

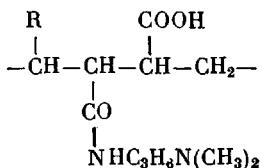
УДК 541.64:532(77+13)

**ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ БОКОВЫХ РАДИКАЛОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ
НА ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ
МОНО-Н-(3-ДИМЕТИЛАМИНОПРОПИЛ)АМИДА
МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И α -ОЛЕФИНОВ**

Танчук Ю. В., Яблонько Б. М., Ладченко С. Ю.

Увеличение числа атомов углерода n в боковых углеводородных радикалах полиамфолитов резко изменяет свойства их водных концентрированных растворов. Вязкость полиамфолитов при $n=4-6$ уменьшается, при $n=8$ остается постоянной, а вязкость более гидрофобных полиамфолитов ($n=10-12$) увеличивается при повышении температуры.

По химической структуре сополимеры высших α -олефинов ($C_6H_{12}-C_{14}H_{28}$) и моно-Н-(3-диметиламинопропил)амида малеиновой кислоты [1] относятся к амфотерным полизелектролитам (полиамфолитам). Наличие в каждом мономерном звене



макромолекул полиамфолитов (ПАМ) боковых углеводородных радикалов ($R=C_4H_9-C_{12}H_{25}$) и способных к взаимной нейтрализации функциональных групп (COO^- и $\text{H}^+\text{N}[\text{CH}_3]_2$) придает полиамфолитам ряд необычных свойств [2].

Полиамфолиты синтезировали химической модификацией сополимеров малеинового ангидрида и α -олефинов путем взаимодействия их с N,N-диметиламинопропиламинон-1,3 по известной методике [4]. Взаимодействие этих веществ проходит при 283–293 К в разбавленных ацетоновых растворах. Полиамфолиты ПАМ-4, ПАМ-6, ПАМ-8, ПАМ-10 и ПАМ-12 (числа 4–12 обозначают количество атомов углерода в боковых радикалах) получаются с почти количественным выходом и полным превращением (амидированием) ангидридных групп. Поэтому при исследовании физико-химических свойств водных растворов и обсуждении экспериментальных данных предполагалось, что в мягких условиях синтеза деструкция основной полимерной цепи не имеет места и ПАМ характеризуются теми же степенями полимеризации, что и исходные сополимерангидриды.

ПАМ практически нерастворимы в органических растворителях. При исследовании вязкости их водных растворов оказалось, что концентрационная зависимость приведенной вязкости измеренная на капиллярном вискозиметре типа Уббелоде при 298 К – линейна, что позволяет определить характеристическую вязкость $[\eta]$. Оказалось, что $[\eta]$ ПАМ исследуемого ряда возрастает с увеличением числа атомов углерода (метиленовых групп) в боковых углеводородных радикалах, хотя при этом всегда уменьшается степень полимеризации [3].

В настоящей работе приведены результаты исследования вязкости водных растворов ПАМ на ротационном вискозиметре «Rheotest-2.1» при скоростях сдвига от 3 до 1312 с^{-1} . Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что реологические свойства водных растворов ПАМ, измеренные в концентрационной области $0,125-2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1 моль элементарного мономерного звена), определяются длиной боковых радикалов, концентрацией раствора c и температурой T .

Динамическая вязкость η водных растворов наименее гидрофобного ПАМ-4 не зависит от скорости сдвига, линейно возрастает с увеличением концентрации и уменьшается с повышением температуры (рис. 1). Увеличение длины бокового радикала на две и четыре метиленовые группы

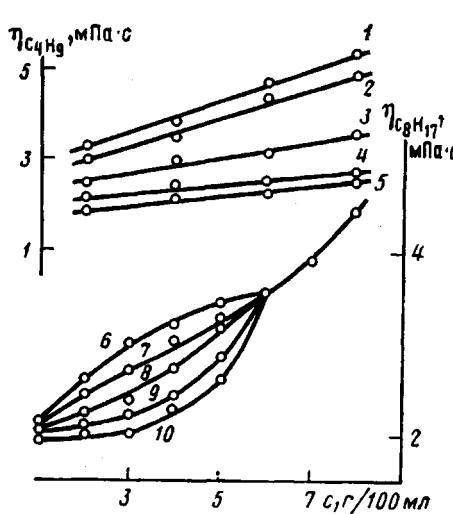


Рис. 1

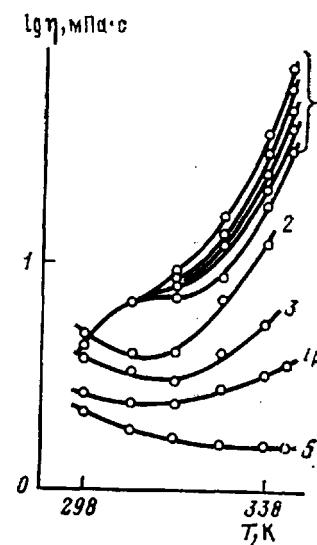


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости вязкости водных растворов ПАМ-4 (1–5) и ПАМ-8 (6–10) при 298 (1, 6), 308 (2, 7), 318 (3, 8), 328 (4, 9) и 338 К (5, 10)

Рис. 2. Температурные зависимости вязкости водных растворов ПАМ-10 при концентрации 8 г/100 мл (1) при скоростях сдвига 27 (2), 145 (3), 437 (4) и 1312 с⁻¹ (5) и при концентрациях 7 (2), 6 (3), 5 (4) и 3 г/100 мл (5), при которых вязкость не зависит от скорости сдвига

не нарушает ньютоновского течения водных растворов ПАМ-6 и ПАМ-8. во всей исследуемой области концентраций. Повышение температуры ведет к обычному снижению вязкости растворов ПАМ-4 и ПАМ-6. Вязкость растворов ПАМ-8 с $c=1,25-15,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л также уменьшается с ростом температуры, тогда как вязкость его более концентрированных растворов ($c=1,75 \cdot 10^{-1}$ моль/л) уже от температуры не зависит.

Еще более необычные результаты получены при исследовании водных растворов гидрофобных ПАМ ($R=C_{10}H_{21}$ и $C_{12}H_{25}$).

Низкоконцентрированные растворы ($c=8 \cdot 10^{-2}$ моль/л) ПАМ-10 маловязки и их η уменьшается с повышением температуры. Вязкость более концентрированных растворов ($c=1,35-1,90 \cdot 10^{-1}$ моль/л) с ростом температуры проходит через минимум в температурной области 213–318 К и сильно увеличивается при нагревании от 318 до 338 К. Вязкость раствора с $c=2,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л через экстремум не проходит, но увеличивается в 10 раз при повышении температуры от 298 до 338 К, причем только при >313 К незначительно проявляется влияние скорости сдвига на вязкость (рис. 2).

Сильное влияние скорости сдвига на вязкость наблюдается при исследовании водных растворов ПАМ-12 (рис. 3). Здесь, как и в предыдущем случае (рис. 2), растворы с низкой концентрацией ($c \leq 0,75 \cdot 10^{-1}$ моль/л) представляют собой ньютоновские жидкости, вязкость которых уменьшается при нагревании и не зависит от скорости сдвига. Для растворов с $c=1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л и выше на зависимости $lg \eta$ от T имеется по две температурные области, для одной из которых характерно ньютоновское (до $T=308-318$ К, в зависимости от концентрации раствора), а для другой неньютоновское течение. При этом всегда соблюдаются закономерности — чем выше концентрация раствора, тем интенсивнее увеличивается вязкость его при повышении температуры и тем меньше температурная область, в которой сохраняется ньютоновское течение, и тем сильнее вязкость зависит от скорости сдвига.

Экстраполяцией линейной зависимости $lg \eta - D^{-n}$ к $D^{-n}=0$ (рис. 4) были найдены значения той минимальной вязкости, которой обладала бы система (раствор) при наибольшей (бесконечной) скорости сдвига [4] при заданной температуре. Эти значения η наряду со значениями вязко-

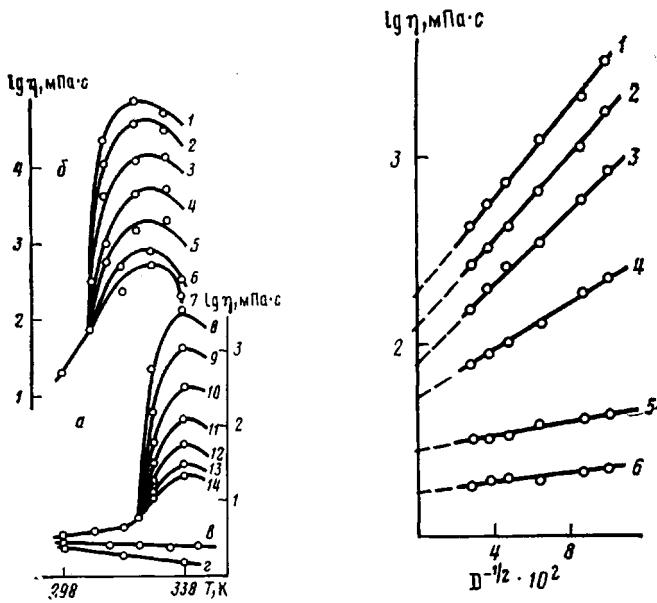


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости водных растворов ПАМ-12 с концентрацией 4 (а) и 8 г/100 мл (б) при скоростях сдвига 3 (1, 8); 9 (2, 9); 16,2 (3); 48,6 (4); 145 (5); 437,4 (6); 1312 (7, 14); 27 (10); 81 (11); 543 (12) и 729 с⁻¹ (13), а также растворов с с=2 (8) и 1 г/100 мл (2), вязкость которых не зависит от скорости сдвига

Рис. 4. Зависимости $\lg \eta_c$ от $D^{-1/2}$, построенные для определения вязкости η водных растворов ПАМ-12 ($c=8$ г/100 мл) при $D^{-1/2} \rightarrow 0$ для 328 (1), 318 (2), 313 (3), 308 (4), 303 (5) и 298 К (6)

сти низконконцрированных растворов, независимой от скорости сдвига, использованы для нахождения характеристической вязкости ПАМ-10 и ПАМ-12 в водных растворах. Найденные таким образом (рис. 5) характеристические вязкости $[\eta] = 0,214 \pm 0,002$ для ПАМ-10 и $[\eta] = 0,288 \pm 0,003$ для ПАМ-12 не зависят от температуры и намного превышают соответствующие значения (0,074 и 0,160 дл/г), найденные при прямых измерениях на капиллярном вискозиметре без учета скорости сдвига, причем характер их изменения антибатен изменению характеристической вязкости исходных сополимерангидридов СПА-10 и СПА-12, для которых $[\eta] = 0,057$ и 0,049 дл/г (в метилэтилкетоне при 298 К) [3].

Увеличение углов наклона прямых в координатах $\lg \eta_{уд}|c - c$ с повышением температуры свидетельствует о том, что в водных растворах гидрофобных ПАМ при этом сильно увеличиваются межмолекулярные гидродинамические взаимодействия; тем сильнее, чем выше концентрация раствора и чем длиннее боковой углеводородный радикал.

Естественно, что межмолекулярные взаимодействия сильнее в более концентрированных растворах, но требует объяснения, почему увеличение вязкости водных растворов гидрофобных ПАМ вплоть до затвердевания раствора (при охлаждении твердый прозрачный раствор разжижается, вязкость его снижается до первоначальной [1]) происходит с повышением температуры и почему это проявляется тем сильнее, чем больше число атомов углерода в боковых углеводородных радикалах.

Из теории растворов коллоидных ПАВ, которые можно рассматривать как модели отдельных звеньев ПАМ, известно, что увеличение гидрофобности молекул повышает способность ПАВ к ассоциации и приводит к образованию мицелл. Процесс мицеллобразования и стабилизации мицелл обусловлен сложными взаимодействиями углеводородных радикалов молекул ПАВ с водой как растворителем (средой) и их гидрофобными взаимодействиями внутри (в гидрофобном ядре) мицеллы [5]. С повышением температуры гидрофобные взаимодействия увеличиваются, умень-

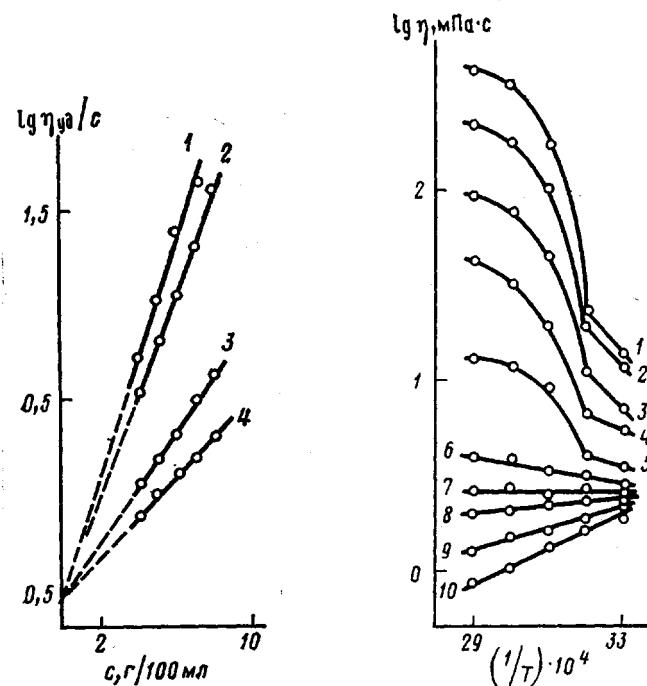


Рис. 5

Рис. 5. Концентрационные зависимости приведенной вязкости ПАМ-12 при 328 (1), 318 (2), 308 (3) и 298 К (4)

Рис. 6. Зависимости $\lg \eta^{-1}/T$ ПАМ-12 в водных растворах при $c \cdot 10^{-1}$
2,0 (1); 1,75 (2); 1,5 (3); 1,25 (4); 1 (5); 0,9 (6); 0,75 (7); 0,5 (8); 0,25 (9)
и 0,15 моль/л (10)

Рис. 6

шается средство воды к находящимся в ней гидрофобным частичкам [6]. Для поверхностно-активных полимеров — полимыл [7] и ПАМ характерны аналогичные закономерности. В этом случае образуются так называемые мономолекулярные мицеллы [8], в которых молекулы ПАВ (отдельные мономерные звенья) связаны между собой кроме физических гидрофобных взаимодействий прочными ковалентными связями. Поэтому ассоциация между ними (отдельными поверхностно-активными мономерными звеньями) сводится к сворачиванию макромолекул. Каждая макромолекула гидрофобного ПАМ стремится свернуться таким образом, чтобы максимально изолировать от воды (плохого для них растворителя) свои боковые радикалы (гидрофобную часть). При этом возникают и усиливаются с повышением температуры внутримолекулярные гидрофобные взаимодействия между боковыми углеводородными радикалами, тем больше, чем длиннее радикалы. Макромолекулы превращаются в гидрофильные коллоидные частицы с гидрофобным ядром и большой плотностью противоположно заряженных (COO^- и NH_3^+) групп на поверхности.

Высокая растворимость в воде и практически полная нерастворимость в органических растворителях свидетельствует о высокой степени ионизации полiamфолитов и их цвиттер-ионном состоянии в водных растворах.

Образовавшиеся под влиянием гидрофобных взаимодействий внутримолекулярные ассоциаты не могут диссоциировать на составляющие (вследствие наличия ковалентных связей C—C между ними) и сохраняются в растворах даже при больших разбавлениях. При низкой концентрации таких нейтральных частиц вязкость раствора уменьшается при повышении температуры. С увеличением количества частиц в единице объема вероятность их взаимного контакта возрастает, особенно при повышенной температуре. Последнее приводит к возникновению межмолекулярных взаимодействий. По-видимому, имеет место своеобразный

ионный обмен. Вместо взаимной нейтрализации противоположно заряженных групп на поверхности одной и той же свернувшейся макромолекулы возникают и становятся термодинамически более выгодными электростатические взаимодействия между различными макромолекулами. Образуются межмолекулярные ассоциаты, количество и размеры которых растут с увеличением длины радикалов и концентрации раствора, а также температуры.

Повышение вязкости (структурообразования) водных растворов вплоть до образования студней при повышении температуры связано с изменением свободной энергии активации вязкости или структурообразования ΔG , что может быть выражено известным уравнением

$$\eta = A_0 / \exp(-\Delta G / RT) = A_0 \exp(-\Delta H / RT) \exp(\Delta S / R) \quad (1)$$

В работах [9–11] показано, что предэкспоненциальный множитель $A_0 = 10^{-3}$ П для всех веществ. Тогда, подставляя это значение в уравнение (1), получим выражение

$$\Delta G = 2,3RT(\lg \eta - 1), \quad (2)$$

удобное для расчета свободной энергии.

Величины теплот активации вязкого течения ΔH могут быть определены как производные в каждой точке экспериментальных кривых [10], описывающих зависимость $\lg \eta - 1/T$.

На рис. 6 показано, что для разбавленных растворов ПАМ-12 ($c \leq 5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) зависимость $\lg \eta - 1/T$ линейна, уменьшается в сторону повышения температуры и подчиняется обычному экспоненциальному уравнению [12]

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0} e^{-\Delta H / RT}, \quad (3)$$

описывающему увеличение текучести $1/\eta$ жидкостей, в том числе и разбавленных растворов ПАМ при нагревании.

Для раствора ПАМ-12 с $c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л функция $\lg \eta = 1/T$ линейна, проходит параллельно оси абсцисс и описывает необычное явление, когда вязкость водного раствора не зависит от температуры ($e^{-\Delta H / RT} = 1$).

Вязкость более концентрированных ($c \geq 1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л) водных растворов ПАМ-12 растет с повышением температуры тем больше, чем выше концентрация раствора, причем при $T \leq 308$ К $\lg \eta$ увеличивается линейно, затем при дальнейшем нагревании повышается резко и очень сильно, и указанная зависимость приобретает нелинейный характер. Вычисленные из этих данных (рис. 6) значения термодинамических (активационных) параметров ΔG , ΔH , $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$ свидетельствуют о том, что влияние температуры на вязкость гидрофобных ПАМ в воде очень сложно. Оно повышает гидрофобные взаимодействия между боковыми радикалами внутри свернувшихся макромолекул, способствует выходу на поверхность большего количества противоположно заряженных групп, уменьшает гидратацию и тем самым переводит макромолекулы в активное состояние, вероятность которого, согласно Кемпбелу, пропорциональна $e^{-\Delta H / RT}$.

В области 308–328 К происходит резкое (скачкообразное) увеличение ΔH в сторону положительных значений. В этой температурной области наблюдается также резкое положительное увеличение энтропии активации (таблица), которое, по-видимому, обусловливает высокую вероятность (пропорциональную $e^{\Delta S / R}$) взаимного контакта и ориентации макромолекул в концентрированных водных растворах таким образом, чтобы могли образовываться межмолекулярные ионные связи. Вероятность того, что столкнувшиеся макромолекулы будут иметь достаточную энергию и надлежащую ориентацию для образования структуры (сетки) пропорциональна произведению $\exp(-\Delta H / RT) \exp(\Delta S / R)$ [13].

Дальнейшее нагревание системы приводит к снижению значений ΔH и ΔS , что, вероятно, связано с разрушением структуры, максимальное

Значения свободной энергии, теплоты, энтропии активации и вязкости водных растворов ПАМ-12 при различных температурах

T, K	$\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с	ΔG		ΔH		ΔS , Дж/моль·град	$\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с		ΔG		ΔH		ΔS , Дж/моль·град		
		кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль		кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль			
		$c = 0,215$ моль/л		$c = 0,175$ моль/л		$c = 0,150$ моль/л									
298	13,5	0,7	42,1	143,6	11,7	0,4	38,3	129,6	7,4	-0,7	23,7	77,4			
303	17,4	1,4	42,1	143,6	14,8	1,0	38,3	129,6	8,9	-0,3	23,7	77,4			
308	22,4	2,0	42,1	143,6	18,6	1,6	38,3	129,6	10,5	0,1	23,7	77,4			
313	89,1	5,7	239,4	783	53,7	4,4	170,4	558,5	25,1	2,4	147,5	471			
318	177,8	7,6	88,3	305	100	6,1	68,3	233,9	45,7	4,0	64,8	216			
323	269	8,8	54,0	194,6	138	7,0	47,9	170	61,7	5,9	42,1	145,5			
328	363	9,9	29,2	118,9	178	7,8	29,7	114,4	75,3	5,5	29,7	107			
333	407	10,3	12,8	69,2	204	8,3	16,6	75,3	87,1	6,0	16,6	67,8			
338	436	10,6	6,6	54,0	223,8	8,74	5,7	42,8	93,3	6,3	9,6	47,0			
T, K	$\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с	ΔG		ΔH		ΔS , Дж/моль·град	$\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с		ΔG		ΔH		ΔS , Дж/моль·град		
		кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль		кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль			
		$c = 0,125$ моль/л		$c = 0,100$ моль/л											
298	5,2	-1,6	16,8	51,0	3,4	-2,7	13,4	36,0							
303	5,9	-1,3	16,8	51,0	3,7	-2,5	13,4	36,0							
308	6,6	-1,0	16,8	51,0	4,0	-2,3	13,4	36,0							
313	12,6	0,6	109	350	6,3	-1,2	76,6	241							
318	19,0	1,7	49,4	160	8,7	-0,4	38,2	119							
323	24,0	2,35	30,0	100	10,5	0,2	23,0	71,7							
328	27,0	2,7	17,2	60,8	11,75	0,4	13,4	42,2							
333	29,5	3,0	10,2	39,8	12,3	0,6	3,8	9,8							
338	31,0	3,2	3,8	20,5	12,6	0,65	3,8	13,2							

образование которой достигается при 313–323 К, т. е. в той области, где гидрофобные взаимодействия имеют максимальные значения [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Танчук Ю. В., Яблонько Б. М., Бойко В. В. // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. № 8.
2. Танчук Ю. В., Яблонько Б. М. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 7. С. 758.
3. Танчук Ю. В., Яблонько Б. М. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 1. С. 113.
4. Doroszkowski A., Lamourne R. J. // Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. № 2. P. 214.
5. Ребиндер П. А. Успехи коллоидной химии. М., 1973. С. 9.
6. Nemethy G. // Angew. Chemie. 1967. B. 79. № 1. S. 260.
7. Strauss U. P., Gershfeld L. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 9. P. 747.
8. Dubin P. L., Strauss U. P. // J. Phys. Chem. 1970. V. 40. № 4. P. 2842.
9. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М., 1952.
10. Тагер А. А., Богвинник Г. О. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1284.
11. Цай Е. П., Зайнутдинов С. А., Ахмедов К. С. // Коллоидн. журн. 1982. Т. 44. № 6.
12. Даниэль Дж., Олберти Р. Физическая химия. М., 1978.
13. Кемпбелл Дж. А. Почему происходят химические реакции? М., 1967.

Отделение нефтехимии
Институт физико-органической химии
и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
12.II.1986

INFLUENCE OF THE LENGTH OF SIDE FRAGMENTS AND TEMPERATURE ON VISCOSITY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF COPOLYMERS OF MONO-N-(3-DIMETHYLAMINOPROPYL)AMIDE OF MALEIC ACID AND α -OLEFINES

Tanchuk Yu. V., Yablon'ko V. M., Ladchenko S. Yu.

Summary

An increase of the number of carbon atoms n in the side hydrocarbon fragments of polyampholytes changes sharply properties of their aqueous concentrated solutions. With enhancing of temperature the viscosity is decreased for $n=4-6$, is constant for $n=8$ and is increased for more hydrophobic polyampholytes ($n=10-12$).