

УДК 541(64+49).532.135

## РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС<sup>1</sup>

© 1995 г. О. В. Николаева, З. Ф. Зоолибоев, Т. В. Будтова, Ю. В. Бресткин, С. Я. Френкель

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Изучена динамика водных полуразбавленных растворов гидроксигильтцеллюлозы и поликарболовой кислоты и их смесей в области концентраций до 2% при сдвиговом и продольном течениях в широком диапазоне градиентов скорости. Оценено влияние комплексообразования на время деформационной релаксации макромолекулярных клубков, при продольном течении измеряемое методом ДЛП. Сравнение поведения полуразбавленных растворов исходных полимеров и их смесей в сдвиговом гидродинамическом поле показывает, что образование интерполимерного комплекса снижает устойчивость флуктуационной сетки межцепочных контактов к воздействию деформаций.

Исследования образования интерполимерных комплексов (ИПК) в полимерных растворах представляют интерес не только в научном плане (как способ моделирования некоторых биологических процессов), но и в чисто прикладном (для получения селективных мембран, стабилизаторов и т.д.) [1]. В настоящее время детально изучается комплексообразование в растворах смесей линейных полимеров, таких как противоположно заряженные полиэлектролиты, или системах, в которых один компонент заряжен, а другой нейтрален [2 - 4].

В работе [4] были исследованы водные растворы смесей гидроксигильтцеллюлозы (ГОЭЦ) и поликарболовой кислоты (ПАК). Первый из перечисленных компонентов – нейтральный полужесткий полимер; второй – гибкий полиэлектролит. Образование ИПК в указанной смеси доказано методами скоростной седиментации и капиллярной вискозиметрии. Вискозиметрическим методом зарегистрировано положительное отклонение относительной вязкости растворов смесей от аддитивных значений.

Цель настоящей работы – исследование влияния ИПК в системе ГОЭЦ–ПАК–вода на динамику растворов при сдвиговом и продольном течениях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы ПАК с  $M = 2.54 \times 10^6$  и ГОЭЦ с  $M = 2.18 \times 10^5$  ( $[\eta] = 3.2$  в воде при  $25^\circ\text{C}$ , степень замещения 1.25). Растворы смесей готовили смешением по весу растворов ГОЭЦ и ПАК равной концентрации в соотноше-

нии от 1 : 1 для опытов в сдвиговом гидродинамическом поле и различных соотношениях для опытов в продольном гидродинамическом поле. Смеси стабильны во времени: выпадения осадка не наблюдали.

Сдвиговое течение растворов исследовали в вискозиметре Уббелоде (ГОСТ 18249-72, время истечения растворителя  $\sim 100$  с) при  $25^\circ\text{C}$ . Реологическое поведение полуразбавленных растворов изучали в ротационном вискозиметре малых вязкостей (ВМВ-2М производства ИНХС РАН) с зазором между цилиндрами 0.47 мм и реовискозиметре (Реотест-2) при соотношении диаметров коаксиальных цилиндров 1.24.

Продольное поле генерировали методом, впервые предложенным Келлером [5], в зазоре между соосными капиллярами. Использованная в данном исследовании установка описана в работе [6]. Определяли критический градиент скорости течения  $g = g_{cr}$ , при котором область раствора, непосредственно примыкающая к оси капилляров, становится сильно двулучепреломляющей. По величине  $g_{cr}$  оценивали времена деформационной релаксации ИПК.

Значения критических градиентов скорости и эффективных времен релаксации для растворов разного состава (исходные концентрации водных растворов ГОЭЦ и ПАК равны  $1.1 \times 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>)

Соотношение ПАК : ГОЭЦ в смеси	$g_{cr}, \text{с}^{-1}$	$\tau \times 10^{-4}, \text{с}$	$\tau_{\phi} \times 10^{-4}, \text{с}$
0 : 1.00	3300	1.5	–
0.35 : 0.65	1600	–	3.1
0.50 : 0.50	1500	–	3.3
0.80 : 0.20	1900	–	2.7

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант NTA000).

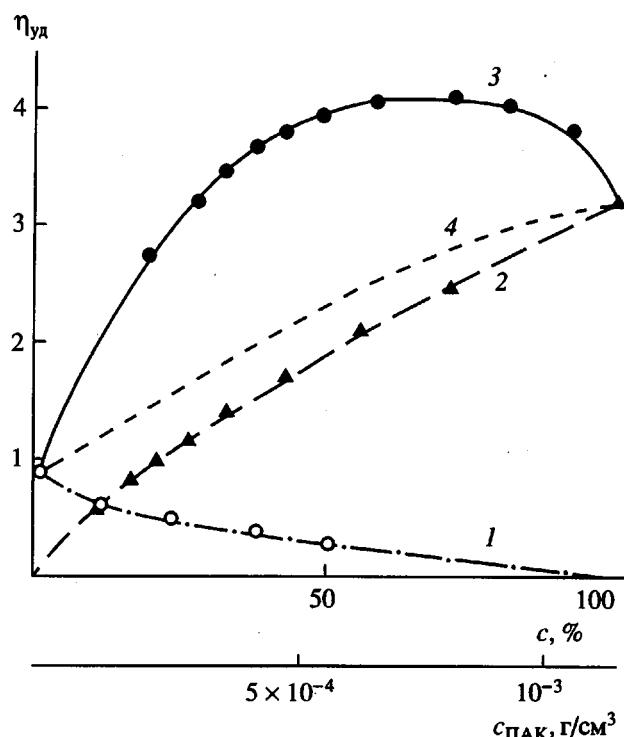


Рис. 1. Зависимость от состава  $\eta_{ud}$  водных растворов ГОЭЦ (1), ПАК (2), смеси водных растворов ГОЭЦ-ПАК при равных исходных концентрациях компонентов (3), 4 – аддитивная зависимость  $\eta_{ud}$  от состава.

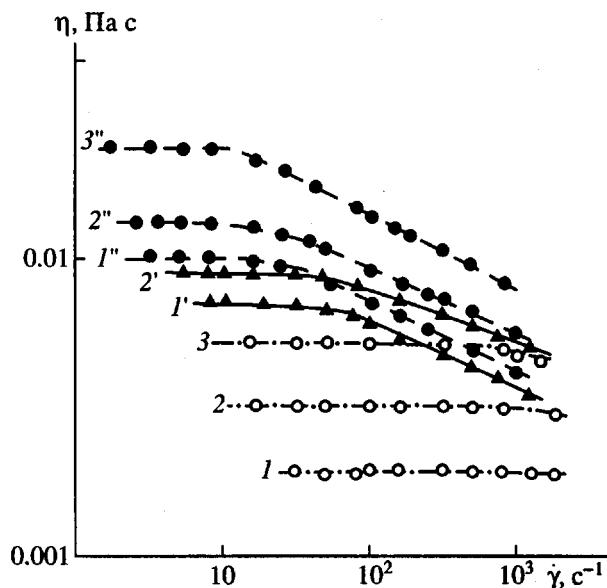


Рис. 2. Зависимость вязкости  $\eta$  водных растворов ГОЭЦ (1 - 3), ПАК (1' - 2') и смеси водных растворов в соотношении 1 : 1 (1'' - 3'') от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  при концентрации растворов  $c \leq 3 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$ . Концентрации растворов ГОЭЦ  $10^{-3}$  (1),  $2 \times 10^{-3}$  (2),  $3 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$  (3); ПАК  $10^{-3}$  (1'),  $3 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$  (2'); смеси ГОЭЦ-ПАК (1 : 1)  $10^{-3}$  (1''),  $2 \times 10^{-3}$  (2''),  $3 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$  (3'').

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты вискозиметрических исследований растворов смесей с концентрацией  $1.1 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$  представлены на рис. 1 в виде зависимости удельной вязкости  $\eta_{ud}$  от состава смеси (кривая 3). На этом же рисунке приведены зависимости  $\eta_{ud}$  от концентрации  $c$  для водных растворов ГОЭЦ и ПАК (кривые 1 и 2 соответственно). Штриховая кривая 4 – зависимость аддитивного значения  $\eta_{ud}$  смеси от состава. Видно, что имеют место сильные положительные отклонения удельных вязкостей, полученных экспериментально, от соответствующих аддитивных величин. Максимальное различие наблюдается при равном осново-мольном содержании полимерных компонентов (что в данной системе совпадает с равным весовым содержанием). Эти результаты согласуются с аналогичными данными для той же системы, полученными в работе [4] для полимеров вдвое меньшей ММ. Таким образом, в изученном диапазоне ММ не влияет на образование ИПК.

Дополнительную информацию о структурообразовании в системе ГОЭЦ-ПАК-вода дают исследования градиентных зависимостей вязкости  $\eta$  при сдвиговом течении. На рис. 2 и 3 приведены соответствующие зависимости для смеси ПАК-ГОЭЦ (1 : 1 по массе). Для растворов при  $c \leq 3 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$  как индивидуальных компонентов, так и их смесей в диапазоне скоростей сдвига  $\dot{\gamma}$  от 1 до  $10^3 \text{ с}^{-1}$  наблюдается область ньютонаического течения (рис. 2). Для растворов ГОЭЦ эта область значительно шире, чем для растворов ПАК и смеси ПАК с ГОЭЦ. Для ПАК и смеси ПАК с ГОЭЦ в указанной области концентраций участок кривой течения, соответствующий неньютоновскому течению, обнаруживается в широком диапазоне градиентов, причем структурная составляющая кривой течения для смеси компонентов появляется при меньших значениях скорости сдвига. Во всем указанном интервале скоростей сдвига  $\eta_{\text{смеси}}$  выше, чем  $\eta_{\text{гоэц}}$  и  $\eta_{\text{пак}}$ . Это согласуется с данными, полученными при использовании капиллярного вискозиметра.

С увеличением концентрации растворов возникает область неньютоновского течения (рис. 3): с ростом  $\dot{\gamma}$  от 10 до  $10^3$  вязкость растворов снижается, причем для смесей полимеров более интенсивно, чем для растворов ГОЭЦ. В результате при высоких скоростях деформации  $\eta_{\text{смеси}}$  оказывается ниже  $\eta_{\text{гоэц}}$ . Существование структурной составляющей кривой течения в полуразбавленных и концентрированных растворах полимеров обычно связывают с разрушением флюктуационной сетки межцепных контактов и зацеплений [7]. Поэтому полученные данные показывают, что устойчивость сетки межцепных контактов к воздействию сдвигового поля в растворах изученной

смеси полимеров существенно ниже, чем в растворах индивидуальных компонентов.

Как уже было отмечено, эксперименты по продольному течению позволили определить критический градиент скорости  $g = g_{cr}$ , соответствующий началу интенсивного разворачивания макромолекул. В рамках гантельной модели  $g_{cr}$  связано с временем релаксации  $\tau$  цепи как целого соотношением [8]

$$\tau = 0.5/g_{cr}$$

Результаты определения  $g_{cr}$  для растворов смесей полимеров равной суммарной концентрации, но с разным содержанием ГОЭЦ и ПАК, приведены в таблице. Здесь же даны рассчитанные значения времен релаксации. Используемый в данной работе метод ДЛП чувствителен к эффектам, связанным с макромолекулами ГОЭЦ, поскольку из двух полимерных компонентов раствора только сегменты цепей ГОЭЦ обладают оптической анизотропией. Определяемая таким образом величина  $\tau$  является эффективным временем релаксации. В него вносят вклад макромолекулы ГОЭЦ как вошедшие в комплекс, так и "непрореагировавшие".

Из таблицы видно, что величина эффективных времен релаксации  $\tau_{\text{эфф}}$  для растворов смесей существенно выше, чем время релаксации  $\tau$  для раствора ГОЭЦ. При этом обращает на себя внимание немонотонность зависимости  $\tau_{\text{эфф}}$  от состава смеси:  $\tau_{\text{эфф}}$  максимальна при том же составе смеси, при котором имеет место наиболее сильное отклонение  $\eta_{\text{уд}}$  от величины, рассчитанной по аддитивной схеме. Этот экспериментальный факт является дополнительным подтверждением образования ИПК в рассматриваемой системе.

Время релаксации ИПК, как и отдельной макромолекулы, можно определить как отношение коэффициента трения к модулю упругости [7]. Коэффициент трения ИПК может быть оценен из экспериментов, в которых исследуются диффузия или седиментация макромолекулярных образований. Сочетание данных по диффузии (или седиментации) с экспериментами, позволяющими определить время релаксации ИПК, может дать

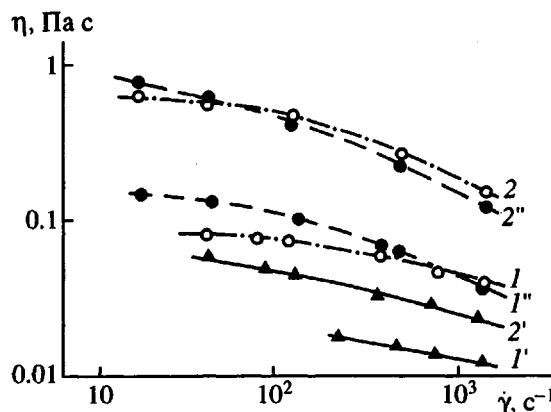


Рис. 3. Зависимости вязкости  $\eta$  водных растворов ГОЭЦ (1, 2), ПАК (1', 2') и смеси водных растворов ГОЭЦ и ПАК в соотношении 1 : 1 (1'', 2'') от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  для полуразбавленных растворов. Концентрации растворов ГОЭЦ  $10^{-2}$  (1),  $2 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> (2); ПАК  $10^{-2}$  (1'),  $2 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> (2'); смеси ГОЭЦ-ПАК ( $1 : 1$ )  $10^{-2}$  (1''),  $2 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> (2'').

сведения об упругости комплекса и, следовательно, о его структуре.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
2. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
3. Iliopoulos I., Auderbert R. // Eur. Polym. J. 1988. V. 24. № 2. Р. 171.
4. Будтова Т.В., Бельникович Н.Г., Беляев В.М., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 520.
5. Frank F.C., Keller A., Mackley M.R. // Polymer. 1971. V. 12. № 6. Р. 467.
6. Холмуминов А.А., Бресткин Ю.В., Агранова С.А., Баранов В.Г., Френкель С.Я., Резлер Р.Я. // Приборы и техника эксперимента. 1988. № 2. С. 176.
7. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. // Реология полимеров. М.: Химия, 1977. С. 222.
8. Peterlin A. // Pure Appl. Chem. 1966. V. 12. № 4. Р. 563.

## Rheological Behavior of Polymer Solutions, Forming Interpolymer Complexes

O. V. Nikolaeva, Z. F. Zoolshoev, T. V. Budtova, Yu. V. Brestkin, S. Ya. Frenkel'

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Abstract** – The dynamics of aqueous semidilute solutions (concentrations up to 2%) of hydroxyethylcellulose, poly(acrylic acid) and their mixtures was studied in shear and longitudinal flows in a wide range of rate gradients. The effect of complex formation on the time of deformation relaxation of macromolecular coils in longitudinal flow was studied using birefringence measurements. The behavior of semidilute solutions of the polymers and their mixtures in hydrodynamic shear field was compared. It was shown, that the formation of interpolymer complex decreases the stability of the fluctuation network of intermolecular contacts to the effect of deformation.