

УДК 541.64:532(135+77)

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ¹

© 2008 г. В. Е. Древаль*, Г. Б. Васильев*, Е. А. Литманович**, В. Г. Куличихин*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 22.10.2007 г.
Принята в печать 28.01.2008 г.

Исследованы реологические свойства водных растворов поликарболовой кислоты, полидиаллилдиметилдиаммоний хлорида и их смесей при 25°C. Концентрированные растворы смесей содержали 18 мас. % обоих полимеров, взятых в разном соотношении. В качестве критериального параметра при выборе состава было использовано отношение катионогенных и анионогенных групп ϕ , которое изменяли от 0 до 0.4. Увеличение ϕ , отражая более интенсивное образование полиэлектролитных комплексов в растворе, сопровождается значительным возрастанием низкочастотных модуля потерь и особенно модуля упругости, а также увеличением вязкости во всей исследованной области скоростей сдвига. Такое поведение объясняется наличием дополнительной пространственной структуры, узлы которой образованы взаимодействующими комплементарными заряженными группами. В общем случае можно говорить о формировании в растворах поликарболовой кислоты и полидиаллилдиметилдиаммоний хлорида полиэлектролитных комплексов. Превышение значений реологических характеристик "смесевых" растворов над соответствующими свойствами растворов поликарболовой кислоты является степенной функцией параметра ϕ . Существующая в растворах дополнительная пространственная сетка из полиэлектролитных комплексов подвержена разрушению при меньших напряжениях сдвига, чем сетка межмолекулярных зацеплений. Ориентационные эффекты при больших напряжениях сдвига, по-видимому, могут приводить к фазовому распаду системы из-за изменения гидрофильно-гидрофобного баланса между комплексами поликарболовой кислоты с полидиаллилдиметилдиаммоний хлоридом и водой.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что полианионы и поликатионы в водных разбавленных растворах могут образовывать полиэлектролитные комплексы (ПЭК), которые представляют собой продукт реакции ионного обмена между ионогенными группами макромолекул. Они обладают устойчивостью из-за кооперативного характера взаимодействия противоположно заряженных макромолекул, приводящего к образованию в системе микроблочной структуры [1, 2]. Физико-химические, механические и другие свойства ПЭК существенно отличаются от свойств составляющих их компонентов.

Обладая рядом ценных и порой уникальных свойств, эти полимерные материалы находят широкое практическое применение, например, их используют для создания ионобменных материалов и мембранных в медицине, для укрепления поверхности почвы с целью предотвращения ветровой эрозии, для получения сорбентов и т.д.

Кроме того, ПЭК могут служить моделями различных биологических систем. В живой природе реакции между комплементарными макромолекулами и продукты таких реакций играют исключительно важную роль. В связи с этим исследование взаимоотношений между синтетическими заряженными макромолекулами, приводящих к формированию ПЭК, представляется весьма важным. Знание фундаментальных закономерностей подобных реакций делает принципиально воз-

¹ Статья посвящена 50-летию кафедры высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета, основанной Анной Александровной Тагер.

E-mail: ved@ips.ac.ru (Древаль Вадим Евгеньевич).

можным управление процессами комплексообразования между макромолекулами в живых организмах и направленного воздействия на их функционирование с помощью полимерных реагентов.

Получение водорастворимых ПЭК возможно при нестехиометрическом соотношении взятых полианионов и поликатионов. Обычно исследование реологических свойств водных растворов ПЭК проводят в области низких концентраций, когда размер молекул полиэлектролитов существенно зависит от концентрации, pH среды и присутствия низкомолекулярных электролитов. Между тем, изменение концентрации раствора может в сильной степени повлиять на реакции, протекающие в растворах полиэлектролитов. Так, в работе [3] показано, что для комплексов полиэлектролитов с противоположно заряженными мицеллообразующими ПАВ переход в область умеренно концентрированных растворов приводит к образованию трехмерной сетки, узлами которой служат мицеллы ПАВ, электростатически связанные с макромолекулами. Настоящая работа посвящена изучению реологических свойств концентрированных растворов бинарных смесей полианионов и поликатионов, взятых в нестехиометрическом соотношении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полианионом служила полиакриловая кислота (ПАК) с $M_w = 1.4 \times 10^5$, а поликатионом – полидиаллидиметиламмоний хлорид (ПДАХ) с $M_w = 4.6 \times 10^5$. ПАК была получена в Государственном унитарном предприятии “Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. академика В.А. Каргина” (г. Дзержинск, Россия). ПДАХ марки Agefloc WT35VHV является продуктом “CPS Chemical Company Inc.” (США). Использовали коммерческие водные растворы обоих полимеров с концентрацией 34% в первом и 35% во втором случае. Растворы ПАК и ПДАХ разных концентраций готовили из исходных методом последовательного разбавления. Растворы смесей полимеров получали смешением соответствующих количеств исходных растворов. Были исследованы растворы разной концентрации обоих полимеров, а также растворы смесей ПАК и ПДАХ с постоянным суммарным содержанием обоих полимеров, равным 18 мас. %,

но различным соотношением полианионов и поликатионов, которое оценивали как

$$\phi = [N^+]/[COO^-],$$

где $[N^+]$ и $[COO^-]$ – количество молей звеньев поликатионов и полианионов на литр раствора соответственно. Исследовали растворы с $\phi = 0–0.4$.

Вязкость низкоконцентрированных (или разбавленных) растворов в области ньютоновского течения измеряли при помощи вискозиметра Уббелоде. Для определения вязкости концентрированных растворов использовали реометр “RheoStress-600” (“Haake”, Германия) с рабочим узлом типа конус–плоскость с диаметром 35 мм и углом при вершине конуса 1°. На этом же приборе измеряли частотные зависимости компонент комплексного динамического модуля при малом амплитудном деформировании. В отдельных случаях для определения наибольшей ньютоновской вязкости применяли ротационный вискозиметр “Rheotest-2” (Германия) с рабочим узлом цилиндр в цилиндре, работающим в режиме постоянных скоростей сдвига. Все реологические измерения проводили при 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана зависимость наибольшей ньютоновской вязкости η_0 от концентрации для растворов ПАК и ПДАХ. В соответствии с теоретическими и экспериментальными данными [4, 5] зависимость $\lg \eta_0 - \lg c$ для растворов обоих полимеров может быть разбита на два участка. На участке I в области малых концентраций полимера тангенс угла наклона ≈ 1 . На участке II в области относительно больших концентраций полимера тангенс угла наклона составляет 4–5. Первый участок связывают с течением неперекрывающихся молекулярных клубков, а второй – с течением полимерного раствора, содержащего сетку узлов лабильных зацеплений.

Переход от одного механизма течения к другому с повышением концентрации полимера происходит при критической концентрации c_{cr} , определяемой точкой пересечения продолжения двух прямых, как показано на рис. 1. В отличие от растворов неионогенных полимеров для исследованных растворов полиэлектролитов наблюдается протяженная криволинейная область при перехо-

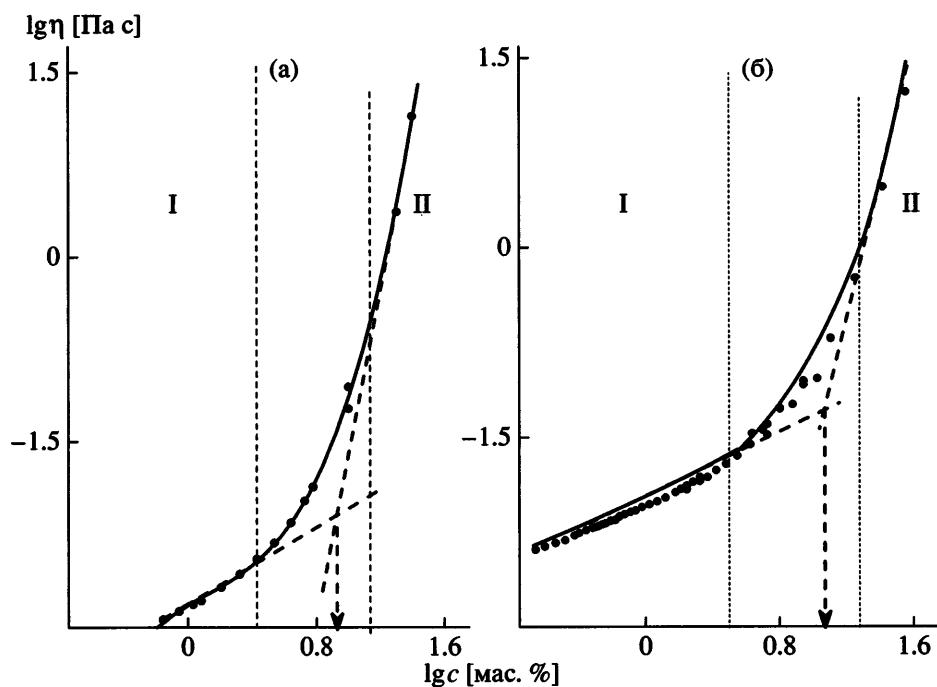


Рис. 1. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации растворов ПАК (а) и ПДАХ (б).
Пояснения в тексте.

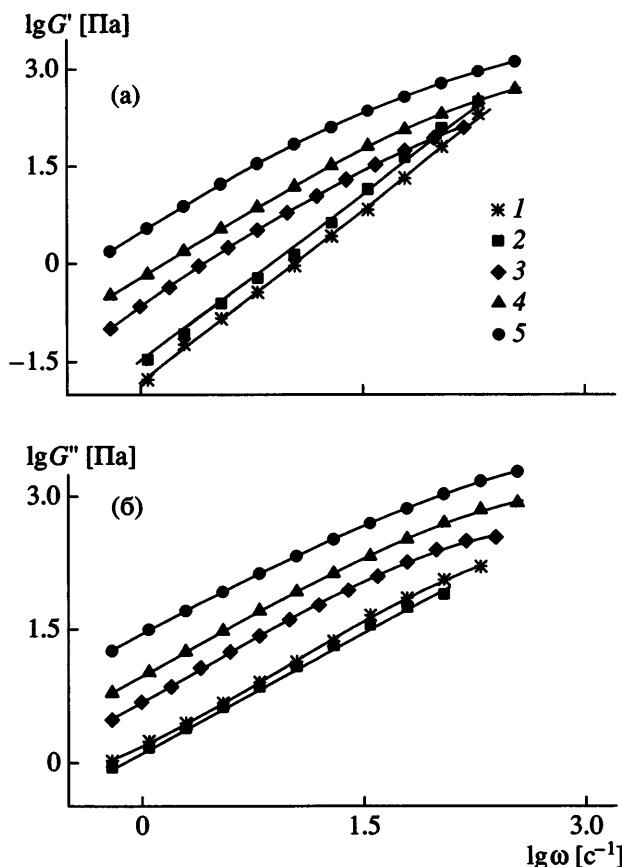


Рис. 2. Частотные зависимости модулей упругости G' (а) и потерь G'' (б) растворов ПАК (1), ПДАХ (2) и ПЭК с $\phi = 0.1$ (3), 0.2 (4) и 0.4 (5).

де от участка I к участку II. Такая картина обусловлена разбуханием полимерного клубка в области низких концентраций вследствие электростатического отталкивания одноименно заряженных групп, расположенных вдоль цепи. В переходной зоне с ростом концентрации происходит постепенное сжатие макромолекулярных клубков из-за их контакта и преодолении при этом сил электростатического отталкивания, после чего в системе начинает формироваться сетка зацеплений, образованная взаимодействующими макромолекулами [6, 7]. Из рис. 1 следует, что критические концентрации для использованных образцов ПАК и ПДАХ составляют 8 и 12% соответственно.

Исходя из этого для дальнейших исследований были приготовлены растворы, в которых суммарное содержание полимеров (ПАК + ПДАХ) составляло 18%. В данном случае следовало ожидать образования в растворе микроблочной структуры, обусловленной электростатическим взаимодействием противоположно заряженных групп обоих полиэлектролитов, вовлеченных в сетку зацеплений.

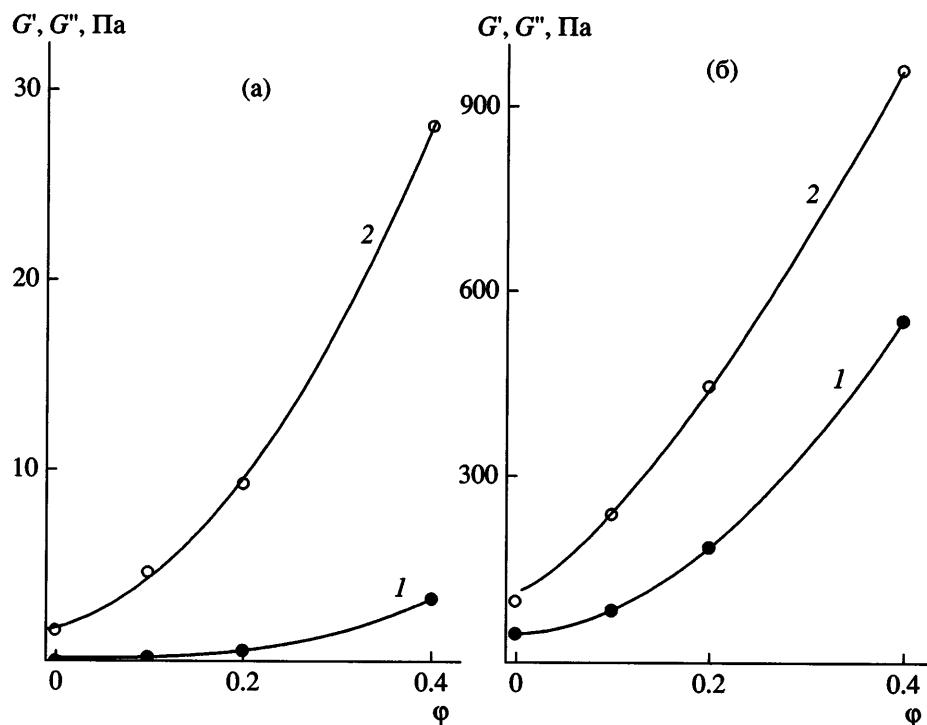


Рис. 3. Зависимость модулей упругости (1) и потерь (2) от величины ϕ при частоте 1 (а) и 100 s^{-1} (б).

На рис. 2 приведены частотные зависимости модулей упругости G' и потерь G'' для растворов исходных полиэлектролитов и их смесей. Для всех растворов величина модулей значительно возрастает с увеличением частоты деформирования, при этом $G' < G''$, что характерно для текучего состояния полимерных систем [4]. Значения динамических модулей для растворов обоих полимеров близки. По-видимому, это связано с невысоким различием в степенях полимеризации ПАК (1900) и ПДАХ (2900). Переход от растворов индивидуальных полимеров к растворам их смесей сопровождается значительным увеличением G' и G'' . В области частот ниже 10 s^{-1} частотные зависимости модулей линейны. При этом для всех систем модуль потерь $G'' \sim \omega$, что свойственно для текучего состояния полимерных систем [4]. Модуль упругости растворов исходных компонентов $G' \sim \omega^2$. Однако переход к растворам ПЭК приводит к ослаблению данной зависимости и снижению показателя степени до ~ 1.4 . Такое поведение типично для структурированных полимерных систем, в частности, содержащих активный наполнитель, частицы которого образуют дополнительную пространственную сетку [8]. Ослабле-

ние зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ с увеличением частоты деформирования свидетельствует о приближении исследуемых систем к высокоэластическому состоянию.

Рисунок 3 демонстрирует зависимость динамических модулей от параметра ϕ . Повышение ϕ приводит к значительному росту обоих модулей, причем этот эффект проявляется в разной степени для G' и G'' и сильно зависит от частоты. Более существенен он в области низких частот деформирования для G' . Так, при $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ изменение ϕ от 0 (раствор ПАК) до 0.4 приводит к росту G' в ~ 80 раз. Модуль потерь при тех же условиях повышается только в ~ 20 раз. Приближение к высокоэластическому состоянию с ростом частоты деформирования снижает влияние ϕ на величины модулей. В данном случае при $\omega = 100 \text{ s}^{-1}$ с увеличением ϕ от 0 до 0.4 оба модуля G' и G'' возрастают в ~ 10 раз. Таким образом, образование ПЭК в растворах оказывает более сильное влияние на упругие, чем диссипативные свойства системы, причем особенно в области вязкотекучего состояния при низких частотах деформирования.

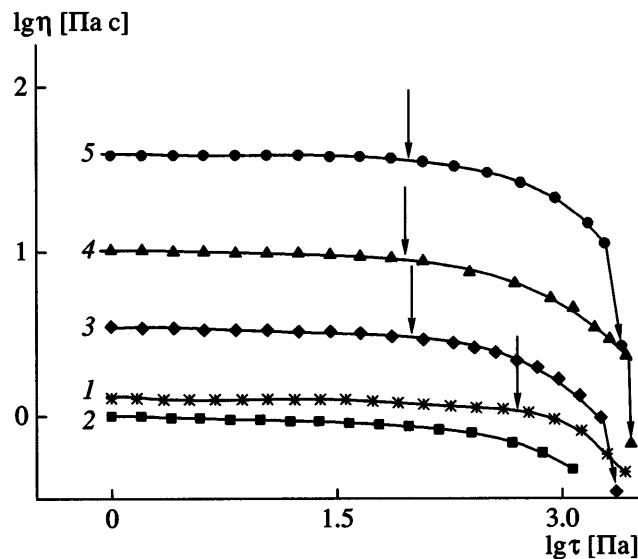


Рис. 4. Зависимость вязкости от напряжения сдвига растворов ПАК (1), ПДАХ (2) и ПЭК с $\phi = 0.1$ (3), 0.2 (4) и 0.4 (5).

Зависимость вязкости растворов ПАК, ПДАХ и ПЭК с разными значениями ϕ от напряжения сдвига τ представлена на рис. 4. Вязкости растворов ПАК и ПДАХ близки между собой. При этом измеренная вязкость раствора ПАК практически совпадает с вязкостью раствора ПАК с той же ММ и концентрацией, полученной в работе [9]. Вязкость растворов смесей ПАК и ПДАХ значительно выше, чем вязкость чистых компонентов. В общем случае при малых значениях τ все исследованные системы ведут себя подобно ньютоновским жидкостям, обладая постоянной вязкостью η_0 . Однако при достижении некоторых критических величин τ_{cr} (на рисунке обозначены стрелками) исследованные растворы переходят в режим аномально вязкого течения, т.е. их вязкость уменьшается с ростом τ . Особенность растворов ПЭК состоит в том, что его вязкость резко уменьшается в области $\tau > 10^3$ Па.

Зависимость η_0 , а также вязкости при $\tau = 10^3$ Па (т.е. в области аномально вязкого течения) от величины ϕ приведена на рис. 5. В области ньютоновского течения при переходе от ПАК к раствору с $\phi = 0.4$ вязкость увеличивается в ~ 30 раз, а при неニュтоновском течении – лишь в ~ 10 раз. Примечательно, что зависимость вязкости от ϕ имеет тот же вид, что и аналогичные зависимости

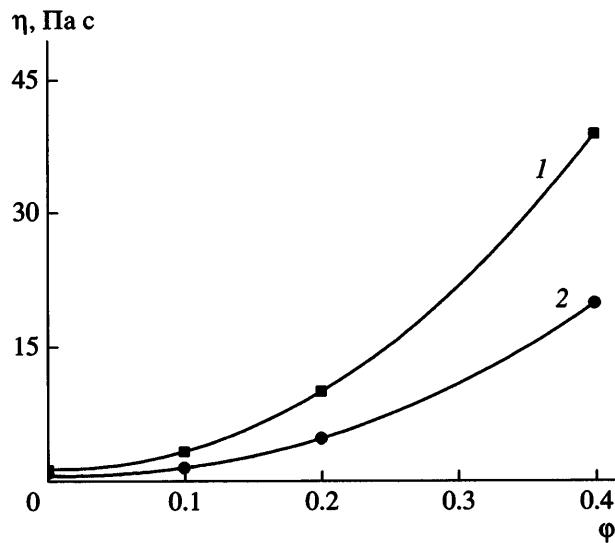
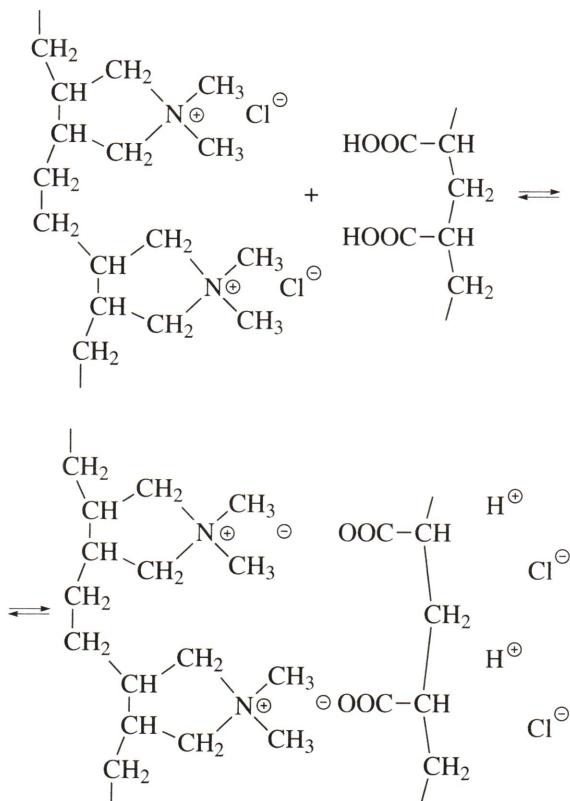


Рис. 5. Зависимость вязкости растворов ПЭК от величины ϕ при напряжении сдвига 10 (1) и 1000 Па (2).

динамических модулей, представленные на рис. 3. Все они с высокой точностью могут быть описаны степенным уравнением вида $y = a + b\phi^n$, где y – величины G' , G'' , η_0 или η растворов ПЭК, a – значение этих параметров для раствора ПАК, b и n – некоторые константы. Сказанное подтверждается ходом расчетных кривых, проведенных через экспериментальные точки на рис. 3 и 5.

Величина показателя степени n для G' и G'' при частоте деформирования 1 c^{-1} составляет 3.0 и 2.0 соответственно. При увеличении частоты до 100 c^{-1} значения n уменьшаются до 1.9 и 1.4. Это подтверждает тот факт, что упругие характеристики системы в текущем состоянии более чувствительны к образованию комплексов в растворах полиэлектролитов, чем показатели диссипативных свойств. Для η_0 и η параметр n равен 2.1 и 2.2 соответственно, т.е. оказывается близким к величине n для G'' в области низких частот.

Параметр ϕ отражает количество возможных прочных межмолекулярных узлов, образующихся вследствие электростатического взаимодействия ионогенных групп полианионов и поликарионов с образованием микроблоков ПЭК:



Изменение вязкости концентрированных растворов неионогенных полимеров с концентрацией зависит от плотности сетки зацеплений, которая возрастает пропорционально содержанию полимера в системе [4, 5]. Поэтому известная зависимость вязкости раствора от концентрации полимера в степени 4–5 отражает зависимость вязкости от плотности сетки зацеплений в системе. Исходя из полученных реологических данных и вида их зависимости от Φ , можно предположить, что поведение растворов исследованных смесей ПАК и ПДАХ определяется наличием в них не только сетки зацеплений макромолекул, но и сетки, состоящей из блоков ПЭК, что приводит к дополнительному росту вязкости и вязкоупругих свойств системы. По-видимому, эквивалентные узлы сетки из микроблоков менее прочны, чем узлы сетки зацеплений. Об этом свидетельствует тот факт, что начало проявления аномалии вязкости при течении растворов ПЭК происходит при более низких напряжениях сдвига, чем для растворов ПАК и ПДАХ.

Из рис. 4 следует, что вязкость растворов с $\varphi = 0.2$ и 0.4 резко падает в области напряжений сдвига выше 10^3 Па. Данное явление иногда называют “срыв” и обычно связывают с переходом по-

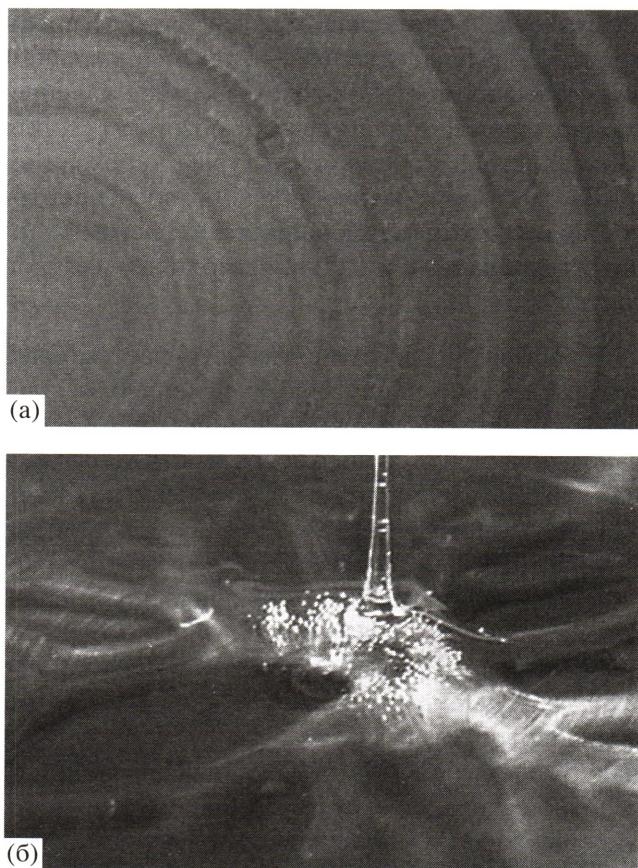


Рис. 6. Фотографии раствора ПЭК с $\phi = 0.4$ на плоской поверхности рабочего узла после прекращения его деформирования в течение 750 с при напряжении сдвига 600 (а) и 30 Па (б).

лимера в вынужденное высокоэластическое состояние и потерей вследствие этого адгезионного контакта между испытуемым материалом и поверхностью измерительного узла [10]. Исследования последних лет показали, что описанное явление носит более сложный характер, особенно в случае гетерофазных систем [11]. Так, в наполненных полимерных расплавах и расплавах смесей полимеров вследствие разделения несовместимых полимеров или полимера и наполнителя наблюдается образование сложной структуры, представляющей собой серию концентрических колец, состоящих из отдельных компонентов системы.

На рис. 6а приведена фотография поверхности плоскости раскрытия рабочего узла после быстрого прекращения деформирования раствора с $\phi = 0.4$ при $\tau = 600$ Па. Видно формирование структуры, состоящей из концентрических колец. Образовавшиеся кольца были непрозрачными.

Помутнение полимерных смесей или растворов при их распаде на отдельные фазы под влиянием механических полей – давно известное явление, рассмотренное, в частности, в обзоре [12]. Для формирования такой структуры необходимо, чтобы деформирование продолжалось некоторое время, которое уменьшается с ростом τ , достигая в области $\tau = 10^3$ Па нескольких десятков секунд.

В настоящей работе не рассматривается более детальная характеристика выделившихся элементов структуры, представленной на рис. 6а. Однако с большой степенью вероятности наблюдаемая картина свидетельствует о том, что в условиях интенсивного деформирования растворы, содержащие ПЭК, подвергаются фазовому распаду аналогично растворам обычных полимеров. Такое поведение обусловлено, по-видимому, спецификой растворения полиэлектролитов в воде. В этом случае гидрофильность полярных групп полиэлектролитов способствует взаимодействию макромолекул с водой, тогда как гидрофобность основной цепи препятствует их растворению. Можно ожидать, что приложение высоких напряжений сдвига, усиливая ориентацию макромолекул, способствует взаимодействию полярных групп противоположно заряженных полиэлектролитов. Это усиливает проявление гидрофобности образующихся комплексов и приводит к потере их растворимости в воде. Для сравнения на рис. 6б приведена аналогичная фотография этого раствора после деформирования при $\tau = 30$ Па. В данном случае при разделении конуса и плоскости на поверхности наблюдаются только прозрачные жидкие тяжи раствора без признаков фазовой гетерогенности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что полиэлектролитные комплексы, образующиеся в концентрированном растворе ПАК при добавлении к нему концентрированного раствора ПДАХ, могут сильно влиять на реологическое поведение системы, приводя к росту ее вязких и вязкоупругих характеристик. Это влияние обусловлено, по-видимому, образованием пространственной сетки лабильных узлов, возникших в результате взаимодействия анионогенных и катионогенных групп исследованных полимеров. В целом реологические свойства

смесей водных растворов ПАК и ПДАХ определяются суммарным влиянием плотности сетки зацеплений и плотности сетки, образованной ПЭК. Роль последней зависит также и от приложенного напряжения сдвига, поскольку сетка начинает распадаться при меньших напряжениях, чем сетка зацеплений. Высокие напряжения сдвига, разрушающие узлы ПЭК и способствуя ориентации макромолекул, могут приводить к изменению гидрофильно-гидрофобного баланса в системе и, как следствие, к фазовому разделению с образованием структур, обладающих регулярной кольцевой морфологией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. Полиэлектролитные комплексы. Сб. Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973. С. 3.
2. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
3. Литманович Е.А., Касаукин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 2000. Т. 373. № 3. С. 350.
4. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
5. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980.
6. Литманович Е.А., Орленева А.П., Королев Б.А., Касаукин В.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 1035.
7. Орленева А.П., Королев Б.А., Литманович А.А., Захарова Ю. А., Касаукин В.В., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 40. № 7. С. 1179.
8. Привалко В.П., Новиков В.В., Яновский Ю.Г. Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов. Киев: Наукова думка, 1991.
9. Brodnyan J.D., Kelley E.L. // Trans. Soc. Rheol. 1961. V. 5. P. 205.
10. Vinogradov G.V. // Rheol. Acta. 1973. V. 12. № 2. P. 357.
11. Kulichkhin V.G., Plotnikova E.P., Subbotin A.V., Plate N.A. // Rheol. Acta. 2001. V. 40. № 1. P. 49.
12. Вишневков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванных механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.

Rheological Properties of Concentrated Aqueous Solutions of Anionic and Cationic Polyelectrolyte Mixtures

V. E. Drevl^a, G. B. Vasil'ev^a, E. A. Litmanovich^b, and V. G. Kulichikhin^a

^a Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

^b Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia

e-mail: ved@ips.ac.ru

Abstract—The rheological properties of aqueous solutions of poly(acrylic acid), poly(diallyldimethylammonium chloride), and their mixtures at 25°C have been studied. The concentrated solutions of the mixtures contain 18 wt % of both polymers taken at different ratios. The ratio of cationogenic and anionogenic groups φ varied from 0 to 0.4 is taken as a criterion for selection of mixture composition. An increase in φ , reflecting a more intense formation of polyelectrolyte complexes in solution, is accompanied by a significant rise in the low-frequency loss modulus and, especially, in the storage modulus, as well as by an increase in viscosity over the entire studied range of shear rates. This behavior may be explained by the presence of an additional spatial structure with junctions formed by interacting complementary charged groups. In the general case, the formation of poly(acrylic acid)–poly(diallyldimethylammonium chloride) polyelectrolyte complexes is said to take place in solution. The excess of rheological characteristics of mixture solutions over the corresponding characteristics of poly(acrylic acid) solutions is found to be the power function of parameter φ . The additional spatial network derived from polyelectrolyte complexes and occurring in solution is destroyed at lower shear stresses than is the network of intermolecular entanglements. At high shear stresses, orientational effects may cause phase separation of the systems owing to a change in the hydrophilic–hydrophobic balance between complexes of poly(acrylic acid) with poly(diallyldimethylammonium chloride) and water.