

УДК 541.64:532.135:547.548.82

О РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ РАСТВОРОВ ОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ И СОПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 1994 г. В. С. Аракелян

*Научно-исследовательский и проектный институт химико-фотографической промышленности
125167 Москва, Ленинградский пр., 47*

Поступила в редакцию 28.09.93 г.

Исследованы вязкостные характеристики растворов оксиэтилцеллюзы и сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой, используемых в фототехнике в качестве обрабатывающих композиций. Установлены полуэмпирические зависимости вязкости растворов от температуры, концентрации и состава сополимера.

Вязкостные свойства растворов оксиэтилцеллюзы (ОЭЦ) и сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой (ММА-МАК), используемых в качестве обрабатывающих композиций в фототехнике, описаны в работах [1, 2]. В частности, показано, что при 25°C зависимость эффективной вязкости η обрабатывающих растворов на основе ОЭЦ, равно как и карбоксиметилцеллюзы (КМЦ), от MM и концентрации с полимера (в интервале от 5 до 10 мас. %) в полном согласии с литературными данными [3, 4] описывается соотношением

$$\eta = AM^\beta c^\alpha, \quad (1)$$

где A – константа. Найденные значения постоянных α и β оказались равными 5.0 и 3.5 соответственно. В исследованном температурном интервале 20 - 50°C энергия активации вязкого течения растворов ОЭЦ и КМЦ мало зависит от природы полимера, с и M и лежит в интервале 31 - 42 кДж/моль. Описанные закономерности привели авторов цитируемой работы к выводу, что введение различных остатков (оксиэтильных и карбоксиметильных) в жесткоцепные макромолекулы целлюлозы существенно не изменяет плотности упаковки макромолекул простых эфиров целлюлозы. Иной характер вязкостных свойств обнаружен для растворов на основе сополимера MMA-МАК в интервале $c = 2 - 7$ мас. % при различном содержании МАК (от 45 до 50%) [2]. Зависимость $\lg \eta$ от $\lg c$ в общем случае оказалась нелинейной. Для ряда исследованных растворов найдено, что эффективная энергия активации вязкого течения составляет 25 - 34 кДж/моль. В иных случаях энергия активации оказалась не постоянной: она возрастает с повышением концентрации растворов сополимера.

Из изложенного следует, что закономерности вязкого течения растворов на основе ОЭЦ и КМЦ изучены лишь при $c > 5\%$. Сведения о

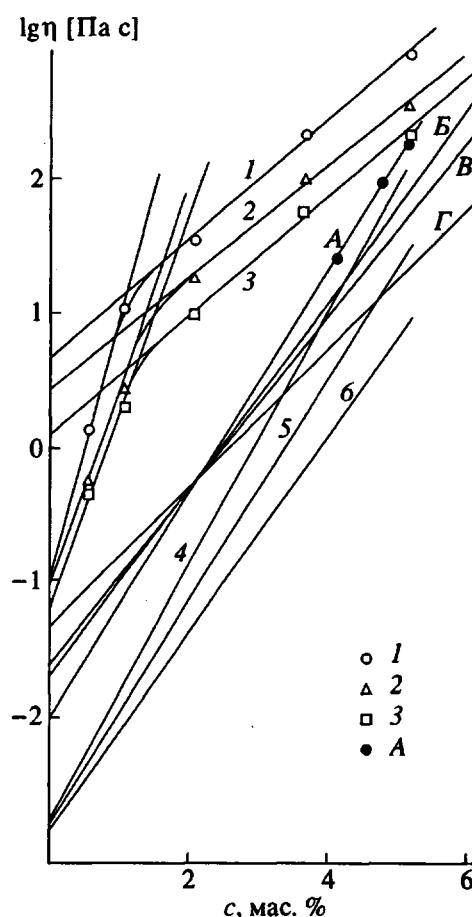


Рис. 1. Концентрационная зависимость вязкости на основе ОЭЦ (1 - 3) и сополимера MMA-МАК (4 - 6, A, Б, В, Г). Графики построены по данным, полученным при 20 (A, Б, В, Г), 25 (1, 4), 40 (2, 5) и 55°C (3, 6). Содержание МАК в сополимере 43.2 (A); 45.0 (Б); 46.0 (В) и 50.0 мас. % (Г). Экспериментальные точки 1 - 3 и A – результаты настоящей работы. Остальные данные заимствованы из работы [2]. На прямых 4 - 6 и Б - Г область исследованных концентраций $c > 2$ мас. %.

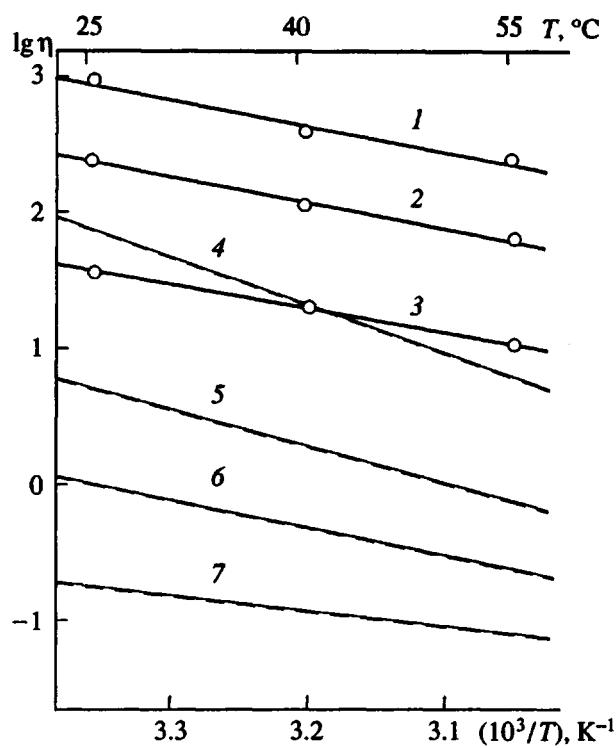


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости растворов на основе ОЭЦ (1 - 3) и сополимера ММА-МАК (4 - 7). Концентрация ВМС в исследованных растворах 5.0 (1); 3.5 (2); 2.0 (3); 4.9 (4); 3.5 (5); 2.8 (6) и 2.1 мас. % (7). Графики построены на основе того же массива экспериментальных результатов, что и прямые 1 - 6 на рис. 1.

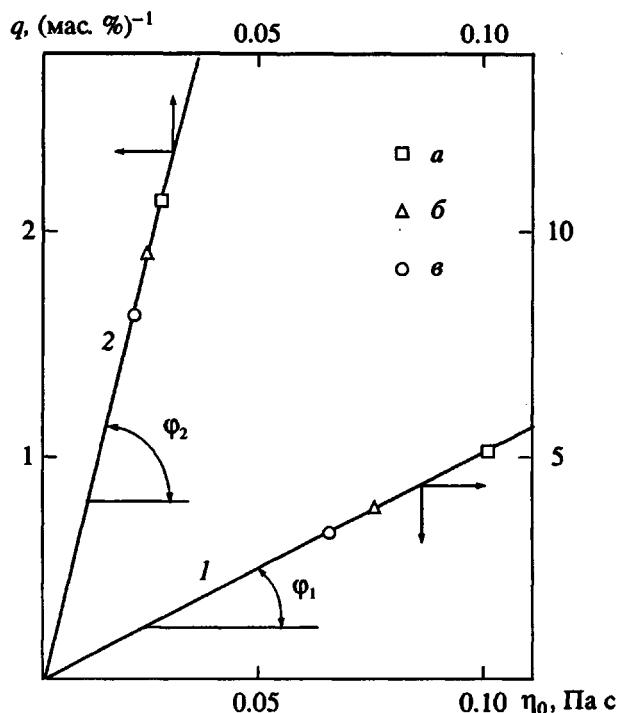


Рис. 3. Зависимость q от η_0 , установленная по данным, полученным при 25 (а), 40 (б) и 55°C (в). 1 – разбавленные растворы ОЭЦ ($0 \leq c \leq 1$ мас. %); $h_1 = \operatorname{tg} \varphi_1 = 47.5$; 2 – растворы сополимера ММА-МАК ($2 \leq c \leq 5$ мас. %); $h_2 = \operatorname{tg} \varphi_2 = 827$; q и η_0 – параметры концентрационной зависимости вязкости растворов исследованных ВМС, описываемой уравнением (2).

вязкостных свойствах менее концентрированных растворов в литературе не встречались. Растворы на основе сополимера ММА-МАК исследованы во всем диапазоне концентраций, представляющих практический интерес для диффузионных процессов фотографической обработки. Однако выявленные эмпирические закономерности не нашли достаточно полного математического описания.

В настоящей работе предпринята попытка на основе новых экспериментальных исследований,

а также анализа данных, содержащихся в работе [2], восполнить отмеченные пробелы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована зависимость эффективной вязкости ОЭЦ, содержащей 0.03 мол. % тиосульфата натрия, от концентрации полимера в области $c = 0.05 - 5.0$ мас. %. Вязкость определяли на капиллярном вискозиметре. Кроме того, на ротационном вискозиметре изучены реологические характеристики ряда растворов на основе сополи-

Таблица 1. Параметры концентрационной и температурной зависимости вязкости растворов на основе ОЭЦ и сополимера ММА-МАК

ВМС	Интервал c , мас. %	q , (мас. %) ⁻¹			$\eta_0 \times 10^4$, Па с			h , (мас. %) ⁻¹ /(Па с)	$B \times 10^4$, Па с	E , кДж/моль
		25°C	40°C	55°C	25°C	40°C	55°C			
ОЭЦ	0 - 1	4.87	3.76	3.60	1.0	0.727	0.625	47.5	5.5	13.0
	2 - 5	1.04	0.98	1.04	49.7	28.6	13.4	–	0.029	36.0
ММА-МАК [2]	2 - 5	2.14	1.86	1.63	0.026	0.023	0.02	827	3.1	5.19

Примечание. B – значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, E – энергия активации вязкого течения, h – параметр, зависящий от природы полимера.

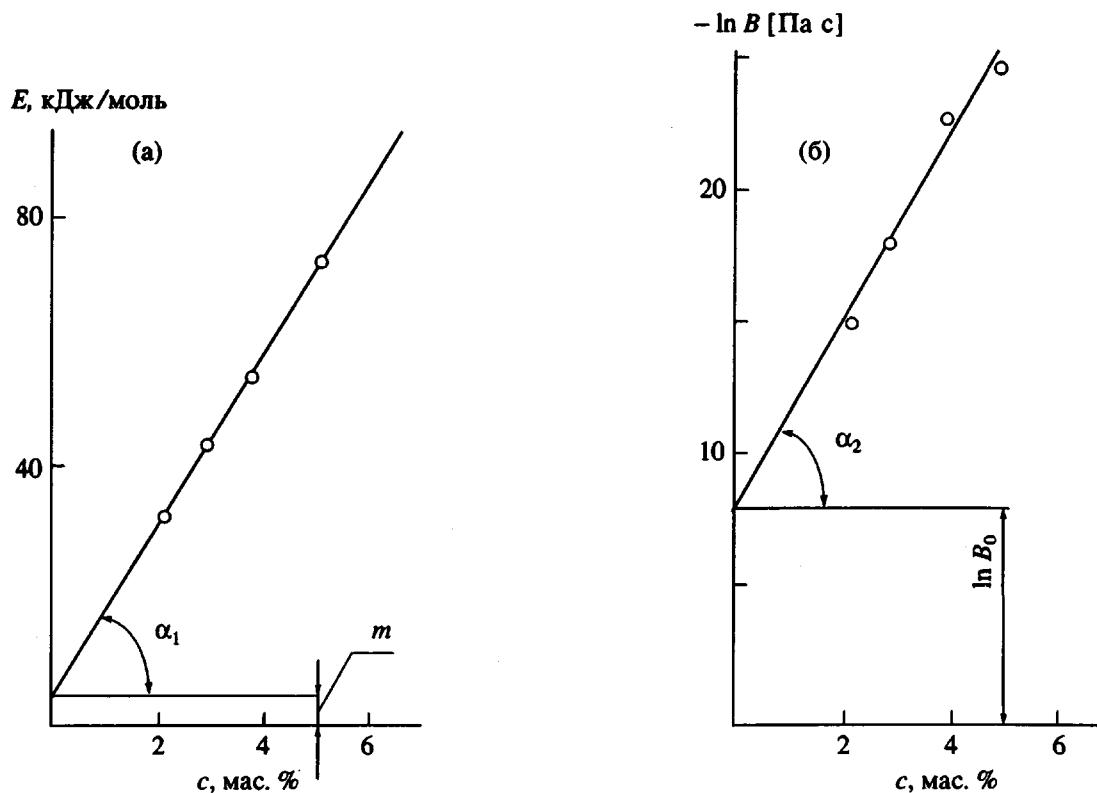


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметров уравнения Аррениуса $E(c)$ (а) и $B(c)$ (б). $p = \operatorname{tg} \alpha_1 = 14.8$; $k = \operatorname{tg} \alpha_2 = 3.33$; $m = 3.89$; $\ln B_0 = -7.94$.

мера MMA-МАК, содержащих 43.2% МАК. Относительная вязкость 1%-ного спиртового раствора сополимера составляет 5.26, а средняя ММ равна 1.54×10^5 . Состав использованных модельных растворов (в г на 100 г сополимера) таков (в скобках для сравнения приведен состав растворов, исследованных в работе [2]): NaOH – 1.0 (2.65); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 3.0 (1.2); Na_2SO_3 , безводный – 3.5 (3.6); гидрохинон – 5.0 (1.06); метол – 0 (1.8); метилфенидон – 0.6 (0); полиэтиленгликоль – 0 (0.3); KBr – 1.0 (0); KI – 0.1 (0); золь CdS – 0.18 (0); золь $\text{Cd}(\text{OH})_2$ – 0.11 (0). Кроме указанных веществ, композиция, использованная в работе [2], содержала 0.6 мл 2%-ного спиртового раствора 1-фенил-5-меркаптотетразола. Условия измерения вязкости в ротационном приборе соответствовали модели типа “цилиндр–цилиндр” с малым зазором между цилиндрами (подробнее методы измерения описаны в работе [5]). Характер зависимости вязкости раствора η от напряжения сдвига τ при 20°C иллюстрируется ниже примером одного из исследованных образцов (с концентрацией сополимера, равной 4.6%):

τ , Па	6.35	11.9	15.2	27.0
η , Па с	21.1	14.5	11.1	7.7

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационная и температурная зависимости эффективной вязкости ряда исследованных растворов ОЭЦ и сополимера MMA-МАК представлены на рис. 1 и 2 соответственно. В исследованном интервале концентраций и при фиксированной температуре зависимость вязкости от концентрации в общем виде можно описать формулой

$$\eta(c) = \eta_0 \exp qc, \quad (2)$$

где η_0 и q – эмпирические константы. Обращает на себя внимание различие характера концентра-

Таблица 2. Параметры температурной зависимости вязкости растворов на основе сополимера MMA-МАК

Источник исходных данных	Исследованный температурный интервал, °C	Концентрация сополимера, мас. %	B , Па с	E , кДж/моль
Настоящая работа	20 - 65	4.6	3.45×10^{-4}	29.3
Работа [2]	20 - 50	2.1	1.18×10^{-7}	31.8
		2.8	2.53×10^{-8}	43.5
		3.5	1.31×10^{-10}	54.4
		4.9	3.75×10^{-11}	71.2

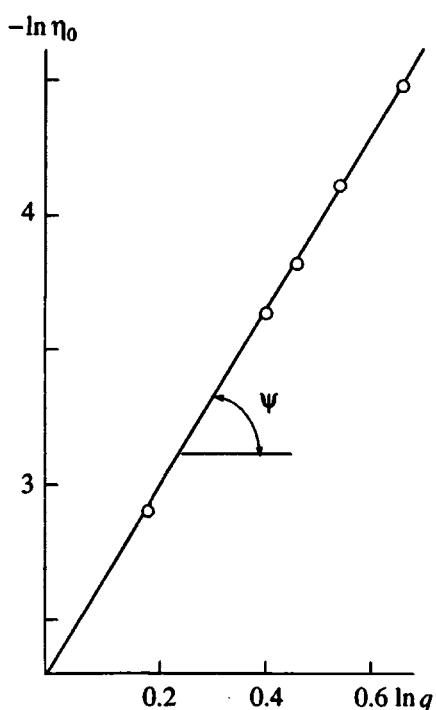


Рис. 5. Зависимость η_0 от q при 20°C (по данным концентрационной зависимости вязкости растворов сополимера MMA-МАК с переменным содержанием MAK). $a = \operatorname{tg} \psi = 3.0$.

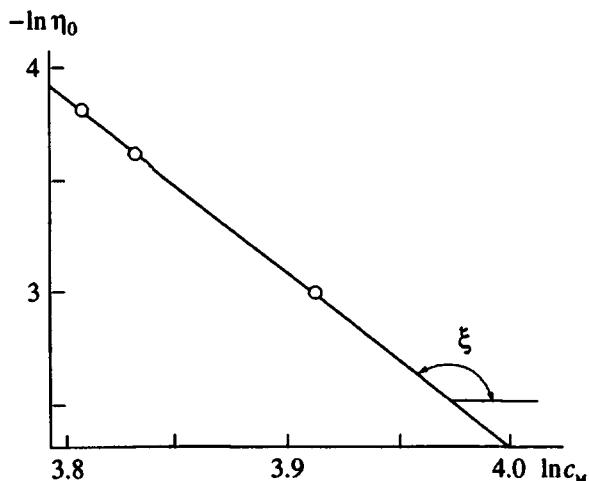


Рис. 6. Зависимость η_0 от содержания MAK в сополимере MMA-МАК. $r = \operatorname{tg} \xi = 7.85$; $c^*_{\text{MAK}} = 73.7$ мас. %.

ционной зависимости, описываемой уравнениями (1) и (2). Зависимость вязкости от температуры при заданной концентрации ВМС во всех рассматриваемых случаях удовлетворительно аппроксимируется уравнением Аррениуса, в частности при $c = 0$ $\eta(T) = \eta_0(T) = B \exp(E/RT)$.

Как следует из рис. 1, в случае ОЭЦ выделяются две линейные области $\eta(c)$: область разбавленных растворов ($0 \leq c \leq 1$ мас. %) и область с концентрацией ОЭЦ от 2 до 5 мас. %, между которыми располагается переходный участок. В табл. 1 приведены значения параметров, входящих в формулы для вязкости всех исследованных растворов. В соответствии с табл. 1 для растворов ОЭЦ с концентрацией от 2 до 5 мас. % параметр q не зависит от температуры и равен 1.0 ($\pm 3\%$). Это позволяет получить следующую общую формулу для концентрационной и температурной зависимостей вязкости:

$$\eta(c, T) = B \exp(qc + E/RT). \quad (3)$$

Из табл. 1 следует, что для разбавленных растворов ОЭЦ ($c \leq 1$ мас. %) и растворов сополимера MMA-МАК с температурой изменяются оба параметра $-\eta_0$ и q . При этом, как оказалось, между ними существует линейная зависимость (рис. 3), т.е.

$$q = h \eta_0, \quad (4)$$

где постоянная h зависит от природы исследуемой системы. Можно предположить, что функциональная зависимость (4) характерна не только для рассмотренных полимеров, но и растворов других ВМС подобного типа. При этом может оказаться, что h – обобщенный параметр реологических (вязкостных) свойств этих полимерных систем. О возможной эффективности применения этого параметра можно судить по степени различия между значениями h_1 и h_2 , характеризующими растворы ОЭЦ и сополимера MMA-МАК соответственно (рис. 3).

С учетом формулы (4) соотношение (2) можно привести к виду

$$\eta = \eta_0 \exp(h \eta_0 c). \quad (5)$$

После подстановки выражения для η_0 в соотношение (5) получаем конечную формулу, отображающую зависимость вязкости раствора полимера от его концентрации и температуры

$$\eta(c, T) = B \exp[b/T + hcB \exp(b/T)]. \quad (6)$$

Для исследованных интервалов концентраций (от 2 до 5 мас. %) и температур ($20 - 50^\circ\text{C}$) найдены значения параметров этого уравнения (табл. 1): $B = 3.1 \times 10^{-4}$ Па с; $b = E/R = 620$ К; $h = 827$ (мас. % Па с) $^{-1}$.

Полученные экспериментальные результаты могут быть также представлены в виде температурной зависимости вязкости при разных значениях концентрации раствора (рис. 2, табл. 2). В этом случае определяемые параметры B и E изменяются с концентрацией раствора. В соответ-

¹ По зависимости η_0 от температуры определена энергия активации вязкого течения раствора при нулевой концентрации ОЭЦ ($E = 13$ кДж/моль), которая близка к значению соответствующей величины для воды ($E = 15.5$ кДж/моль – см. табличные данные для диапазона $20 - 60^\circ\text{C}$ [6]).

ствии с рис. 4 концентрационные зависимости B и E аппроксимируются равенствами

$$B = B_0 \exp(p c), \quad (7)$$

$$E = kc + m. \quad (8)$$

Здесь B_0 , p , m и k – константы. После подстановки выражений (7) и (8) получаем конечную формулу

$$\eta(c, T) = B_0 \exp[pc + (kc + m)/RT]. \quad (9)$$

Для исследуемой системы определены следующие значения параметров уравнения (9): $B_0 = 3.56 \times 10^{-4}$ Па с; $p = 14.8$; (мас. %) $^{-1}$; $m = 3.89$; $k = 3.33$.

Итак, на основе одного и того же массива экспериментальных результатов получены две равнозначные формулы (6) и (9).

На рис. 1 наряду с рассмотренными приведены также графики зависимости вязкости от концентрации для растворов сополимера MMA–МАК с переменным содержанием МАК. Обращает на себя внимание, что независимо от состава исследованных растворов графики $\eta(c)$ пересекаются в одной точке с координатами $c = 1.93 \pm 0.03$ мас. % и $\eta = 0.5$ Па с (табл. 3). Видимо, для сополимеров при $c < 1.93$ мас. % изменение содержания МАК в исследованных пределах 43–50 мас. % не отражается на вязкости растворов.

Зависимость η_0 от q (рис. 5) выражается уравнением

$$\ln \eta_0 = -a \ln q \quad (10)$$

(a – константа). Подставив значение η_0 из формулы (10) в равенство (2), получим

$$\eta = \exp(qc - a \ln q). \quad (11)$$

Для установления связи между вязкостью раствора сополимера и содержанием в нем метакриловой кислоты c_m можно использовать параметры зависимости $\ln \eta_0$ от $\ln c_m$. Согласно данным табл. 3 (см. также рис. 6) зависимость $\eta_0(c_m)$ описывается соотношением

$$\eta_0 = (c_m / c_m^*)^r, \quad (12)$$

где r – константа, c_m^* – концентрация МАК в сополимере, соответствующая значению $\eta_0 = 1$. После подстановки выражения (12) в формулу (2) получим соотношение

$$\eta(c, c_m) = (c_m / c_m^*)^r \exp(qc), \quad (13)$$

Таблица 3. Параметры концентрационной зависимости вязкости растворов на основе сополимера MMA–МАК при 20°C

Источник исходных данных	c , мас. %	c_m , мас. %	q , (мас. %) $^{-1}$	$\eta_0 \times 10^2$, Па с	c_n , мас. %
Настоящая работа	4.0 - 5.0	43.2	1.96	1.13	1.93
Работа [2]	2.8 - 7.1	45.0	1.60	2.2	1.95
		46.0	1.51	2.6	1.96
		50.0	1.21	5.0	1.90

Примечание. c_n – концентрация сополимера, соответствующая значению $\eta = 0.5$ Па с (найдено экстраполяцией).

связывающее вязкость как с концентрацией сополимера, так и с содержанием в нем МАК.

Приведенные формулы для расчета вязкости справедливы тогда, когда солевой состав растворов постоянен. О возможном влиянии некоторых компонентов, входящих в состав обрабатывающих растворов, можно судить по следующему примеру. При прочих равных условиях (концентрация сополимера MMA–МАК 4.6 мас.%; содержание МАК 43.2 мас.%) относительная вязкость 5.26; температура 20°C) эффективная вязкость обрабатывающего раствора указанного выше состава, но с избытком ионов кадмия оказалась равной 100 Па с, т.е. приблизительно втрое выше, чем в отсутствие избытка этих ионов ($\eta = 35.4$ Па с).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Майборода В.Д. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1976. Т. 21. № 2. С. 122.
- Майборода В.Д., Черкасов В.А., Рябов В.П. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1980. Т. 25. № 4. С. 252.
- Ferry S.D., Grandine L.D., Uble D.C. // J. Colloid Sci. 1953. V. 8. P. 529.
- Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
- Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
- Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А. Л.: Химия, 1972.

Rheological Properties of the Solutions of Hydroxyethyl Cellulose and a Copolymer of Methyl Methacrylate with Methacrylic Acid

V. S. Arakelyan

*Research and Development Institute of the Photochemical Industry,
Leningradskii pr. 47, Moscow, 125167 Russia*

Abstract – The viscous characteristics of the solutions of hydroxyethyl cellulose and a copolymer of methyl methacrylate with methacrylic acid, which are used as processing solutions in photographic technology, are investigated. Semiempirical relations between the viscosity of the solutions and temperature, concentration, and composition of the copolymer are found.