

Сравнение реологического поведения растворов неионогенных и ионогенных полимеров

В. В. Чернова*, Р. Д. Каримова, А. П. Васильева

Башкирский государственный университет

Россия, г. Уфа, 450076, улица Заки Валиди, 32.

**Email: polymer-bsu@mail.ru*

Исследованы реологические свойства растворов ионогенных полимеров – ацетата хитозана, сукцинамида хитозана и натриевой соли карбоксиметилцеллблосы и проведено сравнение их реологических свойств со свойствами неионогенного полимера – поливинилового спирта. Установлено, что в случае растворов полиэлектролитов характерно наличие области неструктурированных полуразбавленных растворов без образования сетки зацеплений.

Ключевые слова: реология, вязкость, полиэлектролиты, неионогенные полимеры.

Известно [1, 2], что на начальном участке зависимости вязкости растворов полимеров от их концентрации, до так называемой точки кроссовера $c^* \approx 1/[\eta]$ (где $[\eta]$ – значение характеристической вязкости полимера), вязкость раствора полимера пропорциональна его концентрации $\eta \sim c^n$. При значениях концентрации полимера в растворе $c \leq c^*$ показатель степени n равен 1, что соответствует режиму разбавленных растворов не перекрывающихся между собой клубков. По мере увеличения концентрации раствора, макромолекулы начинают взаимодействовать друг с другом и при концентрации c_c происходит формирование флуктуационной сетки зацеплений с переходом полимера в режим полуразбавленного раствора. Этот переход сопровождается сменой механизма переноса с трансляционного на рептационный, увеличением показателя степени n и появлением излома на кривой зависимости вязкости от концентрации в двойных логарифмических координатах. При этом, для растворов неионогенных полимеров межмолекулярная ассоциация и формирование сетки зацеплений при концентрации полимера в растворе c_c начинается практически сразу при достижении критической концентрации кроссовера c^* ($c^* \approx c_c$).

В случае ионогенных полимеров (полиэлектролитов) – ситуация складывается по-другому: существует протяженная область полуразбавленных растворов, в которых клубки уже соприкасаются друг с другом, а сетки зацеплений еще не образуют. Об этом говорят и теоретические выкладки [3, 4], и немногочисленные экспериментальные работы в этой области [5–7]. Причина такой особенности реологического поведения полиэлектролитов связана с электростатическим отталкиванием одноименно за-

ржаженных цепей, препятствующем проникновению клубков друг в друга и формированию сетки зацеплений.

Целью данной работы стало расширение круга полиэлектролитов для которых были выявлены характерные особенности реологического поведения. В качестве ионогенных полимеров были использованы ацетат хитозана (ХТЗ), сукцинамид хитозана (СХТЗ) и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). В качестве неионогенного полимера – поливиниловый спирт (ПВС).

В качестве объектов исследования использовали ХТЗ со степенью деацетилирования 82% М.м.=113 кДа и СХТЗ со степенью замещения 75% М.м.= 207 кДа (ЗАО «Биопрогресс», Россия), КМЦ степенью замещения 75% М.м.= 400 кДа со (ЗАО «Вектон», Россия), и ПВС Sigma-Aldrich с М.м.=35 кДа (США).

В качестве растворителя использовалась 1% уксусная кислота в случае ХТЗ, и дистиллированная вода – в случае СХТЗ, КМЦ и ПВС. Растворение полимеров осуществлялось в течение 24 часов.

Характеристическую вязкость полимеров $[\eta]$ определяли с помощью вискозиметра Уббелоде при температуре $T=25\pm 1^\circ \text{C}$ и рассчитывали, используя подход Баранова, позволяющего исключить влияние эффекта полиэлектролитного набухания на значение характеристической вязкости полимера. Согласно подходу Баранова, значение $\frac{\partial \ln(\eta_r)}{\partial c}$ в каждой точке зависимости $\ln \eta_r$ от c может рассматриваться как «текущее значение характеристической вязкости» $[\eta]^*$ (рис. 1).

$$[\eta]^* = \frac{\partial \ln(\eta_r)}{\partial c}, (1)$$

где η_r – значение относительной вязкости раствора полимера, c – концентрация полимера в растворе.

Очевидно, что при $c \rightarrow 0$ величина $[\eta]^*$ соответствует начальному наклону зависимости $\ln \eta_r$ от c и совпадает с величиной характеристической вязкости $[\eta]$, описывающей поведение изолированной макромолекулы.

Реологические исследования растворов полимеров проводили на модульном динамическом реометре HaakeMarsIII при 25°C в режиме непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0.1 до 100 c^{-1} . Ввиду отсутствия на экспериментальных кривых, особенно в области небольших концентраций в растворе, ярко выраженной области наибольшей ньютоновской вязкости, для построения концентрационных кривых использовали величины η , определенные при скорости сдвига равной 0.1 c^{-1} , где изменение вязкости сравнительно невелико.

Определение значений характеристической вязкости изучаемых полимеров, позволило рассчитать значения точки кроссовера (табл. 1.) и установить, что для растворов ионогенных полимеров при превышении концентрации полимера выше значения

точки кроссовера образования сетки зацеплений не происходит, так как никакого изменения вязкостных свойств полимера в растворе в указанной области концентраций не наблюдается (рис. 2).

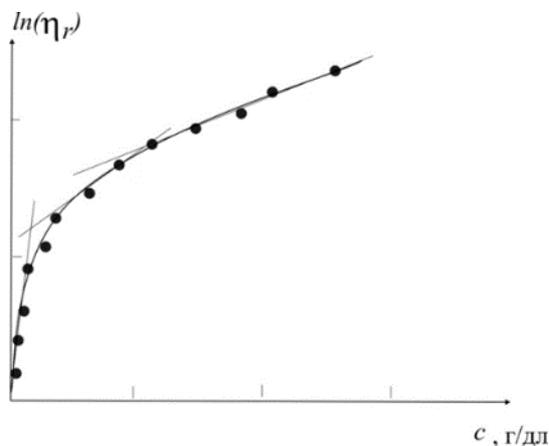


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости от концентрации полимера в растворе в полулогарифмических координатах. Наклоны касательных к зависимостям $\ln \eta_r$ от c соответствуют значениям «текущей характеристической вязкости».

Таблица 1. Характеристики используемых полимеров

полимер	$[\eta]$, дл/г	c^* , г/дл	c_e , г/дл
ХТЗ	7.8	0.13	0.80
СХТЗ	3.2	0.30	1.00
КМЦ	22.1	0.04	0.45
ПВС	0.4	2.50	2.65

Как видно из данных рис. 2, зависимость $\lg \eta_0 - \lg c$ разбивается на два участка. На первом участке в области небольших концентраций полимера тангенс угла наклона (т.е. значение показателя n) приблизительно равен 1, что соответствует неассоциированным растворам, т.е. растворам, в которых отсутствуют контакты между макромолекулами. На втором участке значение показателя $n \approx 5$. При этом концентрация начала формирования сетки зацеплений c_e , определяемая по началу резкого роста вязкости раствора полимера, не совпадает со значениями точки кроссовера ни для одного из изучаемых ионогенных полимеров (табл. 1).

В связи с этим, в случае растворов ионогенных полимеров можно говорить о наличие переходной области от участка 1 к участку 2, в которой макромолекулы уже соприкасаются друг с другом, но сетки зацеплений еще не образуют. Наличие такой области в случае растворов полиэлектролитов может быть связано с разбуханием полимерного

клубка в области низких концентраций вследствие электростатического отталкивания одноименно заряженных групп, расположенных вдоль цепи. Очевидно, в переходной зоне с ростом концентрации происходит постепенное сжатие макромолекулярных клубков из-за их контакта и преодоления сил электростатического отталкивания. Только после этого в системе начинает формироваться сетка зацеплений.

Структурообразование полимеров в полуразбавленной области, вследствие образования сетки зацеплений, приводит к появлению аномалии вязкости.

На примере растворов ацетата ХТЗ хорошо видно (по характеру зависимости динамической вязкости от скорости сдвига) (рис. 3), что по мере концентрирования раствора полимера меняется степень структурированности раствора. Так, при концентрации полимера в растворе, соответствующей области $c^* < c \leq c_e$, кривые зависимости динамической вязкости в двойных логарифмических координатах имеют вид, близкий к кривым, характерным для ньютоновской жидкости (кривые 1–2 рис. 3). Но при переходе в область концентраций выше c_e характер зависимости сдвиговой вязкости η от скорости сдвига для растворов изменяется – появляется область, соответствующая наибольшей ньютоновской вязкости (кривые 3–6 рис. 3).

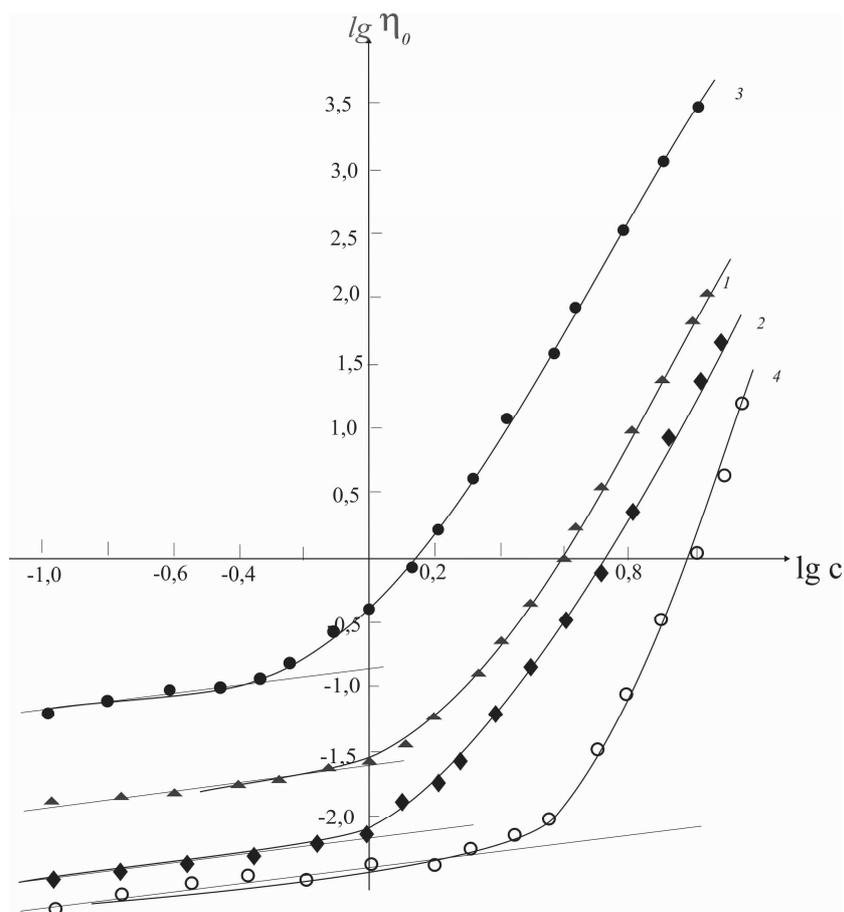


Рис. 2. Концентрационная зависимость динамической вязкости для раствора ХТЗ (1), СХТЗ (2), КМЦ (3) и ПВС (4).

Формирование флуктуационной сетки зацеплений отражается также и на концентрационной зависимости энергии активации вязкого течения (рис. 4), определенной из зависимости динамической вязкости от обратной температуры

Из рис. 4 видно, что излом на концентрационной зависимости энергии активации вязкого течения, свидетельствующий об изменении механизма массопереноса в растворе, для всех четырех исследуемых полимеров происходит при концентрациях, соответствующих концентрации формирования сетки зацеплений c_c . Отметим, что значения энергии активации вязкого течения изучаемых полимеров невысоки, и в случае разбавленных растворов по порядку величины совпадают с энергией активацией вязкого течения растворителя.

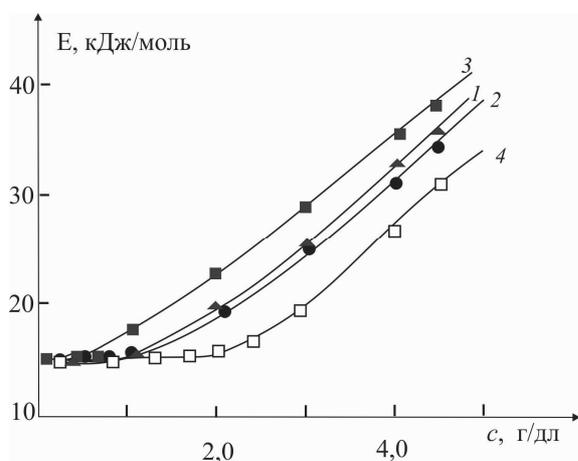


Рис. 4. Концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения для раствора ХТЗ (1), СХТЗ (2), КМЦ (3) и ПВС (4).

Таким образом, проведенное исследование показало, что для растворов ионогенных полимеров – ХТЗ, СХТЗ и КМЦ имеет место существование протяженной области полуразбавленных растворов, в которых клубки уже соприкасаются друг с другом, а сетки зацеплений еще не образуют $c^* \neq c_c$, в то время как для раствора неионогенного полимера – ПВС, $c^* \approx c_c$. Вероятно, причина такой особенности реологического поведения полиэлектролитов связана с электростатическим отталкиванием одноименно заряженных цепей, препятствующего проникновению клубков друг в друга и формированию сетки зацеплений.

Литература

1. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров/Пер. с англ. под ред. С. И. Кучанова, В. В. Кислова. М.: Мир, 1998. С. 440.

2. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с франц. под ред. И. М. Лифшица. М.: Мир, 1982. С. 368.
3. Dobrynin A. V., Rubinshtein M., Colby R. H. Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions // *Macromolecules*. 1995. V. 28. No 6. P. 1859–1871.
4. Muthukumar M. Dynamics of polyelectrolyte solutions // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. No 7. P. 2619–2636.
5. Litmanovich E. A., Orleneva A. P., Korolev B. A., Kasaikin V. A. and Kulichikhin V. G. Dynamics of polymer chain in aqueous and salt-containing aqueous solutions of poly (dimethyl diallylammonium chloride) // *Polymer Science, Ser. A*. 2000. V. 42. No 6. P. 1035–1041.
6. Litmanovich E. A., Syaduk G. V., Lysenko E. A., Zezin A. B., Kabanov A. V., Kabanov V. A. Effect of concentration regime on rheological properties of sodium polymethacrylate and its complexes with polystyrene-poly(N-ethyl-4- vinylpyridinium bromide) block copolymer in aqueous salt solution // *Polymer Science, Ser. A*. 2006. V. 48. No 9. P. 997–1003.
7. Dreval' V. E., Vasil'ev G. B., Litmanovich E. A., and Kulichikhin V. G. Rheological properties of concentrated aqueous solutions of anionic and cationic polyelectrolyte mixtures // *Polymer Science, Ser. A*. 2008. V. 50. No 7. P. 751–756.

Статья рекомендована к печати кафедрой высокомолекулярных соединений и общей химической технологии БашГУ (докт. хим. наук, проф. Е. И. Кулиш)

Comparison of rheological behaviour of solutions of nonionic and ionogenic polymers

V. V. Chernova*, R. D. Karimova, A. P. Vasil'eva

Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Russia.

**Email: polymer-bsu@mail.ru*

Rheological properties of solutions of ionogenic polymers – acetate of chitosan, a succinamide of chitosan and sodium salt of a carboxymethyl cellulose are investigated. Comparison of their rheological properties with properties of nonionic polymer – polyvinyl alcohol is carried out. It is established that in case of solutions of polyelectrolytes existence of area of the unstructured semi-diluted solutions without formation net links is characteristic.

Keywords: rheology, viscosity, polyelectrolytes, non-ionic polymers.