

УДК 541.64:532.135

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ФУРЦЕЛЛАРАНА В ПРОЦЕССЕ ЗАСТУДНЕВАНИЯ

Птичкина Н. М., Тимофеева Г. Н., Кудашова Р. В.,  
Куличихин С. Г., Чалых А. Е., Малкин А. Я.

Методом ротационной вискозиметрии изучены свойства катионзамещенных образцов природного полисахарида — фурцелларана в процессе застудневания. Реологическое поведение таких систем определяется природой катионов, входящих в состав их солевых групп. Предположено, что калиевый образец, подобно ЖК-системам, в процессе деформирования может достигать устойчивого ориентационного состояния.

Исследование реологических свойств студней представляет интерес как в теоретическом, так и в практическом отношениях. С одной стороны, значимость проблемы определяется информацией, позволяющей подойти к пониманию особенностей формирования сетки геля и ее перестройки под воздействием напряжения сдвига; с другой стороны, знание реологических свойств облегчает выбор критериев усовершенствования и оптимизации тех технологических стадий переработки растворов полимеров, в которых система полимер — растворитель находится в состоянии студня [1].

К числу полимеров, известных своими студнеобразующими свойствами, относится фурцелларан (ФН) — агар из балтийской водоросли фурцеллярии. Несмотря на широкое использование студней ФН в технической практике [2], их реологические свойства мало изучены. В литературе приводятся лишь результаты отдельных исследований механических свойств таких систем — модуля упругости [3], предельного напряжения сдвига [4], ползучести [5] и вязкости, определенной методом падающего шарика [6]. В этой связи цель данной работы — исследование реологических свойств студней ФН методом ротационной вискозиметрии в широком интервале напряжений и скоростей деформации.

Фурцелларан — анионный полисахарид. Достаточно высокое (15–16%) содержание сложноэфирных солевых групп типа  $R=OSO_3Me$  определяет его поведение в растворах как сильного полиэлектролита и служит причиной ярко выраженной зависимости физико-химических свойств растворов и студней ФН от природы входящих в него катионов. Промышленный отечественный ФН является в основном кальциевым образцом (СаФН). По сравнению с ним калиевый образец (КФН) отличается специфичностью свойств, получившей название «калиевой чувствительности». Последняя проявляется в повышенной способности полимера к студнеобразованию в присутствии ионов калия. Так, для КФН характерны высокая скорость формирования студневой структуры и ее разрушения под тепловым воздействием, высокая прочность геля, отсутствие индукционного периода при застудневании. Процесс структурообразования в растворах СаФН протекает значительно медленнее, ярко выражен индукционный период, предшествующий застудневанию. Температуры застудневания и прочность студней СаФН значительно ниже, чем соответствующие параметры для КФН, а процесс формирования студневой структуры имеет двухстадийный характер [6]. На основании сказанного можно ожидать, что и характер разрушения и течения студней К- и СаФН будут различными, и поэтому задачей настоящего исследования было изучение степени этих различий и роли катионов.

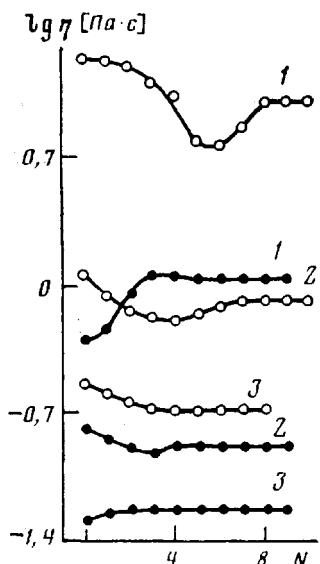


Рис. 1

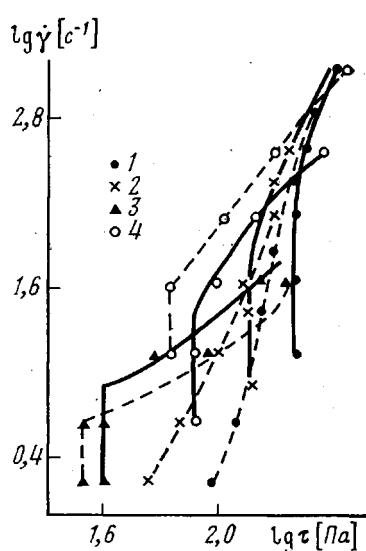


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости 2%-ных студней ФН при 25° от количества  $N$  механических воздействий, разделенных часовыми «отдыхом» системы.  $\lg \dot{\gamma} c^{-1} = 1,13$  (1); 2,34 (2); 3,12 (3). Светлые точки — КФН, темные — СаФН

Рис. 2. Кривые течения студней ФН в начальном (сплошные) и стационарном (штриховые кривые) состояниях. Концентрации студней КФН 2 (1) и 1% (2); СаФН 3 (3) и 4% (4).  $T=25$  (2) и 30° (1, 3, 4)

Исходные образцы Са- и КФН, полученные из промышленного ФН способом, подробно описанным в работе [7], характеризовались значением характеристической вязкости  $[\eta]=1,60-1,62$  дL/g, измеренной в 0,1 н. NaCl при 50°, и содержанием введенного катиона по отношению к содержанию ионогенных групп — 92%. Поскольку приведенные характеристики одинаковы для обоих образцов, различие их свойств может быть однозначно отнесено к специфическому влиянию природы катионов.

Эффективную вязкость  $\eta$  измеряли на ротационном вискозиметре «РеоТест-2» в режиме деформирования, прерываемом «отдыхом» системы [8]. Интервал задаваемых скоростей сдвига  $\dot{\gamma}=0,17-1 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup>; измеренные значения напряжений сдвига  $\tau$  попадали в интервал значений  $10-1 \cdot 10^3$  Па. Исследовали водные студни К- и СаФН с концентрацией 1–4 вес. % при температурах, отличающихся в обе стороны от температуры застудневания  $T_a$  на 5–25°; значение температуры застудневания  $T_a$  взято из работы [6].

Методика проведения эксперимента состояла в следующем. Горячий раствор заливали в рабочий узел прибора, образец термостатировали при 80° в течение 40 мин и охлаждали с постоянной скоростью 1 град/мин до температуры опыта. Через 15 мин проводили начальное механическое воздействие на систему, после чего давали ей 1 ч «отдыха». Затем проводили еще 9–10 воздействий, разделенных друг от друга часовыми интервалами. Режим деформирования при каждом воздействии был одинаковым и состоял в последовательном увеличении скорости сдвига во всем интервале значений для цилиндра данного радиуса.

Как показали опыты (рис. 1), по мере увеличения количества воздействий вязкость системы стабилизируется и становится неизменной для каждого значения скорости сдвига. Это значит, что за время отдыха система успевает восстановить то состояние, в котором она находилась перед началом воздействия. Это состояние будем называть стационарным. В отличие от стационарного состояния системы, в котором она оказывается после достижения температуры опыта и 15 мин термостатирования, будем считать начальным.

Остановимся теперь подробнее на реологических свойствах гелей, находящихся в стационарном и начальном состояниях. Их кривые течения для некоторых концентраций и температур изображены на рис. 2. Можно видеть, что на всех кривых течения системы СаФН — вода, находящейся в начальном состоянии, имеется вертикальный участок, который соответствует, как известно [9, 10], пределу текучести студня  $\tau_t$ . Предел текучести студней ФН возрастает с понижением температуры  $t$  и увеличением

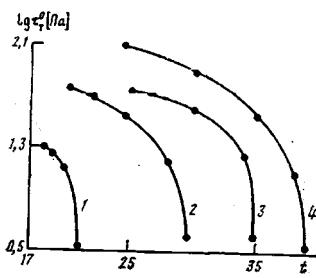


Рис. 3

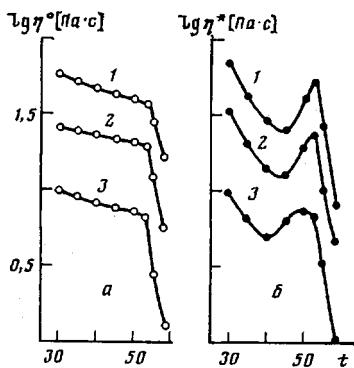


Рис. 5

Рис. 3. Температурные зависимости предела текучести  $\tau_t^0$  студней СаФН с концентрацией 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 вес. % (4)

Рис. 4. Температурные зависимости стационарной вязкости системы СаФН - вода. Содержание полимера 4%.  $\lg \dot{\gamma} [\text{с}^{-1}] = 1,86$  (1); 2,08 (2); 2,34 (3); 2,56 (4); 2,86 (5); 3,12 (6). Штриховые прямые соединяют точки с одинаковым значением напряжения сдвига  $\lg \tau [\text{Па}] = 1,75$  (а); 1,98 (б); 2,14 (в); 2,24 (г)

Рис. 5. Температурные зависимости вязкости 4%-ной системы КФН - вода, в начальной (а) и стационарном (б) состояниях при  $\lg \dot{\gamma} [\text{с}^{-1}] = -0,65$  (1); 1,13 (2); 1,93 (3)

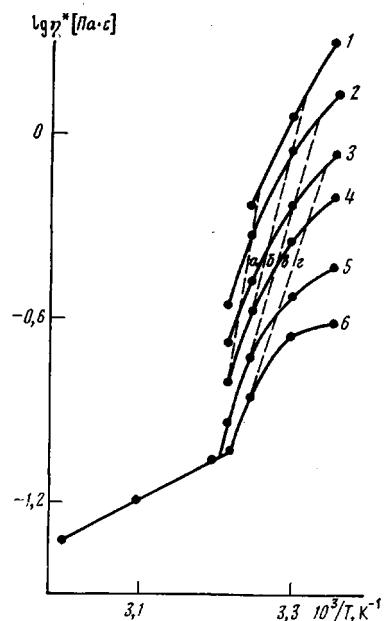


Рис. 4

содержания полимера в студне. Характер этой зависимости хорошо прослеживается по рис. 3, на котором представлена температурная зависимость  $\lg \tau_t$  для гелей СаФН концентрации 1-4%.

Кривые рис. 3, перестроенные в координатах  $-d \lg \tau_t / dt - t$  характеризуются наличием резкого спада, который начинается при 20, 29, 34 и 38° для гелей с концентрацией 1, 2, 3 и 40% соответственно. Эти температуры хорошо согласуются с температурами застудневания  $T_s$ , найденными по методу падающего шарика [6]. Во всех опытах, где концентрационно-температурные условия допускали сравнение, предел текучести  $\tau_t$  для КФН имел большее значение, чем для СаФН. Предел текучести  $\tau_t^*$  системы, находящейся в стационарном состоянии, меньше  $\tau_t^0$ . Для СаФН это прослеживается четко. Что касается студней КФН, то в большинстве опытов  $\tau_t^*$  столь мал, что не наблюдался в использованных условиях экспериментов, и кривые течения подобны штриховым кривым 1 и 2 (рис. 2).

Обратимся теперь к температурной зависимости вязкости. Для гелей СаФН начальная  $\eta^0$  и стационарная вязкость  $\eta^*$  возрастают с понижением температуры. На рис. 4 представлен график зависимости  $\lg \eta^*$  от обратной температуры для 4%-ного студня СаФН. Можно видеть, что линейный ход кривой, наблюдающийся при высоких температурах, нарушается при 38-40°, что соответствует температуре застудневания системы. Штриховые прямые на рис. 4 соединяют значения  $\eta^*$ , соответствующие одинаковым значениям напряжений сдвига. Из наклона прямых была определена энергия активации вязкого течения. Она возрастает от 117 кДж/моль при  $t=250$  Па до 293 кДж/моль при  $t=63$  Па. С понижением концентрации полимера энергия активации снижается. Так, для 2%-ного геля СаФН ее

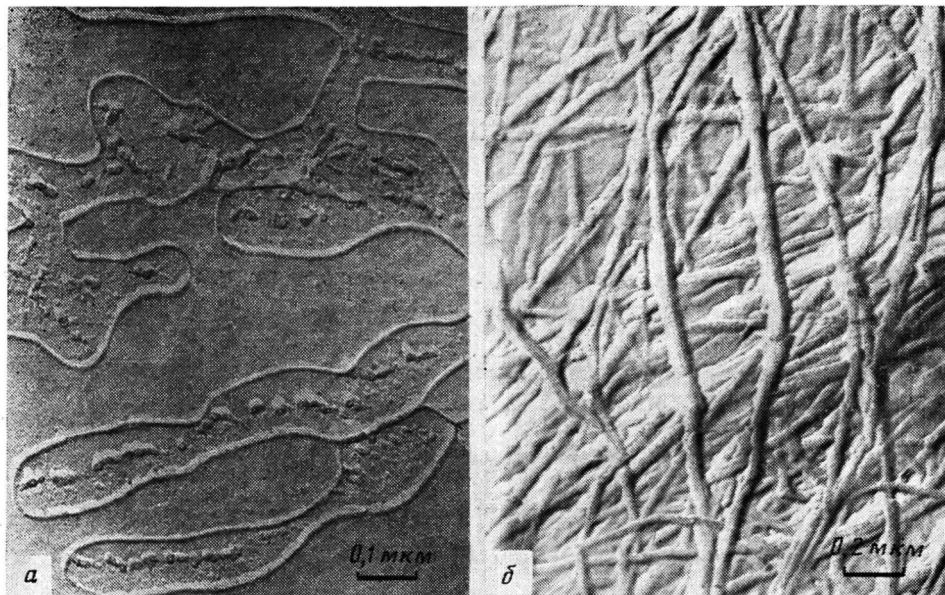


Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии 0,1%-ных растворов СаФН (а) и КФН (б)

значение составляет  $\sim 96$  кДж/моль при 250 Па и 251 кДж/моль при  $\tau=63$  Па.

Принципиально иной характер имеет температурная зависимость стационарной вязкости системы КФН – вода. Наличие аномального участка спада вязкости при понижении температуры, наступающего сразу после достижения температуры застудневания (рис. 5), характерно для гелей КФН изученных концентраций 1–4%, и вовсе не наблюдается для студней СаФН. Несомненно, данный факт – проявление различного механизма гелеобразования в присутствии ионов  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{K}^+$ . Ионы  $\text{Ca}^{++}$  способны к образованию как меж-, так и внутримолекулярных мостичных связей типа  $\text{R}-\text{OSO}_3-\text{Ga}-\cdots-\text{O}_3\text{SO}-\text{R}'$ . Наличие последних обуславливает свернутую конформацию макромолекул и рыхлую, неоднородную студневую структуру.

Известно [11], что гидратированные ионы калия хорошо вписываются по размерам между солевыми группами соседних молекул каррагинана и тем самым способствуют образованию высокоупорядоченных структур. Имея в виду родственность каррагинана и ФН, можно ожидать, что упорядочивающая роль  $\text{K}^+$  проявляется и в растворах ФН, хотя, по-видимому, в меньшей степени в силу меньшего относительного содержания  $\text{SO}_3^-$ -групп. Сказанное выше подтверждают представленные на рис. 6 электронно-микроскопические снимки, полученные из 0,1%-ных холодных растворов К- и СаФН путем распыления с последующим снятием углерод-платиновой реплики. Можно видеть, что агрегаты молекул КФН имеют форму вытянутых фибрилл диаметром 100–300 Å. Просматривается также микрокристаллический участок, состоящий из упакованных практически параллельно друг другу фибрилл. По всей вероятности, при разрушении студневого каркаса под действием напряжения сдвига значительная часть агрегатов сохраняется, при этом они проявляют себя как основные элементы течения.

Можно предположить, что в результате чередования механических воздействий и отдыха формируется стационарное состояние системы, в которой наблюдается предпочтительная ориентация агрегатов вдоль образующей цилиндров. Поведение такой системы подобно поведению систем, характеризующихся возможностью возникновения в них ЖК-порядка. В этом случае течение сопровождается переориентацией агрегатов – их длинные оси стремятся расположиться по направлению потока, причем,

чем больше скорость сдвига, тем меньше угол между длинными осями агрегатов и направлением потока и, следовательно, меньше вязкость системы [12]. При выключении напряжения сдвига ориентация агрегатов восстанавливается вследствие влияния стенок, подобно тому, как восстанавливается ориентация молекул в ЖК-ячейке после выключения электрического поля. В стационарное состояние с ориентационным порядком система может перейти лишь при определенных концентрационно-температурных условиях. Так, для геля КФН с концентрацией 4% (рис. 5) переходу соответствует участок спада вязкости при снижении температуры от 53–55 до 40–45°. Растигнутость перехода по шкале температур может быть связана с наличием распределения агрегатов по длине.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974. 256 с.
2. Кизеветтер И. В., Грюнер В. С., Евтушенко В. А. Переработка морских водорослей и других промысловых водных растений. М., 1967. 416 с.
3. Баранов В. С., Василенко З. В. // Матер. V Всесоюз. конф. по физико-химической механике. Уфа, 1971. С. 199.
4. Ставров С. Н., Делиу В. Г. М., 1977. Деп. в ВИНИТИ, № 2314-77 // РЖХим. 1977. № 18. 18Б2045.
5. Plascina I. G., Fiskina N. A., Braudo E. E., Tolstoguzov V. B. // Nahrung. 1980. V. 24. № 6. Р. 543.
6. Кудашова Р. В., Птичкина Н. М., Монина Н. А. // Физическая модификация полимеров. Саратов, 1983. С. 53.
7. Кудашова Р. В., Гликман С. А. // Исследование природы и свойств растворов и гелей полимеров. Саратов, 1968. С. 51.
8. Куличихин В. Г., Платонов В. А., Браверман Л. П., Белоусова Т. А., Поляков В. Ф., Шаблыгин М. В., Волохина А. В., Малкин А. Я., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2656.
9. Малкин А. Я., Браверман Л. П., Плотникова Е. П., Куличихин В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2596.
10. Роговина Л. З., Григорьева В. А., Васильев В. Г., Слонимский Г. Л. // Процессы студнеобразования в полимерных системах. Саратов, 1977. С. 25.
11. Bayley S. T. // Biochim. et. biophys. acta. 1955. V. 17. P. 194.
12. Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 451.

Научно-исследовательский  
институт химии при Саратовском  
государственном университете

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
25.X.1985

#### STUDY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FURCELLARANE SOLUTIONS DURING GELATION

Ptichkina N. M., Timofeeva G. N., Kudashova R. V.,  
Kulichikhin S. G., Chalykh A. Ye., Malkin A. Ya.

#### Summary

Properties of cation-substituted samples of the natural polysaccharide – furcellaran – have been studied during gelation by the rotational viscometry method. The rheological behaviour of such systems depends on the nature of cations incorporated into their salt groups. The potassium sample like LC systems is shown to be able to attain the stable orientational state during deformation.