

УДК 541.64:532.77

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА

Кленина О. В., Лебедева Л. Г.

Измерена концентрационная зависимость числа вязкости $\eta_{уд}/c$ гидролизованного полиакриламида с разной степенью гидролиза h и нейтрализации α в разбавленных растворах различной ионной силы C_s . Показано, что $[\eta]$ полимера ($\alpha=1$) является линейной функцией $1/\sqrt{C_s}$. При $C_s=1,91$ моль/л величина $[\eta]$ не зависит от h , что позволяет рассчитывать ММ гидролизованного полиакриламида с разной h по одной и той же формуле Марка – Куна. Для образцов с $h \geq 0,2$ и $\alpha \leq 0,5$ обнаружена аномальная зависимость $\eta_{уд}/c - c$ при всех исследованных значениях C_s (0,005–1,910 моль/л), которая объясняется самоионизацией ненейтрализованных карбоксильных групп полимера при разбавлении раствора и связанным с этим увеличением заряда цепной молекулы, а также разрывом возможных внутримолекулярных водородных связей между амидными и карбоксильными группами.

Полиакриламид (ПАА) и его ионогенные производные находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Однако до последнего времени сравнительно мало работ было посвящено исследованию свойств растворов этих полимеров. В настоящее время число публикаций значительно возросло, но круг нерешенных вопросов остается еще достаточно широким, к тому же выводы разных авторов нередко противоречат друг другу.

В данной работе исследовали вискозиметрические свойства высокомолекулярного гидролизованного полиакриламида (ГПАА) с разными степенями гидролиза и нейтрализации в разбавленных растворах различной ионной силы.

Объектами исследования служили три промышленных образца ГПАА с $h=0,24$; 0,27; 0,35 и $[\eta]_{25^\circ}$ (10%-ный раствор NaCl) 20,0; 14,5 и 11,5 дL/g (для Na-солей) и 6 образцов ГПАА с h от 0,07 до 0,50, полученных нами из промышленного гомополимера ПАА с $[\eta]_{25^\circ}$ (вода) 16 дL/g, $M_w=5 \cdot 10^6$ [1]. Гидролиз проводили в щелочной среде при 50–80° (концентрация полимера 1 г/дL, содержание NaOH варьировали от 0,5 до 2,0 моль, долей по отношению к полимеру). В реакционную смесь добавляли NaCl до концентрации 0,12 моль/л; реакцию проводили при интенсивном перемешивании. После определенного времени (обычно 2 ч) реакцию прерывали нейтрализацией HCl. Выбранные условия гидролиза были достаточно мягкими, чтобы не привести к деструкции цепи [2, 3]. Для очистки образцов от примесей и перевода в кислую форму растворы подвергали диализу в цelloфановых мешочках против 0,01 M HCl в течение 2–3 сут, а затем против дистиллированной воды в течение 2 недель. Степень гидролиза образцов определяли методом потенциометрического титрования. Были выполнены также вискозиметрические измерения растворов полиакриловой кислоты (ПАК) с $M_w=6 \cdot 10^4$ (ПАК-1), $1,4 \cdot 10^6$ (ПАК-2) и $0,9 \cdot 10^6$ (ПАК-3). Вязкость растворов измеряли вискозиметром Уббелоде со временем истечения воды 102,8 с при $25,0 \pm 0,1^\circ$ в интервале концентраций полимера, который, как правило, соответствовал изменению отношения вязкостей $\eta_{отн}$ в пределах 2,0–1,1. Для приготовления водно-солевых растворов использовали NaCl марки х. ч. Желаемую степень нейтрализации кислотных групп полимера получали добавлением к раствору расчетного количества 0,1 M NaOH. Для всех исследованных образцов ГПАА в солевой форме ($\alpha=1$) концентрационная зависимость $\eta_{уд}/c$ при содержании NaCl в растворе $C_s=0,005$ – $1,91$ моль/л имеет обычный прямолинейный характер (рис. 1). Это означает, что размеры макромолекул не изменяются в процессе разбавления раствора, и даже при наименьшем значении $C_s=0,005$ моль/л разбавление можно считать изоионным. Наклон прямых и значение $[\eta]$ закономерно уменьшаются с увеличением ионной силы, т. е. макромолекулы ведут себя как полизелектролиты.

В ряде работ показано, что как для неионных полимеров в различных растворителях, так и для полиэлектролитов в водно-солевых растворах справедливо соотношение Штокмайера — Фиксмана

$$[\eta]/\sqrt{M} = K_0 + 0,51\Phi_0 B \sqrt{M}, \quad (1)$$

где M — молекулярная масса полимера, $\Phi_0 = 2,7 \cdot 10^{23}$ 1/моль — константа Флори, B — параметр взаимодействия, пропорциональный исключенному

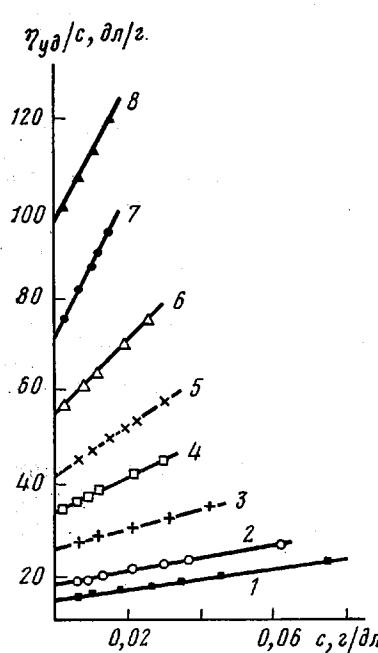


Рис. 1

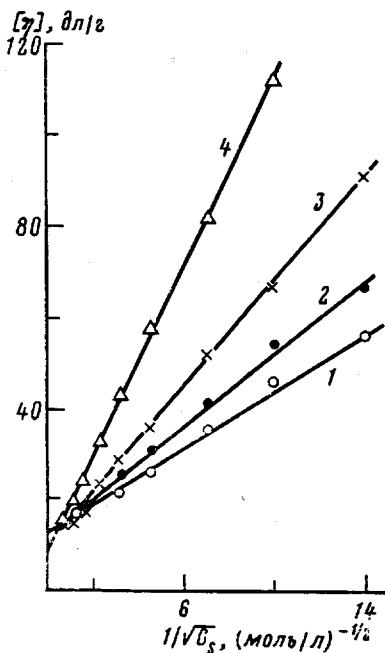


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость чисел вязкости ГПАА с $h=0,28$ ($\alpha=1$) при ионных силах 1,91 (1); 0,5 (2); 0,2 (3); 0,1 (4); 0,05 (5); 0,02 (6); 0,01 (7) и 0,005 моль/л (8)

Рис. 2. Предельные числа вязкости ГПАА с $h=0,07$ (1); 0,13 (2); 0,28 (3) и 0,50 (4) ($\alpha=1$) при разной ионной силе растворов

объему звена, $K_0 = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$ — параметр гибкости полимерной цепи,

\bar{h}_0^2 — средний квадрат расстояния между концами невозмущенной цепи. В случае полиэлектролитов параметр B состоит из двух составляющих: $B=B_0+B_e$ (B_0 и B_e — члены, обвязанные неэлектростатическому и электростатическому взаимодействию сегментов соответственно). Для многих полиэлектролитов эксперимент показал, что $B_e=A/\sqrt{C_s}$, где A — константа. Подставляя $B=B_0+A/\sqrt{C_s}$ в уравнение (1), получаем

$$[\eta]/\sqrt{M} = K_0 + 0,51\Phi_0(B_0 + A/\sqrt{C_s})\sqrt{M},$$

т. е. для постоянной M

$$[\eta] = K_1 + K_2/\sqrt{C_s}, \quad (2)$$

где $K_1 = [\eta]_\infty$ и K_2 — константы.

На рис. 2 приведено построение $[\eta]-1/\sqrt{C_s}$ для полностью нейтрализованных ($\alpha=1$) образцов ГПАА с разной степенью гидролиза. Видно, что данные хорошо укладываются на прямые в соответствии с соотношени-

ем (2). Прямолинейный характер зависимости $[\eta] - 1/\sqrt{C}$, свидетельствует, по-видимому, и о том, что параметры K_e и B_0 практически не изменяются с изменением ионной силы раствора. Это, как нам кажется, следует подчеркнуть, так как известно, что присутствие соли в растворе в общем случае не ограничивается ролью источника ионной силы. Добавки солей в растворы неионогенных полимеров могут изменять внутри- и межмолекулярные взаимодействия, влияя, как всякая добавка, непосредственно на полимерную цепь и(или) на структуру и свойства воды как растворителя. В данном случае эти факторы носят, по-видимому, второстепен-

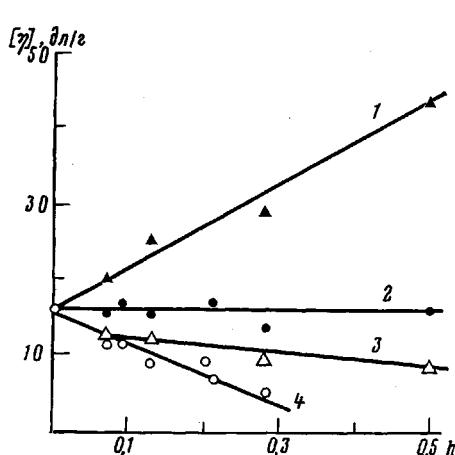


Рис. 3

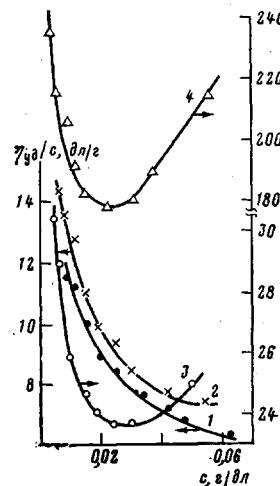


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость предельных чисел вязкости ГПАА ($\alpha=1$) от степени гидролиза при $C_s=0,1$ (1), 1,91 моль/л (2) и $C_s \rightarrow \infty$ (3); 4 – ГПАА ($\alpha=0$) в 0,05 M HCl

Рис. 4. Концентрационная зависимость чисел вязкости ГПАА с $h=0,35$ ($\alpha=0$) при $C_s=1,91$ (1); 0,1 (2) и 0,01 моль/л (3); 4 – $\eta_{\text{уд}} / \text{с}^{-1}$ в воде

ный характер в исследуемой области значений C_s . Независимость K_e от ионной силы раствора позволяет говорить об отсутствии электростатического вклада в гибкость макроионов ГПАА.

Отрезки $[\eta]_{\infty}$, отсекаемые на оси ординат прямыми, построенными в координатах $[\eta] - 1/\sqrt{C_s}$, определяют размеры полииона в гипотетическом незаряженном состоянии, при $C_s \rightarrow \infty$. Рис. 3 (прямая 3) показывает, что величина $[\eta]_{\infty}$ имеет тенденцию к уменьшению с увеличением степени гидролиза. Это согласуется с тем известным фактом, что для полиакрилата натрия (ПАНа) ($h=1$) величина $B_0 < 0$, т. е. водно-солевой раствор для незаряженного полииона не является растворителем [4]. При некотором значении h величина $[\eta]_{\infty}$ ГПАА должна соответствовать θ -состоянию.

Из наклона прямых рис. 2 были рассчитаны значения B_e , которые представлены в таблице. Совершенно естественно, что B_e возрастает с увеличением числа h заряженных групп в цепи и с уменьшением ионной силы раствора. Для сравнения в последнем столбце таблицы приведены также значения B_e для ПАНа из работы [4]. Можно думать, что величина B_0 для ГПАА при разных h лежит в пределах $-0,2 \cdot 10^{-26} < B_0 < 0,2 \cdot 10^{-26}$: $B_0 = 0,2 \cdot 10^{-26}$ – значение B_e , рассчитанное для ПАА в воде, величина $K_e = 7,89 \cdot 10^{-4}$ взята из работы [5]; $B_0 = -0,2 \cdot 10^{-26}$ – значение B_0 , полученное для ПАНа в работе [4]. Сопоставление B_e (таблица) со значением B_0 показывает, что даже при таких больших ионных силах, как $C_s=0,5$ – 1,9 моль/л, электростатическими взаимодействиями нельзя пренебречь по сравнению с неэлектростатическими. Это хорошо видно и из рис. 3: величина $[\eta]$ ГПАА ($\alpha=1$) при $C_s=1,91$ моль/л (прямая 2) заметно выше зна-

чения $[\eta]_\infty$ (прямая 3). Усиление электростатических взаимодействий при меньшей ионной силе, например при $C_s=0,1$ моль/л и разных h , приводит к увеличению $[\eta]$ ГПАА в 2–9 раз по сравнению с $[\eta]_\infty$ (прямая 1).

В работах [6, 3] для ГПАА ($\alpha=1$) получена экстремальная зависимость $[\eta]-h$ при концентрации NaCl или NaBr $C_s=0,5$ моль/л с максимумом в области $h=0,3-0,5$. Наличие максимума авторы объясняют увеличением жесткости цепи вследствие образования водородных связей между соседними карбоксилатными и амидными группами. Действительно, жесткость сополимеров, как правило, выше, чем жесткость соответствующих гомополимеров [7]. Но из того факта, что вклад электростатических вза-

Параметры электростатического взаимодействия ГПАА в растворах разной ионной силы

C_s , моль/л	$B_e \cdot 10^{26}$ (см ³ ·моль ² /г ²) при h , мол. доли				
	0,07	0,13	0,28	0,50	1,00
0,005	0,65	0,81	1,10	1,99	3,60
0,010	0,46	0,57	0,78	1,41	2,40
0,020	0,33	0,40	0,55	1,00	1,60
0,050	0,21	0,25	0,35	0,63	1,10
0,100	0,15	0,18	0,25	0,45	0,70
0,200	0,10	0,13	0,17	0,32	—
0,500	0,07	0,08	0,11	0,20	0,32
1,000	0,05	0,06	0,08	0,14	—
1,910	0,03	0,04	0,06	0,10	—

модействий в размеры макроионов растет с увеличением h , а неэлектростатических – убывает (т. е. из рассмотрения дальнодействий), также может следовать экстремальная зависимость $[\eta]-h$.

Как видно из рис. 3 (прямая 2), при $C_s=1,91$ моль/л (10% NaCl) $[\eta]$ ГПАА не зависит от h во всей исследованной области $0 < h < 0,5$. То же значение $[\eta]$ мы получили для кислой формы ГПАА ($\alpha=0$) при $h \leq 0,13$. Отсюда следует важный практический вывод о возможности вычисления в этой среде молекулярной массы ГПАА с разными значениями $h \leq 0,5$ при $\alpha=1$ и $h \leq 0,13$ при любом α по одной и той же формуле Марка – Куна.

На рис. 2 и 3 $[\eta]$ выражено в дл/г с учетом изменения ММ образцов ГПАА при нейтрализации. На остальных рисунках концентрация полимера приведена в г/дл кислой формы ГПАА.

Концентрационная зависимость $\eta_{уд}/c$ ненейтрализованных образцов ГПАА при разных C_s обнаруживает аномальный ход, который проявляется в увеличении $\eta_{уд}/c$ с разбавлением в области малых концентраций полимера (рис. 4). Вместе с тем при постоянной величине c отношение $\eta_{уд}/c$ закономерно уменьшается с увеличением ионной силы раствора. Аномалия зависимости $\eta_{уд}/c - c$ выражена тем более ярко, чем меньше ионная сила раствора и чем больше степень гидролиза образца. Для образцов с $h \leq 0,13$ при большой ионной силе ($C_s=1,91$ моль/л) аномалий не наблюдалась.

Поскольку ГПАА благодаря наличию звеньев акриловой кислоты является слабой поликислотой, в водном бессолевом растворе аномалии вызваны, очевидно, изменением как ионной силы, так и степени диссоциации карбоксильных групп с разбавлением раствора. В растворе достаточной ионной силы (обычно при $C_s \geq 0,01$ моль/л) разбавление можно считать изоионным, так как вклад в ионную силу собственных противоионов пре-небрежимо мал. Поэтому естественно принять, что аномалии зависимости $\eta_{уд}/c - c$ для образцов ГПАА в кислой форме в водно-солевой среде связаны с увеличением степени диссоциации кислотных групп, а следовательно, с увеличением заряда макромолекул при разбавлении раствора.

Хотя природа аномалий как будто ясна, нельзя не отметить, что эффект оказался поразительно велик даже при большой ионной силе, когда электростатические взаимодействия в клубке существенно ослаблены. Здесь уместно сослаться на работу [8], авторы которой исследовали вискоизометрически поливинилфосфоновую кислоту и подчеркнули, что этот полимер выделяется из других полиэлектролитов необходимостью добавления чрезвычайно больших количеств низкомолекулярного электролита (0,75 моль/л) для получения обычной прямолинейной зависимости $\eta_{уд}/c - c$. В нашем случае (если $h \geq 0,2$) аномалии не исчезают даже при $C_s = 1,91$ моль/л.

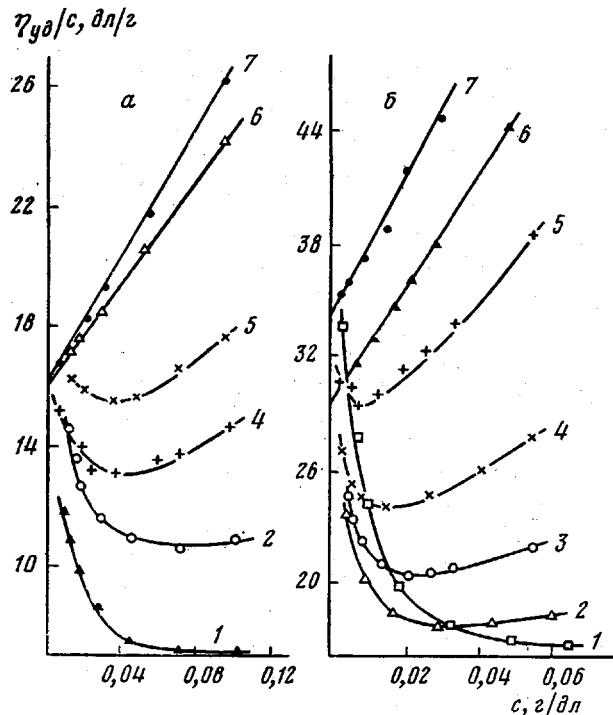


Рис. 5

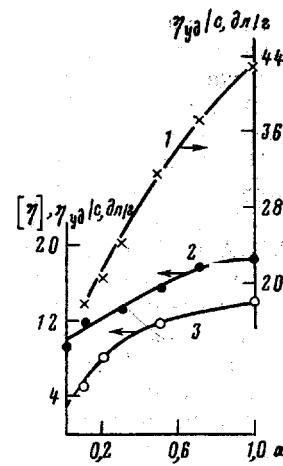


Рис. 6

Рис. 5. Концентрационная зависимость чисел вязкости ГПАА при $h=0,35$ и $C_s=1,91$ моль/л (а), а также при $h=0,28$ и $C_s=0,1$ моль/л (б) при степенях нейтрализации 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,5 (5); 0,7 (6) и 1,0 (7)

Рис. 6. Изменение числа вязкости ГПАА ($c=0,024$ г/дл) при $h=0,28$ в 0,1 М NaCl (1) и при $h=0,35$ в 1,91 М NaCl (2), а также предельного числа вязкости ПАК-2 в 0,1 М NaCl при нейтрализации (3)

На рис. 5 представлены зависимости $\eta_{уд}/c - c$ для ГПАА с $h=0,28$ ($C_s=0,1$ моль/л) и $0,35$ ($C_s=1,91$ моль/л) при разных степенях нейтрализации кислотных групп, из которых видно, что аномалии концентрационной зависимости $\eta_{уд}/c$ сохраняются вплоть до $\alpha \approx 0,5$. Это обстоятельство не позволяет определить $[\eta]$ исследованных образцов ГПАА в области $\alpha \leq 0,5$. С увеличением α загиб кривой вверх происходит при меньшей концентрации полимера. Благодаря загибу кривых величина $\eta_{уд}/c$ ГПАА для разных α сильно отличается при $c \approx 0,1$ г/дл, но при $c \leq 0,01$ г/дл значения $\eta_{уд}/c$ становятся близкими (особенно при больших C_s). Этот факт может иметь значение в случае использования разбавленных растворов ГПАА в промышленности в качестве загущающего агента при решении вопроса о степени нейтрализации образца. Точки, отвечающие левым ветвям аномальных зависимостей $\eta_{уд}/c - c$, довольно хорошо укладываются на прямые в координатах Фуосса $c/\eta_{уд} - \bar{\gamma}_c$. Интересно, что $[\eta]$, вычисленное из этого построения, для кислой формы ГПАА, как правило, было несколько

больше $[\eta]$ солевой формы при всех ионных силах. Для $\alpha=0,1; 0,2$ и $0,3$ значения $[\eta]$ совпадали с $[\eta]$ солевой формы. Это еще раз свидетельствует о том, что аномалии обусловлены самоионизацией карбоксильных групп.

Для слабых поликарбоновых кислот обычно считают, что при $\alpha=0,1$ степень диссоциации равна степени нейтрализации, т. е. вклад самоионизации в заряд макромолекул пренебрежимо мал, и при разбавлении заряд остается практически постоянным. При объяснении причин яркого проявления аномалий концентрационной зависимости η_{ud}/c ГПАА в первую очередь, конечно, следует принять во внимание, что исследуемые нами образцы ГПАА имеют очень большие ММ. Поэтому измерения η_{ud}/c с целью определения $[\eta]$ приходится выполнять при очень низких концентрациях полимера ($0,003 < c < 0,1$ г/дл), когда ионизация ненейтрализованных карбоксильных групп проявляется в большей степени и вносит заметный вклад в заряд макромолекул до больших степеней нейтрализации, чем в случае обычных исследуемых образцов поликислот меньшей ММ.

В работах [9, 10] отмечен загиб концентрационной зависимости ПАК при $\alpha=0,1$ в области $c < 0,1$ г/дл для $C_s = 0,025$ и $0,1$ моль/л. При $\alpha \geq 0,2$ аномалий не наблюдали. Наши измерения для ПАК-1 ($C_s = 0,1$ моль/л) дали прямолинейную зависимость $\eta_{ud}/c - c$ с положительным наклоном даже при $\alpha=0$ (область концентраций полимера $0,6 < c < 2,3$ г/дл). Для более высокомолекулярных ПАК-2 и ПАК-3 были измерены значения $\eta_{ud}/c - c$ при разных степенях нейтрализации и $C_s = 0,1$ и $0,01$ моль/л соответственно в той же области концентраций полимера, где измеряли η_{ud}/c растворов ГПАА. Для ПАК-2 слабо выраженную аномалию наблюдали только при $\alpha=0$. Начиная с $c=0,1$, зависимость $\eta_{ud}/c - c$ была прямолинейна. Для ПАК-3 аномалия при $\alpha=0$ выражена достаточно ярко, при $\alpha=0,1$ загиб кривой $\eta_{ud}/c - c$ наблюдался лишь в области $c < 0,02$ г/дл.

Таким образом, сравнение вискозиметрических свойств растворов ГПАА и ПАК показывает, что аномальная зависимость $\eta_{ud}/c - c$ у ГПАА проявляется в гораздо большей степени даже в одной и той же области концентраций полимера. Как фактор, способствующий усилению этого эффекта, следует еще раз отметить высокую ММ образцов ГПАА в связи с тем, что объемные эффекты с ростом ММ полимера усиливаются. Поскольку аномалии концентрационной зависимости связаны с диссоциацией карбоксильных групп, в изучаемое явление внесет свой вклад и более низкое значение рК кислотных групп ГПАА по сравнению с ПАК [11]. Можно думать, что при не слишком больших ионных силах раствора (до $C_s = 0,1$ моль/л) разворачивание клубка при разбавлении раствора обязательно главным образом усилению электростатического отталкивания заряженных групп. Но при больших C_s ($1-2$ моль/л) электростатические взаимодействия существенно ослаблены и должна возрастать роль неэлектростатических взаимодействий.

О том, что заряд полииона при $C_s = 1,91$ моль/л уже не является определяющим фактором его размеров, свидетельствует и постоянство значения $[\eta]$ ГПАА ($\alpha=1$) при увеличении h (рис. 3, прямая 2), и не слишком существенное (хотя и заметное) увеличение его по сравнению с $[\eta]_\infty$ при определенном h . Но данные рис. 3 (прямые 2, 3) относятся к сополимеру, не содержащему недиссоциированные карбоксидные группы. В ненейтрализованном или частично нейтрализованном ГПАА эти группы сильно взаимодействуют с амидными группами [12, 13]. Указанные взаимодействия будут поджимать клубок, а разрушение их при диссоциации с разбавлением раствора приведет к дополнительному разворачиванию клубка. Вклад этого фактора в аномальную зависимость $\eta_{ud}/c - c$ должен усиливаться с увеличением ионной силы раствора и степени гидролиза образца, а также с уменьшением степени нейтрализации.

В кислой среде, где диссоциация карбоксильных групп полностью подавлена, взаимодействия амидных и карбоксильных групп ГПАА ($\alpha=0$) проявляются в максимальной степени и приводят к уменьшению размеров клубков с увеличением h (рис. 3, прямая 4), а затем (при $h > 0,3$) — к осаждению полимера из раствора [12]. Расслаивание растворов ГПАА с $h=0,35$ и $0,50$ мы неоднократно наблюдали во время диализа относи-

тельно 0,01 М HCl, осадок постепенно растворялся при замене кислоты на дистиллированную воду.

Далее диссоциация карбоксильных групп при разбавлении раствора приводит к замене хуже гидратируемых карбоксильных групп на лучше гидратируемые карбоксилатные, в общем случае это также будет способствовать увеличению размеров клубков. Следует отметить, что концентрация соли $C_s=1,91$ моль/л уже настолько велика, что она превосходит критическую концентрацию NaCl, при которой высаливается ПАК как в кислой ($\sim 0,4$ моль/л), так и в солевой форме ($\sim 1,5$ моль/л) [14]. Таким образом, звенья акриловой кислоты (и даже акрилата Na), вообще говоря, нерастворимы при $C_s=1,91$ моль/л и удерживаются в растворе благодаря своей связи в одной цепочке со звеньями акриламида. В литературе имеются сведения о том, что для гомополимера ПАА водные растворы NaCl являются лучшими растворителями, чем вода [2]. В работе [2] показано, что ГПАА в солевой форме ($\alpha=1$) при $h\leq 0,5$ не осаждается из раствора вплоть до содержания NaCl 3 моль/л. Растворы ГПАА с $h=0,31$ и 0,37 в кислой форме мутнеют при $C_s=2,5$ моль/л ($c=0,035$ г/дл; $M_w=4 \cdot 10^6$). Взаимодействие нерастворимых при большой ионной силе звеньев ГПАА между собой внесет также определенный вклад в конформацию цепи и в ее изменение при разбавлении.

Зависимость η_{ud}/c от α в водно-солевом растворе при конечной концентрации ГПАА построена на рис. 6, согласно данным рис. 5, ее также неоднократно получали путем титрования раствора ГПАА в кислой форме эквимольным раствором ГПАА в солевой форме. Величина отношения η_{ud}/c сначала довольно быстро возрастает с увеличением степени нейтрализации карбоксильных групп, затем рост ее замедляется, подобно изменению $[\eta]$ ПАК при изменении α [10] (рис. 6, кривая 3). Для бессолевых водных растворов полизелектролитов, в том числе для ГПАА [2], зависимость $\eta_{ud}/c-\alpha$ носит аналогичный характер или даже имеет место максимум при некотором значении α . Замедление роста η_{ud}/c обычно объясняют возрастанием ионной силы раствора вследствие увеличения концентрации собственных противоионов с ростом α , полагая что влияние на размеры клубков экранирующего эффекта противоионов превалирует над ростом заряда макроиона в области больших значений α . При достаточно большой концентрации внешнего электролита в растворе, очевидно, можно считать, что нейтрализация ПАК или ГПАА протекает в изоионных условиях. На форму зависимости $[\eta]$ (или η_{ud}/c) от α в этом случае для ПАК решающее влияние должно оказывать связывание противоионов, которое усиливается с увеличением плотности заряда α , приводя к уменьшению эффективного заряда макроиона. Это явление хорошо изучено для ПАК [15], но для ГПАА данные отсутствуют. Поскольку максимальная плотность заряда при $\alpha=1$ у ГПАА с $h=0,28$ и 0,35 невелика, трудно ожидать, чтобы связывание противоионов было заметным. Сильная зависимость η_{ud}/c от α при большой ионной силе в области малых α вряд ли обяжана только увеличению электростатических взаимодействий. Здесь могут играть роль все те же факторы, которые мы обсудили в связи с объяснением аномальной концентрационной зависимости η_{ud}/c у кислой формы ГПАА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кленина О. В., Прозорова М. Ю., Кленин В. И., Аксельрод Г. З. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 292.
2. Muller G., Laine J. P., Fenyo J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 3, p. 659.
3. Klein J., Heitzman R. Makromolek. Chem., 1978, B. 179, № 8, S. 1895.
4. Takahashi A., Nagasawa M. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 4, p. 543.
5. Winston A., Winston R. B. Polymer Letters, 1980, v. 18, № 2, p. 119.
6. Klein J., Conrad K.-D. Makromolek. Chem., 1978, B. 179, № 6, S. 1635.
7. Бектурс Е. А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата: Наука, 1975, с. 252.
8. Левин Я. А., Романов В. Г., Иванов Б. Е. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 766.

9. Flory P. J., Osterheld J. E. J. Phys. Chem., 1954, v. 58, № 8, p. 653.
10. Noda J., Tsuge T., Nagasawa M. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, № 4, p. 710.
11. Fenyo J. C., Laine J. P., Muller G. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 1, p. 193.
12. Кленина О. В., Файн Э. Г., Кленин В. И., Минеев А. В., Масленников В. А., Городнов В. П. Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 3, с. 558.
13. Кленина О. В., Файн Э. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1298.
14. Ikegami A., Imai N. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 163, p. 133.
15. Ikegami A. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 2, p. 907.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
5.IV.1982

VISCOMETRIC PROPERTIES OF DILUTE SOLUTIONS OF HYDROLYSED POLYACRYLAMIDE

Klenina O. V., Lebedeva L. G.

Summary

The concentrational dependence of the viscosity number η_s/c of hydrolysed polyacrylamide with various degree of hydrolysis h and neutralization α has been measured in dilute solutions of various ionic power C_s . [η] of the polymer ($\alpha=1$) is shown to be a linear function of $1/\sqrt{C_s}$. For $C_s=1.91$ mol/l the [η] value does not depend on h , therefore MM of the polymer with various h can be calculated with the aid of Mark-Kuhn relation using the same coefficients. For samples with $h \geq 0.2$ and $\alpha \leq 0.5$ the anomalous dependence of η_s/c on c was found for all studied C_s values (0.005-1.940 mol/l) explained by self-ionization of non-neutralized carboxyl groups of the polymer during dilution of the solution and related increase of the charge of the chain molecule as well as by the rupture of possible intramolecular hydrogen bonds between amide and carboxyl groups.