

УДК 541.64:54-145.2:678.744

**ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ**

© 2013 г.

*Д.Н. Емельянов, А.В. Томилина*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

Alex.Tomilina@gmail.com

*Поступила в редакцию 17.09.2012*

В обзоре рассмотрено влияние гидрофобных взаимодействий на реологические свойства концентрированных водных растворов полиакриловой и полиметакриловой кислот в зависимости от молекулярной массы полимеров, концентрации раствора,  $pH$  водной среды, а также скорости и способа деформирования полимерных растворов.

*Ключевые слова:* полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, реологические свойства, гидрофобные взаимодействия, вязкость, напряжение сдвига,  $pH$ , структурирование.

Характерной особенностью молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ), в том числе и высокомолекулярных, является их дифильность, то есть строение молекулы из двух частей – полярной группы и неполярного углеводородного радикала. Причем длина углеводородного радикала сильно сказывается на поверхностной активности молекул [1].

Этот факт объясняет ориентацию асимметричных дифильных молекул. Согласно правилу Ребиндера, на поверхности раздела фаз молекулы ПАВ ориентируются таким образом, чтобы компенсировался скачок полярности, то есть так, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная часть – к неполярной [2]. Подобное уравнивание полярностей в межфазовой поверхности возможно, когда полярность третьего компонента оказывается промежуточной между полярностями компонентов, образующих контактные фазы.

Поведение полимерных дифильных макромолекул в воде и на поверхности раздела фаз имеет свои особенности. Так, например, растворимость в воде полиметакриловой кислоты (ПМАК) выше, чем полиакриловой (ПАК). Это связано с тем, что полиметакриловая кислота образует спирали таким образом, что гидрофобные группы оказываются внутри них. Таким образом, взаимодействие между неполярными группами, входящими в состав полимерных молекул, оказывает решающее влияние на их конформационное состояние [3]. Также благодаря меж- и внутримолекулярным гидрофобным взаимодействиям происходит дополнительное структурирование полимерных систем, влияющее на прочностные и вязкостные свойства растворов и расплавов полимеров.

Среди синтетических водорастворимых полимеров с этой точки зрения очень интересны

полиакриловая и полиметакриловая кислоты, которые широко применяются в различных отраслях промышленности как стабилизаторы дисперсных систем, загустители и флокулянты и пр. По строению эти полимеры отличаются только наличием гидрофобных боковых  $CH_3$ -групп в цепях ПМАК, которые оказывают сильное влияние на свойства этого полимера. Однако в случае высокомолекулярных соединений гидрофобные взаимодействия завуалированы их полимерной природой. Реологические свойства концентрированных водных растворов ПАК и ПМАК изучены довольно подробно, однако роль гидрофобных взаимодействий в этих системах рассмотрена крайне ограничено. Цель данной обзорной статьи – акцентирование роли гидрофобных взаимодействий в проявлении реологических свойств концентрированных водных растворов ПАК и ПМАК.

Реологические свойства растворов ПАК и ПМАК исследовали с помощью ротационного вискозиметра с коаксиальными цилиндрами типа *Rheotest*. Изучали изменение вязкости и прочности структуры при комнатной температуре ( $25^\circ C$ ).

Принцип измерения вязкости заключается в определении крутящего момента на валу внутреннего цилиндра в условиях задаваемых скоростей деформации. Предел измеряемых значений вязкости от 1 до  $10^5$  Па·с.

Как известно [4], на реологические свойства концентрированных растворов полимеров оказывают влияние различные факторы. Одним из них является молекулярная масса полимера. На рис. 1 представлены зависимости вязкости от молекулярной массы ПАК и ПМАК, которые в двойных логарифмических координатах представлены в виде двух пересекающихся прямых,

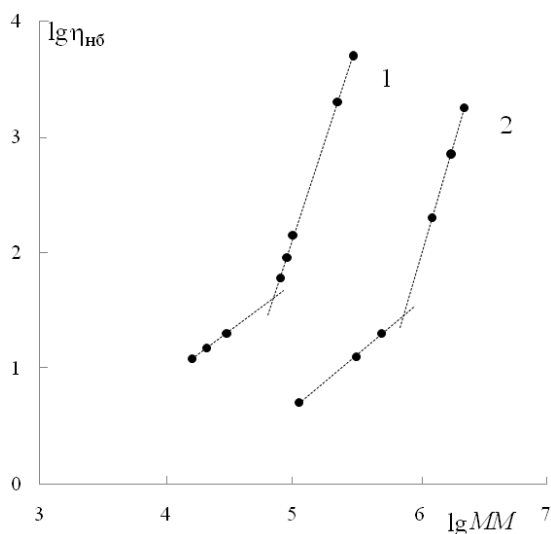


Рис. 1. Зависимость логарифма наибольшей ньютоновской вязкости ( $\eta_{нб}$ ) 10%-ных растворов ПМАК (1) и ПАК (2) от логарифма молекулярной массы полимеров

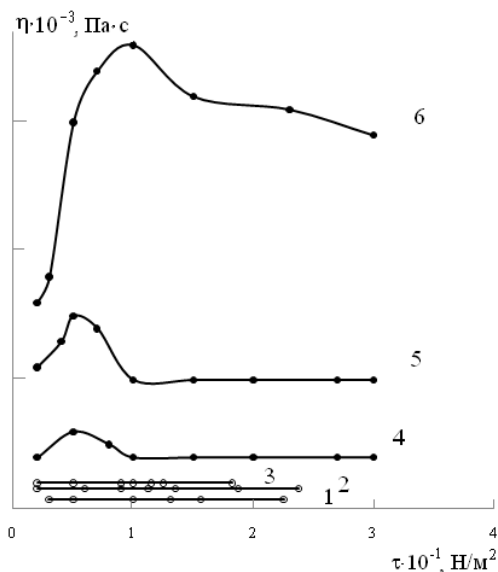


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости ( $\eta$ ) от напряжения сдвига ( $\tau$ ) 10%-ных растворов ПАК (1, 2, 3) и 8.5%-ных растворов ПМАК (4, 5, 6) различных молекулярных масс ( $MM \cdot 10^{-5}$ ): 1 – 2.2, 2 – 3.2, 3 – 5, 4 – 0.4, 5 – 0.8, 6 – 2.1

точка пересечения прямых соответствует критической молекулярной массе ( $MM_{крит}$ ).

Следует отметить, что критическая  $MM$  ПАК ( $7 \cdot 10^5$ ) в 8.75 раз превышает  $MM_{крит}$  ПМАК ( $8 \cdot 10^4$ ). Это можно объяснить тем, что в растворах ПАК в результате контактов между макромолекулами или их сегментами в полимерной системе образуется устойчивая пространственная флуктуационная сетка. В растворах ПМАК наряду с переплетением молекул имеют место дополнительные внутри- и межмолекулярные взаимодействия гидрофобных групп макроцепи, которые принимают активное участие в образовании структуры. Поэтому критическая  $MM$  ПМАК сдвинута в сторону меньших значений. Роль гидрофобных  $CH_3$ -групп хорошо видна и при рассмотрении зависимости вязкости от скорости сдвига водных растворов ПАК и ПМАК с близкими молекулярными массами (рис. 2). Вязкость водных растворов ПАК не зависит от приложенного напряжения сдвига и остается постоянной в широком диапазоне измерений, в то время как для растворов ПМАК наблюдается увеличение вязкости при наложении напряжения сдвига, которая затем снижется и далее не изменяется. Аналогично ведут себя растворы ПМАК с  $MM$  от 0.3 до  $7.5 \cdot 10^5$  в диапазоне исследуемых концентраций от 3 до 10 масс.% [5].

Увеличение вязкости растворов ПМАК связано с тем, что полимер в растворе образует спирали таким образом, что гидрофобные группы оказываются внутри них [6]. При повышении напряжения сдвига происходит разворачи-

вание макромолекул, которое сначала вызывает упрочнение. Затем происходит разрушение образовавшейся структуры, сопровождающееся возрастанием вязкости раствора полимера.

Интересные реологические данные были получены авторами работы [7] при деформировании смесей водных растворов ПАК и ПМАК (рис. 3). При деформировании систем, содержащих до 50 масс.% ПМАК, вязкость при напряжении сдвига  $\geq 10$  дин/см<sup>2</sup> остается постоянной. Для растворов, содержащих 75 и 100 масс.% ПМАК, при напряжении сдвига  $\geq 10$  дин/см<sup>2</sup> наблюдается резкое возрастание вязкости.

Полученные результаты подтверждают ранее высказанную точку зрения о роли гидрофобного взаимодействия в механизме структурирования деформируемой системы. Дифильные молекулы полимера в водных растворах свертываются в клубки или спирали преимущественно гидрофобными участками внутрь, а гидрофильными наружу – в водную среду. При развертывании клубка в процессе деформирования гидрофобные участки выходят наружу. Этот эффект приводит к усилению взаимодействия между ними и упрочнению деформируемой системы. Образуется сетка с дополнительными узлами межмолекулярных гидрофобных контактов, препятствующая течению системы.

Поскольку изучаемые системы являются полиэлектролитами, было изучено влияние  $pH$  водных растворов на течение систем [5, 8]. На рис. 4 и 5 представлены зависимости  $\eta(\tau)$  концентрированных растворов ПАК и ПМАК при

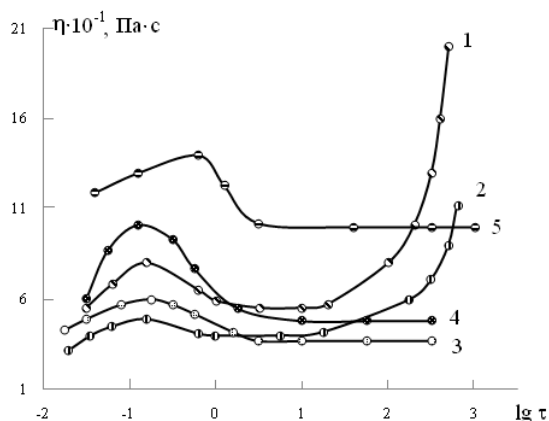


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости ( $\eta$ ) от напряжения сдвига ( $\tau$ ) 10%-ных водных растворов смесей ПМАК и ПАК. Содержание ПАК в смеси, масс. %: 1 – 0, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 75, 5 – 100

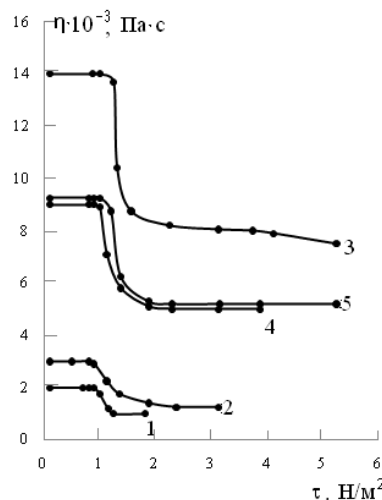


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости ( $\eta$ ) от напряжения сдвига ( $\tau$ ) 10%-ных раствора ПАК (молекулярная масса  $1.30 \cdot 10^6$ ) при различных значениях pH: 1 – 2, 2 – 5, 3 – 7, 4 – 9, 5 – 12

pH от 3 до 12. Как видно из рисунков, характер течения ПАК является типичным для неньютоновских систем. Увеличение вязкости полимерного раствора определяется только степенью диссоциации ионогенных групп поликислоты [8]. Для растворов ПМАК увеличение напряжения сдвига приводит, помимо первого максимума вязкости, еще и ко второму подъему, не достигающему, однако, какого-либо предела. Дальнейшее увеличение напряжения сдвига сопровождается эффектом Вайссенберга, согласно которому за счет интенсивного структурирования растворов и возникновения высокоэластичности полимер начинает подниматься из зазора между коаксиальными цилиндрами.

Появление у системы способности вылезать из зазора согласно эффекту Вайссенберга может быть объяснено образованием сетки, способной к большим упругим деформациям. В отличие от систем с ПАК, в системах, содержащих ПМАК, образование упругой сетки происходит в процессе деформирования. Этому особенно способствует высокая ММ. Длительное повышение вязкости указывает на длительность образования структуры за счет постепенного вовлечения в эту новую структуру гидрофобных групп цепей ПМАК. Таким образом, образование новой структуры связано с постепенным разворачиванием почти клубков и с последующим переплетением развернутых молекул [9].

В работе [5] сопоставлены свойства растворов ПАК и ПМАК с одинаковыми молекулярными массами в условиях знакопеременного деформирования. Показано, что если деформировать концентрированные растворы ПАК и ПМАК обратнопоступательным (знакопере-

менным) вращением внутреннего цилиндра в течение 1–1.5 минут, а затем подвергнуть однонаправленному деформированию путем вращения внешнего цилиндра с постоянной скоростью сдвига, то для ПМАК кривая  $\tau(\dot{\gamma})$  проходит через ярко выраженный максимум прочности (рис. 6). При таких же условиях деформирования раствора ПАК график зависимости  $\tau(\dot{\gamma})$  – прямая линия с постоянным напряжением сдвига.

Полученные данные объясняются тем, что в исходном состоянии концентрированного раствора молекулы ПМАК находятся в достаточно свернутом состоянии. Знакопеременная деформация раствора приводит к вытягиванию молекул и их более или менее сильному разворачиванию, зависящему от интенсивности воздействия и условий среды. Это разворачивание сопровождается образованием новой структуры. Однако такие вытянутые конформации обладают повышенной свободной энергией и стремятся перейти в стабильное состояние свернутых конформаций. Поэтому с течением времени образовавшиеся временные связи между развернутыми молекулами распадаются, и молекулы возвращаются в стабильные свернутые конформации [10].

## Выводы

1. Гидрофобное взаимодействие играет важную роль в механизме структурирования деформируемой системы. Дифильные молекулы полимера в водных растворах сворачиваются в клубки гидрофобными участками внутрь, а гидрофильными наружу. В процессе деформирования клубок разворачивается, и гидрофобные участки выходят наружу, что приводит к дополнитель-

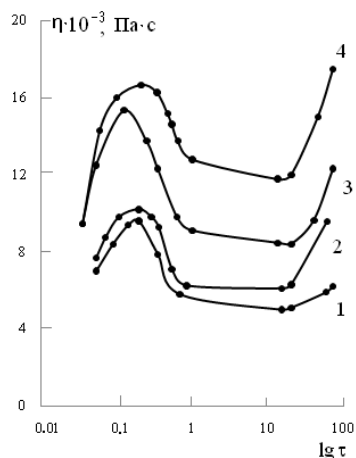


Рис. 5. Зависимость динамической вязкости ( $\eta$ ) от напряжения сдвига ( $\tau$ ) 8.5%-ного раствора ПМАК ( $MW = 6.5 \cdot 10^5$ ) при различных значениях pH: 1 – 3, 2 – 4, 3 – 5, 4 – 8

ному взаимодействию между гидрофобными группами полимеров и упрочнению деформируемой системы. Образуется сетка с узлами гидрофобных контактов, которая стабилизирует межмакромолекулярные взаимодействия.

2. Влияние молекулярной массы полимера и степени ионизации молекул в растворе объясняется образованием большего количества узлов и переплетений с увеличением длины цепи, а подавленная ионизация, вследствие снижения pH, обеспечивает сохранение свернутой конформации, из-за чего вязкость при деформировании не повышается. Концентрация полимера в растворе определяет вероятность образования и число образующихся узлов. При малой концентрации число переплетений мало и клубки, во-первых, деформируются с трудом, они проскальзывают; во-вторых, каждое растяжение слабо увеличивает число узлов.

#### Список литературы

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.

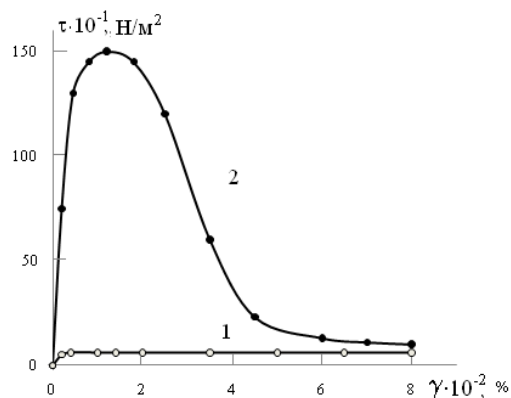


Рис. 6. Влияние предварительного знакопеременного деформирования на зависимость напряжения сдвига от деформации для 10%-ных растворов ПАК (1) и ПМАК (2) с  $MW$  2.7 и  $3.0 \cdot 10^4$  соответственно

2. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: МГУ, 1982. 348 с.

3. Barton A.F.M. Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters. 2<sup>nd</sup> ed. Boca Raton: CRC Press, FL, 1991.

4. Тарер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.

5. Мясников Б.В., Трапезников А.А., Рябов А.В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 4. С. 892–897.

6. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solution. 2<sup>nd</sup> ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. 540 p.

7. Емельянов Д.Н., Рябов А.В., Мясников Б.В. и др. // Труды по химии и химической технологии. 1973. Вып. 1. С. 160–162.

8. Заботин К.П., Головица А.П., Емельянов Д.Н. и др. // Труды по химии и химической технологии. 1973. Вып. 1. С. 140–142.

9. Емельянов Д.Н., Томилина А.В. // Тез. докл. V Всерос. Карг. конф. «Полимеры – 2010», Москва, 21–25 июня 2010 г. С. 5–234.

10. Мясников Б.В., Рябов А.В., Павликова Л.И. и др. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 7. С. 1631–1635.

## INFLUENCE OF HYDROPHOBIC INTERACTIONS ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYACRYLIC AND POLYMETHACRYLIC ACIDS

*D.N. Yemelyanov, A.V. Tomilina*

This overview considers the influence of hydrophobic interactions on the rheological properties of concentrated aqueous solutions of polyacrylic and polymethacrylic acids of different molecular weights, concentrations, pH of the aquatic environment, as well as speeds and modes of deformation of polymer solutions.

**Keywords:** polyacrylic acid, polymethacrylic acid, rheological properties, hydrophobic interactions, viscosity, shear stress, pH, structuring.