

УДК 532.135 : 541.64.

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАТИМЫХ СТУДНЕЙ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Мохамед Салама Мохамед, Абрамзон А. А.,
Гуревич И. Я.*

Студни наилучшим образом характеризуются реологическими свойствами и определяются как двух или более компонентная система, состоящая из растворителя и высокомолекулярного соединения, обладающая эластическими свойствами, имеющая модуль эластичности $>0,1 \cdot 10^5$ дин/см². Реологические свойства студней исследованы методом Вейлера — Ребиндера по тангенциальному смещению пластины. Даны уравнения, описывающие реологические свойства студней в зависимости от концентрации полимера.

В предыдущих работах [1] нами дано определение студней высокомолекулярных соединений и исследована их структура с помощью диффузии. В настоящей работе расширено определение студней и исследована их структура с помощью реологии, а также даны уравнения, описывающие реологические характеристики студнеобразного состояния полимеров.

Важнейшими количественными показателями студней являются их реологические свойства. Они связаны со структурой и зависят от системы и строения студнеобразователей-полимеров (степени полимеризации и природы элементарного звена цепи), структуры молекул растворителя, соотношения компонентов, температуры, давления и т. д. [2].

Качественно можно определить студень как двух или более компонентную систему, состоящую из растворителя и высокомолекулярного соединения, обладающую эластическими свойствами и сохраняющую приданную ей форму.

Студнеобразное состояние отличается как от твердого, так и от жидкого агрегатного состояния своими характерными реологическими свойствами. С одной стороны, студни как твердые вещества сохраняют свою форму, с другой — как высоковязкие жидкости они могут подвергаться значительной деформации. В отличие от жидкостей студни обладают эластическими свойствами. Вследствие этого в основу отличительных признаков были положены исследования реологических свойств, определение которых для высоковязких систем возможно несколькими методами.

Метод тангенциального смещения пластиинки (метод Вейлера — Ребиндера) оказался наиболее удобным для определения реологических свойств студней. Мы определяли вязкость η , модуль упругости E_1 , характеризующий способность системы сопротивляться деформирующей нагрузке, и модуль эластичности E_2 , характеризующий способность системы возвращаться в исходное состояние после снятия деформирующей нагрузки. Подробное описание метода определения этих характеристик с аппаратурой, примерами и расчетом приведены в [3—5].

Особенность нашей методики заключалась в том, что нагретый раствор высокомолекулярного соединения заливали в термостатируемую кювету, в которую уже была вставлена рифленая пластина, и оставляли при постоянной температуре на ночь для застудневания. Во время определения допускали такое смещение пластины, чтобы не разрушалась структура, т. е. все характеристики получены в обратимых

Таблица 1

Значение минимальной концентрации студнеобразования и общие свойства студнеобразователей при 25°

Вещество	Растворитель	Минимальный предел концентрации застудневания $c_{\text{мин}} \%$	$V_{3B}^* \text{, } \text{\AA}^3$	$V_3^* \cdot 10^{-3}, \text{ } \text{\AA}^3$	Характеристика студня
Желатин	Вода	2,0	100	7,7	Истинный студень
Агар-агар **	»	0,2	245	135,0	То же
Пуллulan **	»	3,0	245	9,0	Псевдостудень
ПВС	»	20,0	61,1	0,3	Истинный студень
ПВХ	Дихлорэтан	9,0	85,5	1,1	То же
Ацетилцеллюлоза	Бензиловый спирт	2,5	386,6	17,0	»
На-карбоксиметилцеллюлоза	Вода	6,0	364	6,6	Псевдостудень
Метилцеллюлоза	»	10,0	265,8	2,9	Истинный студень
Коллоксилин	Ацетон	30,0	359,5	1,3	Псевдостудень
ПАН	ДМФ	20,0	111,3	0,4	»
Пектин	Вода	14,0	203,3	2,0	»
Альгиновая кислота	»	25,0	221,8	1,1	»

* $V_{3B} = \frac{M_{3B} \cdot 10^{24}}{d_{TB} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}$; $V_3 = \frac{M_{3B} \cdot 10^{24}}{c_3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = \frac{1}{c_3}$, где M_{3B} — мол. масса звена полимера, d_{TB} — плотность твердого вещества, c_3 — концентрация элементарных звеньев полимера в студне.

** Полисахарид, $V_{3B} = 245 \text{ } \text{\AA}^3$, получен на кафедре микробиологии Ленинградского химико-фармацевтического института Н. П. Елиновым.

условиях. Вещества, используемые нами в качестве студнеобразователей и растворителей, приведены в табл. 1, там же даны минимальные концентрации высокомолекулярных соединений, при которых происходит процесс студнеобразования, средний размер элементарного звена молекулы и объем студней, приходящийся на элементарное звено при минимальной концентрации застудневания.

При исследовании студней было замечено, что некоторые из них по поведению при внешнем воздействии напоминают резины, обладающие высокоэластическими свойствами (желатин, агар-агар, ПВС, ПВХ, ацетилированный метилцеллюлоза); другие напоминают невулканизированные каучуки, обладающие слабыми эластическими свойствами (пуллulan, На-карбоксиметилцеллюлоза, пектин, ПАН, альгиновая кислота и нитрат целлюлозы).

Некоторые высокомолекулярные соединения дают высоковязкие растворы, напоминающие мази и практически не обладающие эластическими свойствами (желатина и агар-агар при концентрации ниже их предела застудневания и частично ацетилированный ПВС и ПВА при всех концентрациях).

Мы предлагаем назвать студни, образованные высокомолекулярными соединениями первой группы, истинными студнями; студни второй группы — псевдостуднями. Растворы, образованные веществами третьей группы, не являются студнями. В табл. 1 указано, с помощью каких веществ образуются истинные студни и какие из веществ дают псевдостудни.

При рассмотрении таблицы видно, что минимальный предел концентрации, при которой раствор высокомолекулярного соединения застудневает в данных температурных условиях, не является показателем того, к какому типу студнеобразователей относятся данные вещества, но является важным практическим показателем процесса студнеобразования.

Геометрия молекул не является определяющим фактором в процессе студнеобразования. Например, из табл. 1 видно, что собственный объем элементарного звена не коррелируется со свойствами студней.

Таблица 2

Значения реологических показателей при минимальной концентрации студнеобразования и температуре 25°

Система	$E_1 \cdot 10^{-5}$	$E_2 \cdot 10^{-5}$	$\eta \cdot 10^{-4}$, паз
	дин/см ²		
Истинные студни			
Желатин – вода	0,065	0,898	17,0
Агар-агар – вода	0,129	1,012	6,2
ПВХ – дихлорэтан	0,120	1,140	12,4
ПВС – вода	0,130	1,125	22,0
Ацетилцеллюлоза – бензиловый спирт	0,106	1,042	27,8
Метилцеллюлоза – вода	0,123	1,046	2,5
Псевдостудни			
Пуллулан – вода	0,118	0,177	6,8
Na-Карбоксиметилцеллюлоза – вода	0,089	0,124	8,2
Пектин – вода	0,123	0,385	14,1
ПАН – ДМФ	0,110	0,109	7,8
Альгиновая кислота – вода	0,080	0,124	5,5
Келлоксилин – ацетон	0,067	0,126	2,9
Высоковязкие растворы			
Сольвар (16% ацетатных групп) – вода *	0,0004	0,005	7,1

* $c_{\min} = 20\%$.

Из табл. 2 видно, что величина модуля упругости при минимальной концентрации застудневания для всех изучаемых студней составляет $\sim 0,1 \cdot 10^5$ дин/см² и не является отличительным признаком между истинными и псевдостуднями.

Для истинных студней величина модуля эластичности при минимальной концентрации студнеобразования $E_2 \sim 1,0 \cdot 10^5$ дин/см², для псевдостудней эта величина $\sim 0,1 \cdot 10^5$ дин/см², а для высоковязких растворов $\sim 0,01 \cdot 10^5$ дин/см². Замечено, что величина модуля упругости E_1 по сравнению с величиной модуля эластичности E_2 всегда меньше в 10 раз для истинных студней при минимальной концентрации застудневания. Однако для псевдостудней величины E_1 и E_2 при указанной концентрации почти одинаковы.

Величина вязкости принципиально не отличается для истинных и псевдостудней. Например, величина вязкости $\sim 7 \cdot 10^6$ паз была получена для сольвара (частично ацетилированный ПВС с 16% ацетатных групп), пуллуана и агар-агара при минимальных концентрациях застудневания, однако эти три вещества резко отличаются по своим студнеобразующим свойствам.

Из рис. 1 видно, что только истинные студни дают прямолинейную зависимость вязкости η_1 от обратной величины объема студня, приходящегося на одно элементарное звено ($1/V_s = c_s$), в то время как псевдостудни дают нелинейную зависимость.

В литературе существует мнение [2], что высокомолекулярные соединения при образовании студней дают сетчатую структуру. Тогда логично предположить зависимость вязкости от c_s , что действительно наблюдается на рис. 1.

Нами получены аналогичные зависимости E_1 и E_2 от c_s . Следовательно, все истинные студни имеют линейную зависимость η_1 , E_1 и E_2 от c_s .

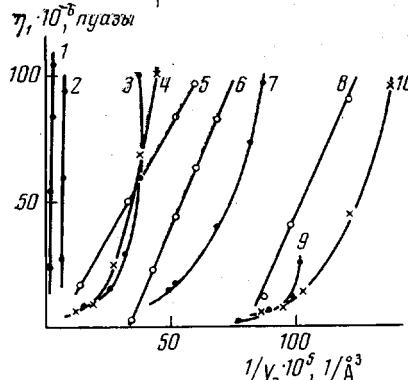


Рис. 1

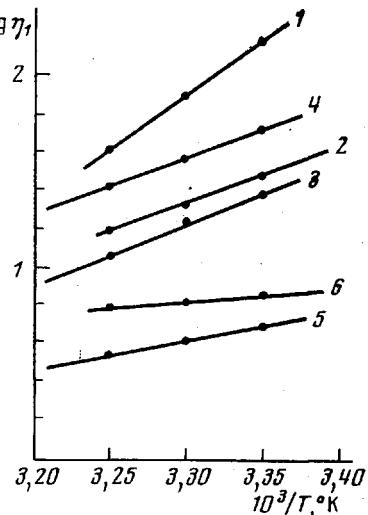


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента вязкости η от объема студня, ($1/V_0 = C_0$), звено/ A^3 , приходящегося на одно элементарное звено полимера

1 — агар-агар — вода, 2 — ацетилцеллюлоза — бензиловый спирт, 3 — Na-карбоксиметилцеллюлоза — вода, 4 — пуллуплан — вода, 5 — желатин — вода, 6 — метилцеллюлоза — вода, 7 — пектин — вода, 8 — ПВХ — дихлорэтан, 9 — коллоксилин — ацетон, 10 — альгиновая кислота — вода

Рис. 2. Зависимость $\lg \eta_1$ (пазы) от температуры

1 — пектин — вода, 2 — Na-карбоксиметилцеллюлоза — вода, 3 — пуллуплан — вода, 4 — поликарилонитрил — ДМФ, 5 — коллоксилин — ацетон, 6 — альгиновая кислота — вода

Анализ значений пластичности и периода релаксации показал, что они не являются характерными величинами и не могут являться отличительными признаками как истинных, так и псевдостудней.

Из рис. 1 получаем зависимость вязкости η_1 истинных студней от концентрации полимера

$$\begin{aligned}\eta_1 &= a + b c_0; \quad E_1 = a_1 + b_1 c_0; \\ E_2 &= a_2 + b_2 c_0\end{aligned}\quad (1)$$

Та же зависимость для псевдостудней выражается линейным уравнением в пологарифмических координатах

$$\begin{aligned}\lg \eta_1 &= a + b c_0; \quad E_1 = a_1 + b_1 c_0; \\ E_2 &= a_2 + b_2 c_0\end{aligned}$$

или

$$\eta_1 = A \cdot \exp (\pm B c_0) \quad (2)$$

Как видно из рис. 2, зависимость вязкости от температуры описывается уравнением

$$\eta_1 = Z \cdot e^{\Delta H_{\eta_1}/RT},$$

где ΔH_{η_1} — энергия активации вязкости.

Найдено, что наибольшая величина энергии активации вязкости характерна для студней желатин — вода и ацетилцеллюлоза — бензиловый спирт. Вследствие высокой энергии активации вязкости указанные два студня легко переходят в истинный раствор при температуре 35° и c_{\min} .

Значение минимальной концентрации застудневания c_{\min} изменяется с повышением температуры для истинных студней, как показано в табл. 3. В отличие от истинных студней псевдостудни в температурном интервале $20-35^\circ$ не изменяют c_{\min} и не текут. Однако при более высоких температурах они переходят в растворы.

При исследовании температурной зависимости студнеобразования при c_{\min} для 25° было обнаружено (по текучести и модулю эластичности), что

Таблица 3

Значения c_{\min} и характер некоторых студней при 30 и 35° и изменение агрегатного состояния студней с c^* при 25° при повышении температуры

Система	c_{\min} (%) при температуре, °C		Состояние системы при концентрациях, равных c_{\min} при 25°, при температуре, °C		
	30	35	25	30	35
Желатин – вода	40,0 (истинный)	12,5 (истинный)	Истинный студень	Раствор	Раствор
Агар-агар – вода	0,2 (истинный)	0,3 (истинный)	То же	Истинный студень	»
ПВС – вода	20,0 (псевдостудень)	25,0 (истинный)	»	Псевдо-студень	»
ПВХ – дихлорэтан	9,0 (псевдостудень)	10,0 (истинный)	»	То же	»
Ацетилцеллюлоза – бензиловый спирт	3,0 (истинный)	3,0 (истинный)	»	Раствор	»
Метилцеллюлоза – вода	12,5 (псевдостудень)	42,5 (псевдостудень)	»	»	»

* Значение c_{\min} при 25° даны в табл. 2.

студни, обладающие большой величиной $\Delta H_{\text{н}}$, при нагревании переходят из истинных студней в раствор. Другие истинные студни переходят сначала в псевдостудни, а затем в раствор (табл. 3).

Ленинградский
химико-фармацевтический институт

Поступила в редакцию
14 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухамед Салама Мухамед, А. А. Абрамзон, И. Я. Гуревич, Высокомолек. соед., *B17*, 670, 823, 1975.
2. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974.
3. С. Я. Вейлер, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, *49*, 354, 1945.
4. Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., *17*, 105, 1955.
5. Д. П. Сало, Ф. Д. Овчаренко, Н. Н. Круглицкий, Высокодисперсные минералы в фармации и медицине, «Наукова думка», 1969.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF REVERSIBLE GELS OF HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS

*Mohamed Salama Mohamed, Abramzon A. A.,
Gurevich I. Ya.*

Summary

Gels are most adequately characterized by their rheological properties. They are defined as a system of two or more components, consisting of a solvent and a high-molecular compound and having elastic properties with the elastic modulus greater than 0.1×10^5 dyne/cm². The rheological properties of gels have been studied by the Weiler-Rhebinder method from the tangential plate displacement. Equations are given describing the rheological properties of gels as affected by polymer concentration.