

УДК 544.777; 536.421.2.

## ФРИКЦІЙНА КОМПОНЕНТА В'ЯЗКОСТІ РОЗВЕДЕНИХ РОЗЧИНІВ ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ У МЕТАНОЛІ ТА ДИМЕТИЛФОРМАМІДІ

Т. Сезоненко<sup>1</sup>, Ю. Медведєвських<sup>1</sup>, В. Дутка<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Відділення фізико-хімії горючих копалин  
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка НАН України,  
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна  
e-mail: sezonenkot@mail.ru*

<sup>2</sup>*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Досліджено залежність ефективної в'язкості розведених розчинів поліметакрилової кислоти (ПМАК) у метанолі та диметилформаміді (ДМФА) від градієнта швидкості гідродинамічного потоку, температури, концентрації та молярної маси. Знайдено значення фрикційної компоненти в'язкості залежно від температури, концентрації розчинів та молекулярної маси поліметакрилової кислоти, а також від природи розчинника. Виведено, що основний внесок у фрикційну компоненту в'язкості роблять обертальний рух полімерних клубків та сегментальний рух ланок поліметакрилової кислоти. Запропоновано рівняння, яке описує залежність фрикційної компоненти в'язкості від концентрації поліелектроліту. Розраховано енергії активації обертального руху полімерних клубків.

*Ключові слова:* ефективна в'язкість, фрикційна компонента в'язкості.

Численні наукові праці свідчать про доцільність дослідження розчинів поліелектролітів [1–5]. Зростаючі потреби промисловості зумовлюють необхідність детальнішого аналізу існуючих технологічних процесів з метою вдосконалення технологій виробництва. В'язкість  $\eta$  полімерних розчинів має важливе практичне значення для низки технологічних процесів. З огляду на широке застосування поліметакрилової кислоти у промисловості як стабілізатора дисперсних систем, згущувача, флокулянта тощо, дослідження її властивостей становить значний інтерес [6, 7].

Відомо, що в'язкість полімерної системи можна описати функцією концентрації полімеру  $c$ , його молярної маси  $M$ , температури  $T$  тощо. Однак вигляд такої функції описується лише емпіричними наближеними рівняннями [8].

Важливою особливістю в'язкості полімерних розчинів є її залежність від градієнта швидкості гідродинамічного потоку, яку іноді трактують як аномалію в'язкості полімерних розчинів. Відповідно до рівняння Максвелла, ефективна в'язкість полімерних розчинів повинна містити компоненту, що зумовлена силами тертя між шарами рідини, які рухаються під дією напруження зсуву з різними швидкостями, та пружну компоненту, що зумовлена властивістю рівноважної або найбільш імовірної конформації полімерного ланцюга чинити опір деформації зсуву.

Конформацію макромолекул у різних розчинниках, зокрема, у метанолі та диметилформаміді, досліджено у роботі [9]. В'язкість метанолу в діапазоні температур 20–40°C (з інтервалом 5°C) приймає значення: 0,597; 0,547; 0,510; 0,480; 0,450 мПа, а в'язкість диметилформаміду змінюється, відповідно: 0,910; 0,870; 0,820; 0,780; 0,750 мПа.

Аналіз рівняння Максвелла з точки зору динаміки деформації конформаційних об'ємів дозволив отримати такий вираз [10-12]:

$$\eta = \eta_f + \eta_e (1 - \exp\{-t_v/t_0\}) / (1 + \exp\{-t_v/t_0\}) \quad (1)$$

де  $\eta$  – в'язкість;  $\eta_f$  та  $\eta_e$  – відповідно фрикційна та пружна компоненти в'язкості;  $t_0$  – характеристичний час деформації зсуву;  $t_v$  – характеристичний час зовнішнього впливу градієнта швидкості гідродинамічного потоку  $g_s$  на конформаційний об'єм, що зумовлює його деформацію та обертання.

У ротаційному віскозиметрі RHEOTEST 2.1 градієнт швидкості гідродинамічного потоку  $g_s$  пропорційний до швидкості  $\omega$  обертання робочого циліндра, тому градієнтну залежність в'язкості розчину при заміні  $t_v/t_0 = b/\omega$  можна описати виразом:

$$\eta = \eta_f + \eta_e (1 - \exp\{-b/\omega\}) / (1 + \exp\{-b/\omega\}), \quad (2)$$

де  $b$  – параметр, який залежить від властивостей полімерного розчину та температури і не залежить від швидкості  $\omega$  обертання робочого циліндра.

У разі великих градієнтів швидкості гідродинамічного потоку  $g_s$  за умови  $b/\omega \ll 1$  в'язкість  $\eta$  дорівнює фрикційній компоненті  $\eta = \eta_f$ , і навпаки, за малих градієнтів  $g_s$  швидкості гідродинамічного потоку, тобто малих швидкостей  $\omega$  обертання робочого циліндра, за умови  $b/\omega \gg 1$  в'язкість  $\eta$  дорівнює сумі фрикційної і пружної компонент:  $\eta = \eta_f + \eta_e$ .

Залежність в'язкості розведених розчинів поліметакрилової кислоти у метанолі та дифенілформаміді від градієнта швидкості гідродинамічного потоку визначали для фракцій полімеру з середніми молярними масами  $M \cdot 10^{-4} = 1,5; 2,8; 3,6; 7,7$  г/моль за концентрацій  $c \cdot 10^{-5} = 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5$  г/м<sup>3</sup>. Кожна пара значень  $c, M$  визначалась в температурному діапазоні 20–40°C з інтервалом 5°C.

Типові залежності ефективної в'язкості  $\eta$  розчину від кутової швидкості  $\omega$  обертання робочого циліндра представлені на рис. 1. З експериментальних залежностей  $\eta(\omega)$  (рис. 1) були розраховані числові значення фрикційної компоненти за плато при  $\omega \rightarrow \infty$ .

Досліджено, що суттєвий вплив на параметри типових залежностей ефективної в'язкості  $\eta$  розчину від кутової швидкості  $\omega$  обертання робочого циліндра мають вибір розчинника, температура  $T$  та молярна маса  $M$  полімеру.

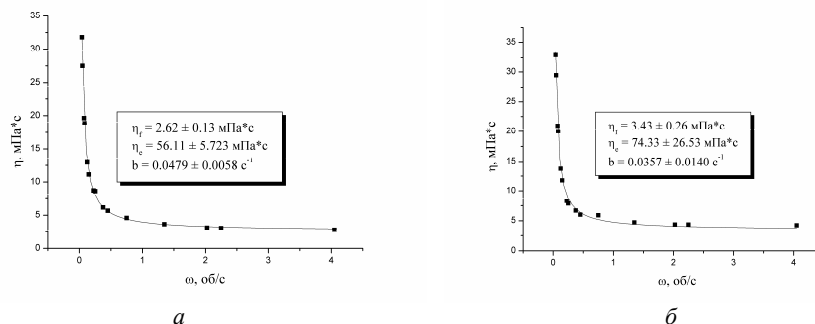


Рис. 1. Типові залежності ефективно в'язкості  $\eta$  розведених розчинів ПМАК від кутової швидкості  $\omega$  обертання робочого циліндра при  $M = 44\,000$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $c = 0,5 \cdot 10^5$  г/м<sup>3</sup> в метанолі (а) та ДМФА (б).

Отримані значення  $\eta_f$  у метанолі та ДМФА для зразків ПМАК з  $M = 28\,000$  г/моль за різних температур  $T$  та концентрацій  $c$  наведені у таблиці.

Таблиця

Значення  $\eta_f$  у метанолі та ДМФА для зразків ПМАК з  $M = 28\,000$  г/моль за різних температур  $T$  та концентрацій  $c$

| $C \cdot 10^5$ ,<br>г/м <sup>3</sup> | $\eta_f$ , мПа·с |       |       |       |       |
|--------------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                      | $T$ , °C         |       |       |       |       |
|                                      | 20               | 25    | 30    | 35    | 40    |
|                                      | Метанол          |       |       |       |       |
| 0,5                                  | 2,24             | 1,98  | 1,72  | 1,49  | 1,33  |
| 0,75                                 | 3,50             | 3,09  | 2,83  | 2,64  | 2,41  |
| 1,0                                  | 5,57             | 4,98  | 4,57  | 4,31  | 4,04  |
| 1,25                                 | 8,60             | 7,35  | 6,85  | 6,53  | 6,17  |
| 1,5                                  | 13,22            | 12,14 | 11,01 | 10,11 | 9,72  |
|                                      | ДМФА             |       |       |       |       |
| 0,5                                  | 3,63             | 3,38  | 3,21  | 2,82  | 2,38  |
| 0,75                                 | 6,36             | 5,58  | 5,28  | 4,86  | 4,37  |
| 1,0                                  | 11,97            | 10,79 | 10,21 | 9,46  | 8,61  |
| 1,25                                 | 21,91            | 19,48 | 17,81 | 15,74 | 14,25 |
| 1,5                                  | 32,76            | 29,38 | 26,47 | 23,68 | 22,01 |

За експериментально виміряними значеннями ефективно в'язкості  $\eta$  полімерного розчину як функцію кутової швидкості обертання  $\omega$  (об/с) робочого циліндра були розраховані оптимізаційні параметри  $\eta_0$ ,  $\eta_e$ ,  $b$  рівняння (2).

Як бачимо з таблиці, значення фрікційної компоненти в'язкості  $\eta_0$ , що розраховані за плато на експериментальних кривих (див. рис. 1), суттєво залежать від температури  $T$ , концентрації  $c$  ПМАК у розчині та вибору розчинника.

Для аналізу залежності  $\eta_f$  від температури  $T$ , концентрації  $c$  та молярної маси  $M$  враховували суперпозицію трьох форм руху, що роблять внесок у потік імпульсів: броунівський рух молекул розчинника, сегментальний рух ланок полімерного ланцюга з коефіцієнтами в'язкості  $\eta_s$  та  $\eta_{sm}$  відповідно, а також обертальний рух полімерного зарядженого клубка з коефіцієнтом в'язкості  $\eta_{pe}$ . З урахуванням залежності  $\eta_{pe}$  від гідродинамічної та електростатичної взаємодій заряджених полімерних клубків, що обертаються, отримано вираз, який можна записати у вигляді

$$(\eta_f - \eta_s)\rho_m/c = \eta_{sm} + \eta_{pe}(c^2/c^* \rho_m) \quad (3)$$

де  $\rho_m$  – густина рідкого мономеру;  $c$  – концентрація розчину полімеру;  $c^*$  – критична концентрація полімеру, якій відповідає початок перекривання конформаційних об'ємів полімерних ланцюгів;  $\eta_{pe}$  – коефіцієнт в'язкості, зумовлений впливом електростатичної взаємодії на обертальний рух полімерного клубка.

Типова графічна інтерпретація експериментальних даних в координатах рівняння (3) показана на рис. 2.

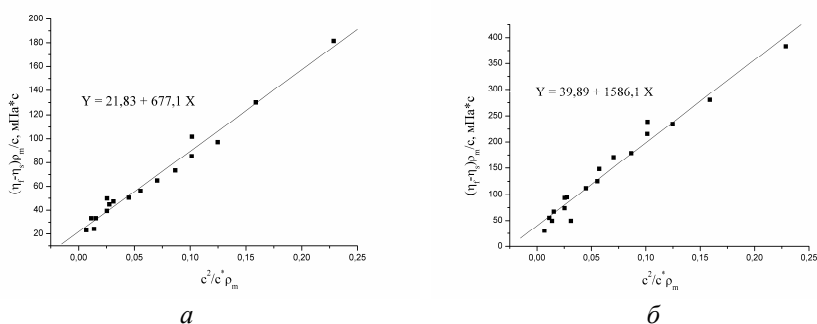


Рис. 2. Інтерпретація експериментальних даних у координатах рівняння (3) для розведених розчинів ПМАК при  $M \cdot 10^{-4} = 1,5; 2,8; 3,6; 7,7$  г/моль у метанолі (а) та ДМФА (б) за  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Як бачимо з рисунків, експериментальні дані описуються лінійною залежністю для всіх фракцій ПМАК. Це дало змогу отримати рівняння регресії та числові значення  $\eta_{sm}$  та  $\eta_{pe}$ , що представлені на цих графічних залежностях.

Значення  $\eta_{sm}$  змінюються для метанольного розчину ПМАК у межах від 21,83 мПа·с при  $T = 20^\circ\text{C}$  до 16,91 мПа·с при  $T = 40^\circ\text{C}$ , а для диметил-формамідного розчину ПМАК у межах від 39,89 мПа·с при  $T = 20^\circ\text{C}$  до 32,59 мПа·с при  $T = 40^\circ\text{C}$ . На рис. 3 показано залежність коефіцієнта в'язкості  $\eta_{pe}$  розчинів ПМАК у метанолі та ДМФА в координатах рівняння Арреніуса.

За тангенсом нахилу прямих (див. рис. 3), значення яких становить  $E/R$ , знайдено значення енергії активації для  $\eta_{pe}$ , які для розчинів ПМАК у метанолі становлять 10,6 кДж/моль, для розчинів ПМАК у ДМФА – 17,0 кДж/моль.

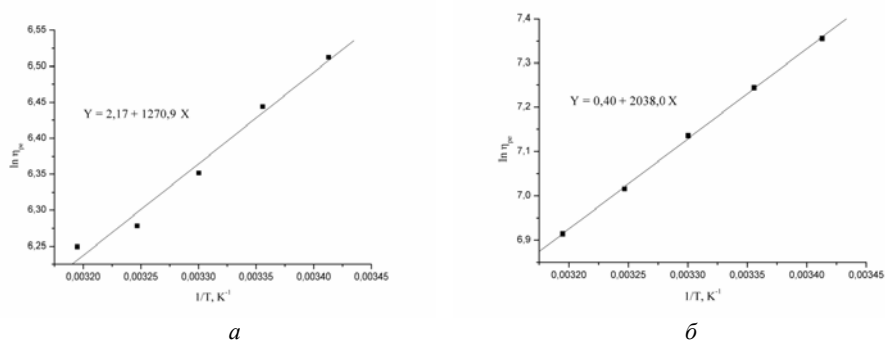


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта в'язкості  $\eta_{pe}$  в координатах рівняння Арреніуса розчинів ПМАК у метанолі (а) та ДМФА (б).

Отже, визначено залежність фрикційної компоненти від температури, концентрації розчинів та молярної маси ПМАК, природи розчинника. З'ясовано, що основний внесок у фрикційну компоненту в'язкості роблять обертальний рух полімерних клубків та сегментальний рух ланок ПМАК. Запропоновано рівняння для опису цього внеску. Розраховано енергії активації обертального руху полімерного клубка, зумовлені впливом електростатичної взаємодії полімерних клубків.

1. *Тенфорд Ч.* Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965.
2. *Хохлов А. Р.* Восприимчивые гели // Соросовский Образовательный Журнал (СОЖ). 1998. Вып. 11. С. 138–142.
3. *Парфит Г., Рочестер К.* Адсорбция макромолекул из растворов. М.: Мир, 1986.
4. *Oskolkov N.* Theoretical investigation of ordering and complexation in solutions of polyelectrolytes: PhD thesis // University of ULM. 2007.
5. *Емельянов Д. Н., Томилина А. В.* Влияние гидрофобных взаимодействий на реологические свойства концентрированных водных растворов полиакриловой и полиметакриловой кислот // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. Сер. хим. 2013. Вып. 4(1). С. 82–85.
6. *Бектуров Е. А., Бакауова З. Х.* Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. М.: Наука, 1981. С. 22–35.
7. *Алексеева Т. Т., Липатов Ю. С., Сорочинская Л. А.* и др. Особенности структуры полу-ВПС на основе полиуретановых гелей и полиметакриловой кислоты и характеристики их водонабухания // Вопр. химии и хим. технологии. 2008. Вып. 1. С. 72–78.
8. *Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Химия, 1989. 344 с.
9. *Дутка В., Невідомська С., Сіховська Н.* Електропровідність і в'язкість водно-органічних розчинів кополімеру малеїнової та метакрилової кислот і конформація макромолекул // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. 2005. Вип. 46. С. 292–295.
10. *Medvedevskikh Yu. G., Khavunko O. Yu.* Frictional and elastic components of the viscosity of polystyrene-toluene diluted solutions // Chem. and Chem. Techn. 2011. Vol. 5. P. 291–302.
11. *Medvedevskikh Yu. G.* Viscosity of polymer solutions and melts // Conformation of Macromolecules Thermodynamic and Kinetic Demonstrations. N. Y.: Nova Sci. Publishing, 2007. P. 125–143.
12. *Medvedevskikh Yu. G., Kytsya A. R., Bazylyak L. I.* Gradient dependence of the viscosity for polymeric solutions and melts // Conformation of Macromolecules Thermodynamic and Kinetic Demonstrations. N. Y.: Nova Sci. Publishing, 2007. P. 145–157.
13. *Кабанов В. А.* Практикум по высокомолекулярным соединениям. М.: Химия, 1985.

**FRICITION COMPONENT OF THE VISCOSITY OF DILUTED SOLUTIONS OF  
POLYMETHACRYLIC ACID IN METHANOL AND DIMETHYLFORMAMIDE****T. Sezonenko<sup>1</sup>, Yu. Medvedevskikh<sup>1</sup>, V. Dutka<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels  
Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine  
e-mail: sezonenkot@mail.ru*

<sup>2</sup>*Ivan Franko National University,  
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The gradient dependence of the effective viscosity of diluted methanol and dimethylformamide solutions of polymethacrylic acid (PMAA) upon the temperature, the concentration and on the molecular weight of PMAA was studied. The values of frictional viscosity component was determined. The dependence of frictional components of the viscosity on the temperature, concentrations of solutions, molecular weights of PMAA and upon the nature of solvent was found. It was established that the main contribution to the friction component of viscosity was made by rotational motion of polymer coils and the segmental motion of the units of PMAA. It was suggested the equation, which describes the dependence of friction viscosity components on polyelectrolyte concentration. The energy of activation of the rotational motion of polymer coils was calculated.

*Key words:* effective viscosity, frictional component of the viscosity.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015  
Прийнята до друку 12.01.2016