

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК547.542.552 + 491.8.547. + 905.12
DOI 10.26456/vtchem2021.2.11

РЕОЛОГИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ СМЕСЕЙ

М.Л. Ерицян, А.М. Арустамян, В.М. Мависакалян

Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна,
г. Ереван, Республика Армения

Исследована реология водных растворов полиакриловой кислоты, полиакриламида, поливинилового спирта, сополимера акриловой кислоты с акриламидом, а также смесей водных растворов этих полимеров. В результате образования ассоциатов между функциональными группами указанных полимеров значительно повышается относительная вязкость их водных растворов. Установлено, что при температуре 95 °С в водных растворах полиакриламида и сополимера акриловой кислоты с акриламидом происходит интенсивное выделение аммиака с одновременным образованием полимера пространственной структуры.

Ключевые слова: *Водный раствор, полиакриловая кислота, полиакриламид, сополимеры акриловой кислоты с акриламидом, вискозиметр, вязкость, пространственная структура.*

В научной литературе исследованию проблем реологии водорастворимых полимеров посвящено много работ, из которых особого внимания заслуживают работы авторов [1-5].

Реология растворов полимеров – это ничто иное, как сопротивление, возникающее при ламинарном течении друг относительно друга отдельных слоев раствора полимера, количественная характеристика которой является величина вязкости. Известно, что реология растворов зависит не только от молекулярной массы и функционального состава полимеров, но и от типа функциональных групп в полимере и их распределения в макромолекуле (РТФ с РФГ) [6]. В зависимости от природы функциональных групп (ионогенных и не ионогенных) в макромолекуле полимера по разному выражается динамика изменения вязкости ее водного раствора от концентрации самого полимера [4].

В настоящем сообщении приводятся результаты по изменению величины вязкости водных растворов полиакриловой кислоты (ПАК), полиакриламида (ПАА), сополимера акриловой кислоты с акриламидом (АК-АА), а также водных растворов их смесей с поливиниловым спиртом (ПВС). Эти исследования проведены с целью выяснения

причин изменения реологии водных растворов как индивидуальных полимеров, так и их смесей в соответствующих соотношениях.

В таб. 1 представлены значения величин вязкости, а именно, относительной - ($\eta_{отн.}$), удельной - ($\eta_{уд.}$), приведенной - ($\eta_{привед.}$) и характеристической $[\eta]$ водного раствора ПАК при различных концентрациях ПАК ($C_{ПАК}$), а на рис. 1 дана зависимость вязкости ($\eta_{уд.}$)/ C от концентрации ПАК в водном растворе.

Таблица 1

Значения величин вязкости водного раствора ПАК от концентрации ПАК ($C_{ПАК}$)

$(C_{ПАК}),$ (%)	$(t),$ (сек)	$(\eta_{отн.}) = t / t_0$	$(\eta_{уд.}) = (\eta_{отн.}) - 1$	$(\eta_{уд.})/C$
4,6	88,7	2,84	1,84	0,4
$2,1 \cdot 10^{-1}$	79,5	2,55	1,55	7,3
$1,6 \cdot 10^{-2}$	62,9	2,02	1,02	63,75
$2,7 \cdot 10^{-3}$	38,3	1,23	0,23	85

(t_0) – время истекания воды через капилляр ровно 31,15 сек,
 (t) – время истекания водного раствора полимера через капилляр;
 $[(\eta_{отн.}) = t / t_0]; [(\eta_{уд.}) = \eta_{отн.} - 1]; [(\eta_{привед.}) = \eta_{уд.}/C];$
 $[\eta] = \lim (\eta_{уд.}/C), \text{ когда } C \rightarrow 0 [7];$
 C – концентрация полимера, (%).

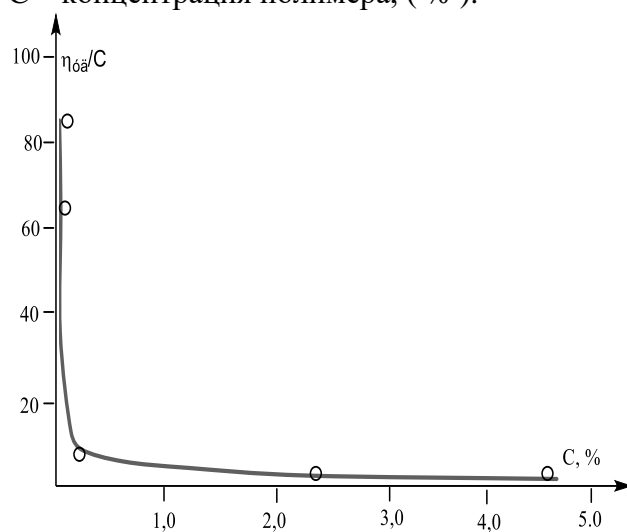


Рис. 1. Зависимость ($\eta_{уд.}$)/ C от концентрации ПАК ($C_{ПАК}$) в водном растворе.
 $[\eta]_{ПАК} = 93 \pm 3$

С целью исключения возможной аномалии в значениях величин вязкости водного раствора ПАК в состав последнего было введено 5 мл 18%-ого водного раствора натриевой соли уксусной кислоты.

Значения величин вязкости водных растворов ПАА и ПВС, соответственно, от $C_{ПАА}$ и $C_{ПВС}$ представлены в табл. 2 и 3, а на рис. 2 и 3 дана зависимость $\eta_{уд.}/C$ от концентрации ПАА и ПВС в водном растворе, соответственно.

Таблица 2

Значения величин вязкости водных растворов ПАА от $C_{ПАА}$.

$(C_{ПАА})$ (%)	(t) , (сек)	$(\eta_{отн.}) = t / t_0$	$(\eta_{уд.}) = (\eta_{отн.}) - 1$	$(\eta_{уд.})/C$
2,25	80,0	2,57	1,57	0,7
$2,25 \cdot 10^{-1}$	72,0	2,31	1,31	5,82
$2,3 \cdot 10^{-2}$	61,5	1,73	0,73	31,7
$1,3 \cdot 10^{-2}$	48	1,5	0,5	38,5

Таблица 3

$(C_{ПВС})$, (%)	(t) , (сек)	$(\eta_{отн.}) = t / t_0$	$(\eta_{уд.}) = (\eta_{отн.}) - 1$	$(\eta_{уд.})/C$
0,3	62,4	2,003	1,003	3,34
$3 \cdot 10^{-2}$	45,04	1,44	0,44	14,7
$3 \cdot 10^{-3}$	35,54	1,14	0,14	46,7
$3 \cdot 10^{-4}$	32,0	1,027	0,027	90,0

Значения величин вязкости водных растворов ПВС от $C_{ПВС}$.

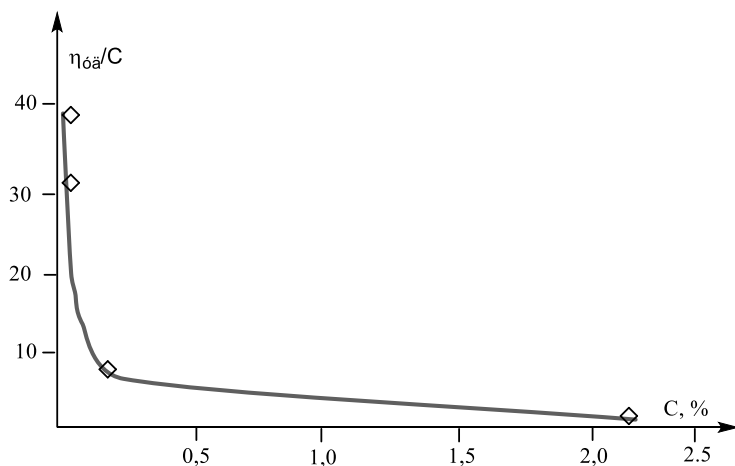


Рис. 2. Зависимость $\eta_{уд.}/C$ от концентрации ПАА в водном растворе. $[\eta]_{ПАА} = 45 \pm 3$

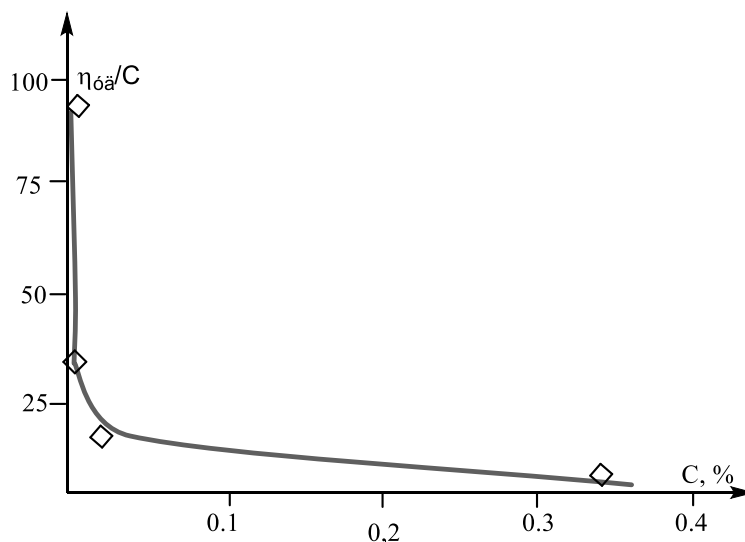


Рис. 3. Зависимость вязкости ($\eta_{уд}$)/C водных растворов ПВС от концентрации ПВС в водном растворе. $[\eta]_{ПВС} = 95 \pm 3$

В некоторых сериях опытов водные растворы ПАА при 95°C подвергались термообработке и только потом была установлена зависимость вязкости ($\eta_{уд}$)/C от концентрации ПАА в водном растворе, представленная на рис. 4. Следует отметить, что процесс термообработки сопровождался выделением аммиака.

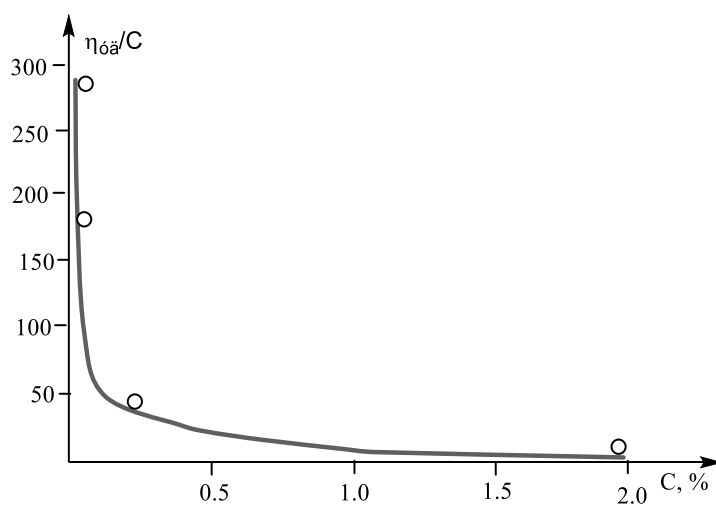
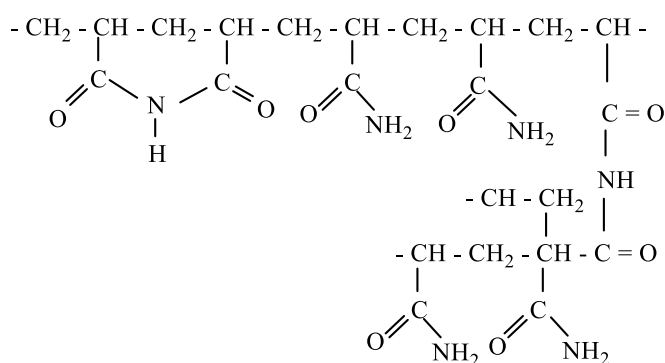


Рис. 4. Зависимость вязкости ($\eta_{уд}$)/C от концентрации ПАА в водном растворе после термообработки при 95°C $[\eta]_{ПАА} = 290 \pm 5$

Сравнение данных рисунков 2 и 4 в области малых концентраций полимера (ПАА) в растворе приводит к выводу о том, что после осуществления процесса термообработки имеет место резкое повышение значения вязкости $[\eta]$ от 45 до 287. Столь сильное увеличение вязкости $[\eta]$ и выделение амиака в процессе термообработки водного раствора ПАА является скорее всего результатом как внутри-, так и межцепных взаимодействий амидных функциональных групп с образованием пространственной структуры макроцепи, представленной ниже:



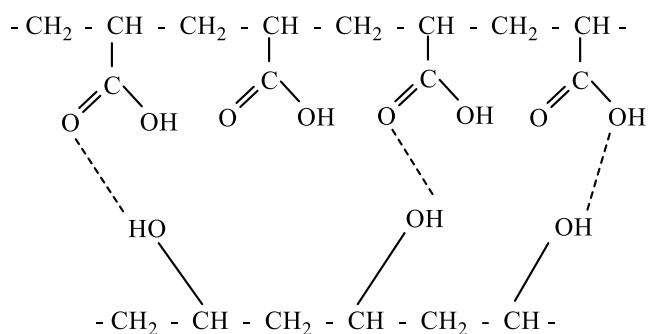
Наличие имидных групп $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{O})$ в полимере установлено методом ИК-спектроскопии. С помощью призмы CaF_2 пленка, полученная из термообработанного ПАА проявила поглощения в областях $1535\text{-}1545$, 1698 см^{-1} , характерных для групп $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ и $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$, соответственно.

В настоящей работе были проведены также исследования по изменению реологии смеси водных растворов ПАК и ПВС. Исследованию подвергались 0,5 % водный раствор ПАК, содержащий различные количества ПВС. Значения величин относительной вязкости ($\eta_{\text{отн.}}$) водных растворов ПАК от содержания ПВС приведены в таб. 4.

Таблица 4

Значения величин ($\eta_{\text{отн.}}$) водных растворов ПАК от $C_{\text{ПВС}}$.					
$C_{\text{ПВС}}, (\%)$	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
$\eta_{\text{отн.}}$	2,11	2,71	4,15	5,77	8,33

Данные таблицы 4 приводят к выводу о том, что повышение концентрации ПВС в 0,5 % водном растворе ПАК приводит к нелнейному увеличению значения относительной вязкости изученных водных растворов, и что оно является результатом образования полиассоциатов между карбоксильными и спиртовыми группами:



Была изучена также закономерность изменения значения вязкости $(\eta_{\text{уд.}})/C$ водного раствора сополимера АК с АА т.е. (АК-АА) (в котором АА-звенья в сополимере составляют 35%) от концентрации сополимера ($C_{\text{АК-АА}}$), которая представлена кривой на рис. 5 в виде зависимости $(\eta_{\text{уд.}})/C$ от концентрации сополимера АК с АА ($C_{\text{АК-АА}}$).

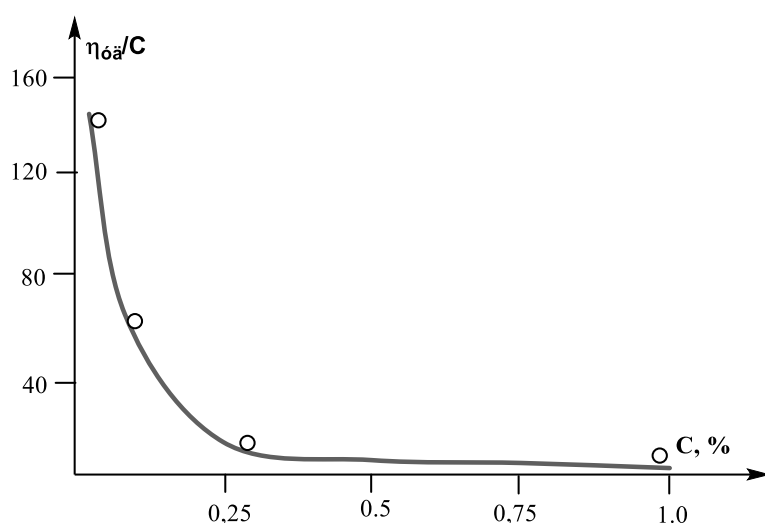
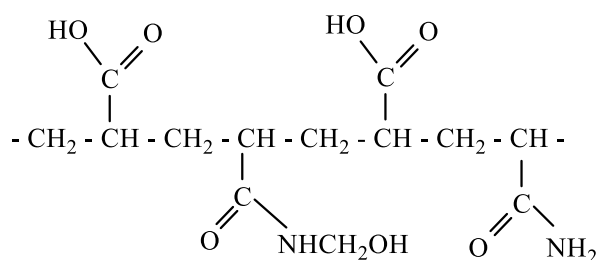


Рис. 5. Зависимости $(\eta_{\text{уд.}})/C$ водного раствора сополимера АК с АА т.е. (АК-АА) от концентрации сополимера ($C_{\text{АК-АА}}$) $[\eta]_{(\text{АК-АА})} = 150 \pm 5$

В настоящем исследовании на сополимере (АК-АА), в котором АА звенья составляли 35 % было осуществлено полимераналогичное превращение т. е. проведена реакция между 38% - ным водным раствором формальдегида и 1,5 % -ным водным раствором указанного сополимера. После модификации сополимера (АК-АА) формальдегидом, полученный модифицированный сополимер (АК-АА)_Ф имеет следующий функциональный состав:



На рис. 6 представлена зависимость $(\eta_{\text{уд.}})/C_{(\text{AK-AA})\text{Ф}}$ водного раствора модифицированного формальдегидом сополимера (AK-AA) т.е. (AK-AA)_Ф от его концентрации $C_{(\text{AK-AA})\text{Ф}}$.

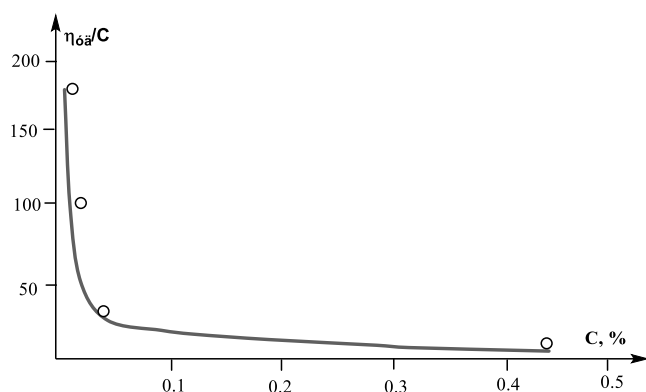
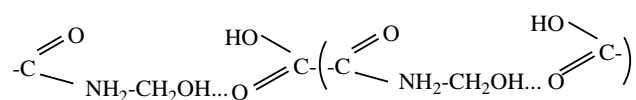


Рис. 6. Зависимость $(\eta_{\text{уд.}})/C_{(\text{AK-AA})\text{Ф}}$ водного раствора модифицированного формальдегидом сополимера (AK-AA) т.е. (AK-AA)_Ф от его концентрации $C_{(\text{AK-AA})\text{Ф}}$. $[\eta]_{(\text{AK-AA})\text{Ф}} = 180 \pm 5$

Из сравнительных данных приведенной вязкости ($\eta_{\text{прив.}}$) в области малых концентраций сополимеров (AK-AA) (150, рис. 5) до и после его модификации (AK-AA)_Ф (180, рис. 6) по сравнению с полиакриламидом (ПАА) (45, рис. 2) четко прослеживается рост величины вязкости раствора, который по -видимому связан с дополнительным образованием следующих, представленных ниже, полиассоциатов:



Водные растворы сополимера (AK-AA), модификационного формальдегидом, т.е. сополимера (AK-AA)_Ф, подобно водным растворам ПАА, также были подвергнуты термообработке при 95°C.

На рис.7 представлена зависимость относительной вязкости ($\eta_{\text{отн.}}$) водного раствора сополимера (AK-AA)_Ф от времени термообработки при 95°C.

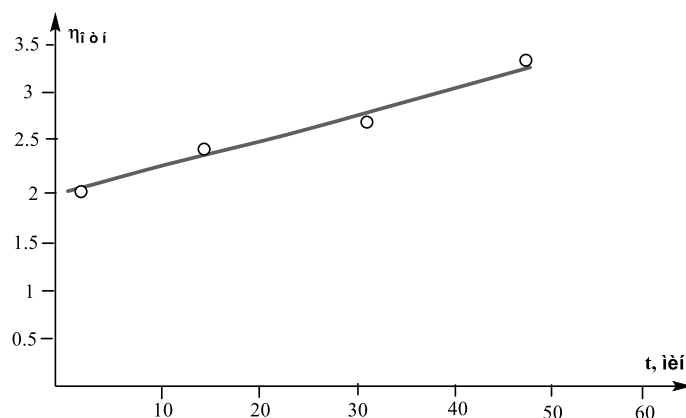
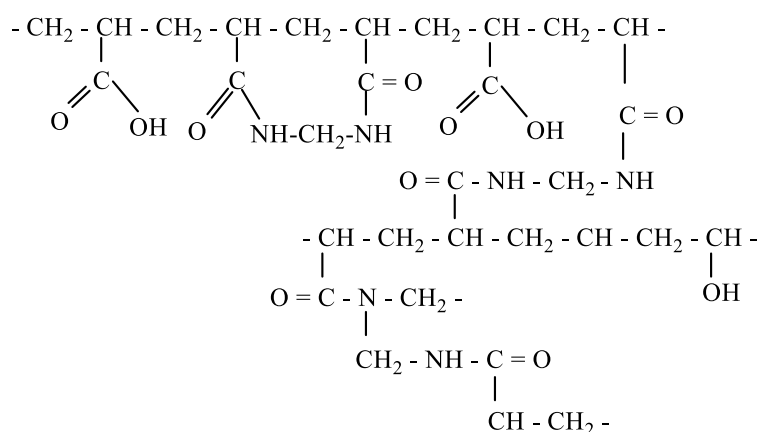


Рис. 7. Зависимость ($\eta_{\text{отн.}}$) от времени термообработки сополимера (АК-АА)_Ф при 95°C

Повышение относительной вязкости сополимера в основном зависит от глубины как внутри, так и межмолекулярных взаимодействий между метилольными и акриламидными звеньями в сополимере. Результат этих взаимодействий может привести к получению сополимера со следующей пространственной структурой:



В таблице 5 представлены данные по исследованию динамики изменения относительной вязкости смеси водных растворов сополимера (АК-АА) (с 35%-ным содержанием АА звеньев) и ПВС.

Таблица 5

Зависимость изменения относительной вязкости смеси водных растворов сополимера (АК-АА) от содержания ПВС в смеси полимеров. Концентрация сополимера $C_{\text{(АК-АА)}}$ в исходном растворе равна 0,5%.

$C_{\text{ПВС}}$, (%)	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
($\eta_{\text{отн.}}$)	2,85	5,1	6,4	3,79	9,94

Из сравнения результатов, представленных в таблицах 5 и 4 следует, что в водных растворах кооперативные взаимодействия между макроцепями в сополимере (АК-АА) с ПВС проявляются более сильно, чем это имеет место в системе ПАК с ПВС. Это по-видимому связано с конформационными особенностями в водных растворах этих полимеров.

ИК-спектры полиакриламида после термообработки сняты на спектрофотометре NICO2ET/FT-IRNEXUS с помощью призмы CaF₂. Вязкость водных растворов ПАК, ПАА, и сополимеров определены методом вискозиметрии [7]. Использован 38%-ный водный раствор формальдегида. Акриловая кислота отогнана при 86⁰С под остаточным давлением 100 мм. рт. ст. и использована фракция с температурой кипения (Т_{кип.}), равной, 141⁰С. Акриламид был перекристаллизован из этанола, (Т_{пл.}) = (84-85) ⁰С. В качестве инициатора для проведения процесса сополимеризации был использован (NH₄)₂S₂O₈, после перекристаллизации из этанола. Гомо- и сополимеризация АК с АА проведена по методике, подробно описанной в [5].

Список литературы

1. Ерицян М. Л., Петросян Г. С., Ерицян Д. Л., Сиреканян И. Н. // Вестник Тверского государственного университета. Серия Химия. 2016. № 3. С. 94-102.
2. Федосеева Е. Н., Смирнова Л. А. С, Федосеев В. Б. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2008. № 4. С. 59-64
3. Беркович Л. А., Тимофеева Г. И., Цюрина М. П., Давонинов В. А. // Высокомолекулярные соединения. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1834-1841.
4. Погодина Н. В., Евлампиева Н. П., Хрусталева А. З. и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1986. Т. 26. С. 240-244
5. Ерицян М. Л., Галстян Г. Г., Карамян Р. А., // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2003. № 7. С. 1201-1204
6. Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И. // Реакционноспособные олигомеры. Москва. Химия. 1985. 303 с.
7. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Тредохлебова И. И. // Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. Москва, Издательство АН СССР.- 1963. С. 335.

Об авторах:

ЕРИЦЯН Межлум Левонович – доктор химических наук, профессор кафедры биологии, химии и методики их преподавания армянского государственного педагогического университета им. Х. Абовяна, e-mail: mejлум-eritsyan@rambler.ru

АРУСТАМЯН Армен Мамиконович – доктор химических наук, профессор кафедры биологии, химии и методики их преподавания армянского государственного педагогического университета им. Х. Абовяна, e-mail: armarustam@gmail.com

МАВИСАКАЛЯН Валентина Межлумовна – кандидат биологических наук, научный советник по общественным вопросам биологии, химии и методики их преподавания армянского государственного педагогического университета им. Х. Абовяна, e-mail: valiamav@hotmail.com

RHEOLOGY OF WATER-SOLUBLE MONOMERS AND THEIR MIXTURES

M.L. Yeritsyan, A.M. Arustamyan, V.M. Mavisakalyan

Armenian State Pedagogical University after CH. Abovyan
с. Yerevan

The rheology of aqueous solutions of polyacrylic acid, polyacrylamide, polyvinyl alcohol, copolymer of acrylic acid with acrylamide, as well as mixtures of aqueous solutions of these polymers was investigated. As a result of the formation of associates between the functional groups of the polymers indicated, the relative viscosity of their aqueous solutions significantly increases. It was established that at a temperature of 95°C in aqueous solutions of polyacrylamide and a copolymer of acrylic acid and acrylamide, there is an intense release of ammonia with simultaneous formation of a polymer of spatial structure.

Keywords: Aqueous solution, polyacrylicacide, polyacrylamide, copolymers of acrylic acid with acrylamide, viscometer, viscosity, spatial structure.