напряжения сдвига, так и методом деформирования при постоянной скорости деформации.

2. Показано, что по сравнению с обычными неньютоновскими жидкостями в данных системах наблюдается постепенное возрастание вязкости до некоторого наибольшего значения и ее последующее снижение.

3. Образование кинетической структуры в растворах полиметакриловой кислоты и ее сополимеров может быть связано с гидрофобным взаимодействием, присущим СН₃-группам, помимо возможного образования водородных связей. В системе с относительно вытянутыми в процессе деформации молекулами начинают, вероятно, интенсивно взаимодействовать гидрофобные группы разных цепей и образуется сетка из гидрофобных групп.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
3 XII 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. Б. В. Мясников, А. В. Рябов, Л. И. Павликова, Д. Н. Емельянов, А. А. Трапезников, Высокомолек. соед., А12, 1631, 1970.
 4. А. А. Трапезников, Вестник АН СССР, 1960, № 6, 70.
 5. А. В. Рябов, Б. В. Мясников, Д. Н. Емельянов, Л. И. Павликова, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 1 (19), 1968, стр. 51.
 6. А. А. Трапезников, А. Т. Пылаева, Высокомолек. соед., А12, 1294, 1970.
 7. K. Weissenberg, Proc. 1st International Congres Rheology, Amsterdam, 1948.
 8. А. А. Трапезников, Ж. физ. химии, 29, 1247, 1967.
 9. А. А. Трапезников, Коллоидн. ж., 28, 666, 1966.
 10. M. Mandel, L. C. Lente, M. G. Stadhond er, J. Phys. Chem., 71, 603, 1967; M. Mandel, M. G. Stadhond er, J. Makromolek. Chem., 80, 140, 1964.
 11. A. M. Liquori, G. Barone, V. Crescenzi, F. Quadrifoglio, V. Vitaliano, International Symposium Makromolekular Chemistry, Prague, 1965, p. 588.
-

THE RHEOLOGY PECULIARITIES OF CONCENTRATED POLYELECTROLYTE SOLUTIONS

*B. V. Myasnikov, A. A. Trapeznikov, A. V. Ryabov,
D. N. Emelyanov*

S u m m a r y

The influence of temperature, pH, molecular weight of the polymer, the addition of urea, the concentration of aqueous solutions of polymetacrylic acid and a copolymer of metacrylic acid with N,N-diethylaminoethylmetacrylate on the dependence of viscosity on the shear stress was studied. Unlike usual non-Newtonian liquids the viscosity increases to a maximum value, then decreases. In some systems a second increase in viscosity is observed. Irregularities are more pronounced with polymers with higher molecular weights. Structure formation in solution may be connected with hydrophobic interaction together with the formation of hydrogen bonds.
