

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ САЖИ И ГЛИНЫ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ
И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ**

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

Аномально вязкое поведение полимерных и дисперсных систем характеризуется как тиксотропным, так и дилатантным изменением вязкости при возрастании скорости сдвига $\dot{\gamma}$. На примере водных растворов полиметакриловой (ПМАК) и полиакриловой (ПАК) кислот, а также сополимеров метакриловой кислоты (МАК) с N, N-диэтиламиноэтилметакрилатом (АМ) и с метилацрилатом (МА) показана возможность регулирования вязкостных свойств изменением pH, температуры, концентрации и молекулярного веса полимера и состава сополимеров [1].

Мы исследовали влияние содержания и природы наполнителя с разной степенью гидрофобности поверхности на реологическое поведение наполненных водных концентрированных растворов ПМАК и ПАК.

Наполнителями служили сажи марки КГ-150 (ГОСТ 7855-6), ДГ-100 (ГОСТ 7885-86), ДГО-100 [2] и глина Ужковского месторождения Горьковской области состава (вес. %): SiO₂ – 47; CaO – 28; Al₂O₃ – 10,76; Fe₂O₃ – 4,15; MgO – 1,08; SO₃ – 3,14 и органические примеси – 5,89.

Глину предварительно подвергали высушиванию при 150° в течение 1 суток и размалыванию на вибромельнице до среднего радиуса частиц 0,01 мм. Степень гидрофобности поверхности сажи контролировали по содержанию хемосорбированного поверхностью частиц сажи кислорода [3].

Водные 8 вес.%-ные растворы полиэлектролитов получали по описанной методике [1]. Степень полимеризации ПМАК и ПАК, определенная вискозиметрически, оказалась равной 790 и 1770 соответственно [4]. pH среды регулировали введением HCl и NaOH. Водные суспензии оставались седиментационно устойчивыми длительное время в растворах, содержащих более 6 вес.% поликислоты. Исследование реологических свойств суспензий проводили с помощью комплексного эластовискозиметра при 25° [5]. Максимальная концентрация наполнителей, вводимых в растворы полиэлектролитов, составляла 18 об.%.

Из рис. 1 видно, что в отсутствие сажи водный раствор ПМАК ведет себя как ньютонаевская жидкость (кривая 1). При введении 3% сажи характер зависимости η от напряжения сдвига P меняется: η системы при повышении P понижается. Для системы, содержащей 4,5% сажи, η уменьшается при увеличении P до 250 дин/см², а затем возрастает (рис. 1, кривая 3). Пунктирными линиями показаны данные по вязкости, рассчитанной из неравновесных участков кривых изменения P во времени при продолжительности деформирования 2,5 и 3 мин. [1]. Замена ПМАК на ПАК в водной суспензии, содержащей 4,5% сажи КГ-150, приводит к исчезновению дилатантного эффекта (рис. 1, кривая 4). Вязкость системы с ПАК монотонно уменьшается при увеличении P . Более высокие величины η водной суспензии в растворе ПАК объясняются тем, что степень полимеризации ПАК почти в два раза больше, чем ПМАК.

Зависимости η от P для растворов ПМАК, содержащих 4,5% сажи КГ-150 при pH 1; 2,5 и 4, аналогичны и характеризуются наличием минимума, лежащего в интервале $P=300-600$ дин/см² (рис. 2, кривые 1–3). При увеличении pH среды η наполненного раствора ПМАК возрастает. При pH 6 кривая η (P) смешена в область больших значений P . Однако при высоких $\dot{\gamma}$ возрастания η не наблюдается, что согласуется с ранее установленной зависимостью дилатантного эффекта для водного раствора

* В выполнении эксперимента принимала участие Л. А. Сомова.

ПМАК от pH среды [1]. Замена ПМАК на ПАК приводит к исчезновению дилатантного эффекта в водной суспензии сажи.

Из рис. 3 видно, что увеличение содержания сажи ДГ-100 сопровождается нарастанием величины η и приводит к появлению максимума η в области малых напряжений сдвига P (кривые 2—6). Введение же сажи ДГО-100 не вызывает столь заметного возрастания как величины η , так и дилатантного эффекта (кривые 3—5).

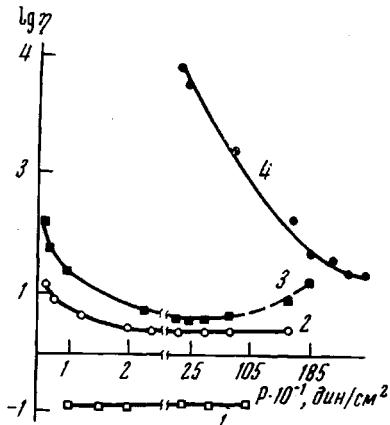


Рис. 1. Зависимость η от P для суспензий сажи КГ-150 в растворах ПМАК (1—3) и ПАК (4) при содержании сажи 0 (1), 3 (2), 4 (3) и 4,5 об.% (4). Здесь и на рис. 4 pH 3

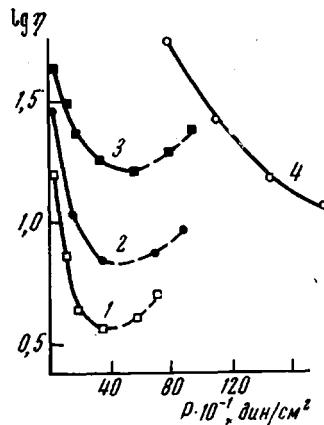


Рис. 2. Зависимость η от P для водного раствора ПМАК, содержащего 4,5% сажи КГ-150 при pH 1 (1), 2,5 (2), 4 (3) и 6 (4)

Рассмотрим реологическое поведение водных суспензий глины в 8%-ном растворе ПМАК (рис. 4). Введение 4,5% глины практически не влияет на характер зависимости η от P (кривая 1). При введении 10% глины η наполненной системы незначительно уменьшается с увеличением P (рис. 4, кривая 2). При содержании глины 18%-ная наполненная система характеризуется резко выраженной аномалией η , величина которой вначале снижается, а затем повышается при увеличении P (кривая 3).

Данные по влиянию природы и концентрации наполнителя, pH водной среды на величину критической скорости деформирования $\dot{\gamma}_c$, при которой наблюдается трехкратное увеличение η по сравнению с минимальной, приведены в таблице.

Влияние природы наполнителя на дилатантный эффект водных растворов ПМАК

Наполнитель	Концентрация наполнителя, об. %	Концентрация ПМАК, вес. %	pH	$\dot{\gamma}_c$, сек ⁻¹	Время (сек), за которое η увеличивается в три раза по сравнению с начальным значением
Сажа КГ-150	4,5	8	1,0	84,0	30
	4,5	8	2,5	87,4	2000
	4,5	8	4,0	55,9	2300
ДГ-100	7,4	8	3,0	13,5	150
ДГО-100	7,4	8	3,0	39,6	1800
Глина	18,0	8	2,5	12,6	300

Для суспензии сажи КГ-150 в растворах ПМАК при разных значениях pH водной среды наибольшая η отвечает pH 2,5. Однако трехкратное увеличение η при $\dot{\gamma}=87,4$ сек⁻¹ достигается в течение большого промежутка времени (2000 сек.). Для pH 4 возрастание η сопровождается уменьше-

нием продолжительности деформирования водных суспензий при заданной $\dot{\gamma}$. В зависимости от концентрации и природы наполнителя водная суспензия проявляет тиксотропные или тиксотропно-дилатантные свойства в определенном интервале $\dot{\gamma}$.

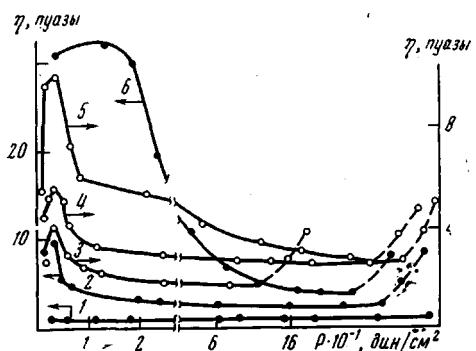


Рис. 3. Зависимость η от P для суспензии неокисленной сажи ДГ-100 (1, 2, 6) ДГО-100 окисленной NaOCl (3-5) в растворе ПМАК при содержании сажи 0 (1); 4,7 (2, 3); 7,4 (4) и 8,5 об.% (5, 6)

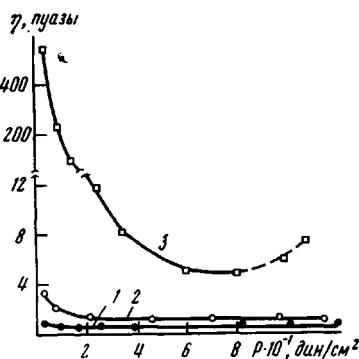


Рис. 4. Зависимость η от P для суспензий глины в водном растворе ПМАК при содержании глины 4,5 (1), 10 (2) и 18 об.% (3)

Механизм образования дилатантной структуры при течении можно предположительно описать следующим образом. В водном растворе ПМАК макромолекулы находятся в свернутой конформации (глобулы и клубки). Об этом свидетельствует малая величина η ненаполненных растворов ПМАК и ПАК. В растворе, содержащем наполнитель, развертывание клубков молекул полизэлектролита приводит к выходу наружу гидрофобных групп CH_3 , которые стремятся взаимодействовать с гидрофобными участками поверхности частиц наполнителя. Это отвечает образованию новой структуры из развернутых молекул полимера и частиц наполнителя. Поэтому уменьшение числа групп CH_3 в цепях полизэлектролита при понижении степени полимеризации компенсируется гидрофобным наполнителем, частицы которого увеличивают число контактов взаимодействия между развернутыми макроцепями и, таким образом, также участвуют в построении новой структуры. Чем больше введено гидрофобного наполнителя, тем интенсивнее взаимодействие, приводящее к упрочнению системы, что характеризуется возрастанием η при малых $\dot{\gamma}$. В то же время при увеличении $\dot{\gamma}$ первоначально тиксотропная структура, образующаяся за счет взаимодействия как макроцепей, так и частиц наполнителя, разрушается, в результате чего η наполненной системы сильно уменьшается. Если наполнителя введено мало, то при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_k$ связи между частицами наполнителя разрушаются полностью и η системы достигает нижнего предела.

Если наполнителя введено значительное количество, то при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_k$ связи между частицами наполнителя и молекулами ПМАК разрушаются частично. При деформировании такой системы можно предположить развертывание макроцепных клубков, ориентацию макромолекул в потоке и увеличение межмакромолекулярных взаимодействий. При течении формируется новая структура из частично развернутых молекул ПМАК и частиц гидрофобного наполнителя. Интенсивность проявления дилатантного эффекта зависит от степени дисперсности сажи (КГ-150, ДГ-100) и увеличивается при повышении гидрофобности наполнителя. Так, при использовании глины требуется ввести значительно большую концентрацию ее для получения дилатантной структуры.

Отсутствие дилатантного эффекта у суспензий сажи в водном растворе ПАК, имеющей более гибкую цепь, еще раз подтверждает наше предполо-

жение о роли жесткости цепи молекул полимера и возникновения гидрофобных связей в образовании дилатантной структуры при деформировании.

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

Поступила в редакцию
25 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Мясников, А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, А. А. Трапезников, Высокомолек. соед., A13, 952, 1971; Б. В. Мясников, А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, Л. И. Павликова, А. А. Трапезников, Высокомолек. соед., A12, 1631, 1970.
2. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, А. Я. Королев, Коллоидн. ж., 23, 582, 1961.
3. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 989.
4. В. А. Каргин, С. Я. Миркина, А. Д. Антипина, Высокомолек. соед., 1, 1428, 1959.
5. А. А. Трапезников, Вестник АН СССР, 1970, № 6, 70.

УДК 541(64+182)

О ВЛИЯНИИ ДИСПЕРСНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Н. И. Егоренков, В. А. Грожик, В. А. Белый

Зависимость физико-механических свойств кристаллизующихся полимеров, например полиэтилена [1, 2], от содержания дисперсных добавок характеризуется наличием двух максимумов: в области малых 0,3—3 вес.% и в области больших 10—40 вес.% концентрации наполнителя. Первый максимум обусловлен оптимальным содержанием дисперсной добавки как искусственного структурообразователя, обеспечивающего получение однородной мелкосферолитной структуры. Второй максимум связан с критическим содержанием дисперсной добавки как наполнителя. Одинаковый ход концентрационных зависимостей прочности адгезионного соединения и твердости полимера свидетельствует о том, что изменение адгезии при наполнении связано с изменением когезионных свойств полимера.

Для полиэпоксидов концентрационная зависимость адгезии к металлу также характеризуется наличием двух экстремумов [3]. Однако в отличие от кристаллических полимеров, первый экстремум для полимеризующегося эпоксида является минимумом. Причины появления минимума не ясны. Он может быть, например, обусловлен конкурирующим влиянием двух факторов, связанных с введением дисперсной добавки: уменьшением эффективной толщины полимерной прослойки и увеличением концентраторов напряжения. Так как при уменьшении толщины адгезионного шва прочность соединения полиэпоксид — металл увеличивается [4], первый фактор (с учетом критической концентрации наполнителя) приведет к концентрационной зависимости, описываемой кривой с одним максимумом. Если рассматривать частицы наполнителя только как концентраторы напряжений, прочность адгезионного соединения должна непрерывно уменьшаться при увеличении содержания наполнителя. С учетом уменьшения эффективности частиц-концентраторов напряжения при увеличении их содержания в полимере концентрационная зависимость адгезии будет описываться кривой экспоненциального типа. Сочетанием этих двух факторов и соответствующих им концентрационных зависимостей можно получить искомую зависимость, характеризуемую последовательно расположенным минимумом и максимумом.

Не исключено также, что минимум на концентрационной зависимости адгезии к металлу для полимеризующегося олигомера обусловлен влия-