

УДК 541.64+678.744

И. Э. СУЛЕЙМЕНОВ, Э. М. ШАПЕНОВА, Е. А. БЕКТУРОВ

МОДИФИКАЦИЯ ПРАВИЛА ФУОССА ДЛЯ ВЯЗКОСТИ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Предложена новая форма уравнения для концентрационной зависимости вязкости полиэлектролитов, частным случаем которой является формула Фуосса.

Правило Фуосса [1, 2] широко используется в физической химии полимеров для описания полиэлектролитного эффекта. Последний, как известно, состоит в том, что с уменьшением концентрации полимера в растворе размеры отдельного макромолекулярного клубка увеличиваются. Это выражается в аномальном росте приведенной вязкости при уменьшении концентрации раствора. Рост приведенной вязкости наблюдается и при снижении содержания низкомолекулярного электролита в системе. Эмпирическое правило Фуосса, иногда также называемое уравнением Фуосса, устанавливает зависимость между концентрацией полиэлектролита в растворе и приведенной вязкостью как

$$\frac{\eta_0 C_P}{\eta - \eta_0} = \frac{1 + B\sqrt{C_P}}{A}, \quad (1)$$

где C_P – концентрация полимера в растворе; h – вязкость раствора; h_0 – вязкость растворителя; A и B – феноменологические константы.

В работах [3, 4] было показано, что количественные зависимости вязкости раствора, содержащего как высоко-, так и низкомолекулярные электролиты, от концентрации компонентов могут быть получены на основании параметра подобия, равного отношению характерных размеров макромолекулярного клубка к дебаевской длине. Однако для подтверждения теоретических выводов требуются дополнительные экспериментальные данные. В настоящей работе на основе детальных измерений показано, что, по крайней мере, для полимеров, не являющихся жесткоцепными, правило Фуосса целесообразно существенно модифицировать.

В работе [3] получена общая зависимость логарифма приведенной вязкости $\log(h_{\text{пр}})$ сополимера акрилата натрия (75%) и акриловой кислоты (25%) от логарифма параметра подобия $\log(l^3 C_P N_A)$, где N_A – число Авогадро; l – дебаевская длина; C_P – концентрация полимера. Тот факт, что именно произведение $l^3 C_P N_A$ является параметром подобия для

растворов, содержащих как низко-, так и высокомолекулярные электролиты, теоретически и экспериментально был установлен в [3, 4]. Представленные в [3] результаты относятся к растворам полимера, содержащим Na_2SO_4 , CuSO_4 и смесь Na_2SO_4 и CuSO_4 в мольном соотношении 1:1. Показано, что с точностью, приемлемой для большой совокупности данных, эта зависимость описывается одной прямой линией. Это позволило сделать вывод, что вязкость раствора полимера, содержащего как низко-, так и высокомолекулярные электролиты, определяется единственным управляющим параметром [3]. Теория, подтверждающая этот вывод, основывается на рассмотрении баланса между упругими силами, определяющими сжатие клубка, и электростатическими силами растяжения. Природа последних полностью аналогична силам, определяющим набухание полимерного гидрогеля в соответствии с диффузионной теорией набухания гидрогелей [5].

Можно предположить, что заметный разброс данных, полученных в [3], связан с реакцией между карбоксилатными группами ПАК и ионами меди с образованием соединения, не растворимого в воде. В данной работе использованы преимущественно системы, в которых такая реакция не протекает.

Были получены экспериментальные зависимости приведенной вязкости раствора полиакриловой кислоты (ПАК) от концентрации полимера в растворах низкомолекулярных электролитов. Использованы следующие соли: NaCl , Na_2SO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости раствора ПАК. Каждая из кривых на рис. 1 согласно методике, предложенной в [3], соответствует измерениям, проведенным при постоянном отношении концентраций [полимер]:[соль].

Покажем, что при соблюдении указанного условия существует постоянное аддитивное слагаемое, связывающее параметр подобия и концентрацию полимера.

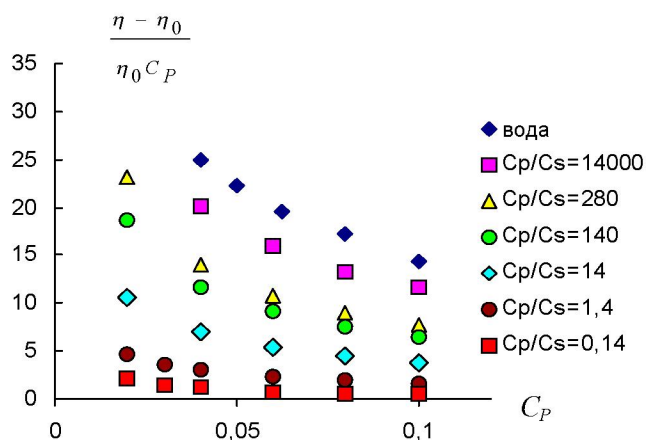


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера для раствора ПАК, содержащего $K_3[Fe(CN)_6]$, при различных отношениях концентрации полимера к концентрации соли

Определенный в [3, 4] параметр подобия

$$(\lambda/R)^3 = \left(\frac{4\pi M_0}{3M} \right) \lambda^3 C_p N_A \quad (2)$$

по физическому смыслу представляет собой в точности абсолютное число полимерных клубков, попавших в шар с радиусом, равным дебаевской длине (R – среднее расстояние между клубками; M – молекулярная масса полимера; M_0 – молекулярная масса отдельного мономерного звена). Однако при сопоставлении теории с данными эксперимента более удобно использовать в качестве параметра подобия безразмерную величину $\lambda^3 C_p N_A$:

$$\lambda^3 C_p N_A \approx \frac{1}{\sqrt{C_p}} 4,82 \cdot 10^{-2} \left(1 + \sum \frac{z_i^2}{w_i} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (3)$$

где принято во внимание, что дебаевская длина связана с концентрациями заряженных частиц в соответствии с формулой

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{z_i^2 q_0^2}{kT} N_{i0}, \quad (4)$$

где z_i – зарядовое число i -го типа ионов; w_i – отношение концентрации полимера к концентрации данного типа ионов, которое в рассматриваемых экспериментах остается постоянным для каждой кривой. Логарифмируя соотношение (3), можно видеть, что логарифм концентрации полимера отличается от логарифма параметра подобия аддитивным слагаемым, зависящим от отношения $w = [\text{полимер}]:[\text{соль}]$:

соль]:

$$\ln(\lambda^3 C_p N_A) = -\frac{1}{2} \ln C_p - \frac{3}{2} \ln \left[4,82 \cdot 10^{-2} \left(1 + \sum \frac{z_i^2}{w_i} \right) \right]. \quad (5)$$

Таким образом, проведение измерений, в которых отношение концентраций w поддерживается постоянным, позволяет использовать двойные логарифмические координаты. При этом, если построение справедливо для случая других полимеров, то в указанных координатах кривые, аналогичные приведенным на рис. 1, должны представлять собой параллельные прямые.

Этот вывод подтверждает рис. 2, на котором показаны зависимости приведенной вязкости раствора, содержащего ПАК и низкомолекулярный электролит, для случая сульфата натрия при постоянном отношении [полимер]:[соль] для каждой кривой. Видно, что в двойных логарифмических координатах полученные зависимости действительно представляют собой семейство прямых, близких к параллельным. Эти прямые можно совместить друг с другом переносом вдоль оси абсцисс на постоянную величину, что соответствует появлению аддитивного слагаемого в формуле (5). Аналогичный результат получен и для других рассмотренных в работе систем, в которых не протекает реакция меж-

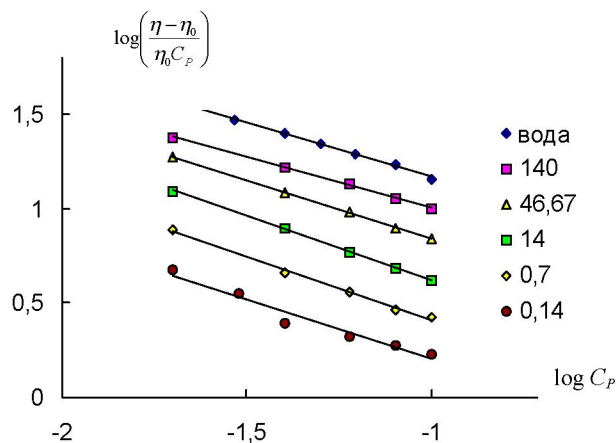


Рис. 2. Зависимость логарифма приведенной вязкости от логарифма концентрации полимера для раствора ПАК, содержащего Na_2SO_4 , при различных отношениях концентрации полимера к концентрации соли

ду полимером и низкомолекулярным электролитом.

Тот факт, что в двойных логарифмических координатах зависимость вязкости раствора от концентрации полимера представляет собой прямую, означает, что вместо правила Фюосса (1) [1, 2] целе-

сообразно использовать уравнение

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C_p} = A C_p^\sigma, \quad (6)$$

где коэффициенты A и s связаны с коэффициентами уравнений прямых на рис. 2 в соответствии с соотношением

$$\log\left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C_p}\right) = \log A + \sigma \log C_p, \quad (7)$$

т.е. построение рис. 2 позволяет непосредственно отыскать значение s на основании экспериментальных данных.

Соответствие экспериментальных результатов формуле (6) показывает рис. 3, на котором в линейном масштабе представлены зависимости приведенной вязкости от величины $C_p^{-2/3}$ (показатель $s = -2/3$ был вычислен с использованием метода наименьших квадратов) для случая NaCl. Видно, что прямые, проходящие через ноль, удовлетворительно описывают семейство экспериментально полу-

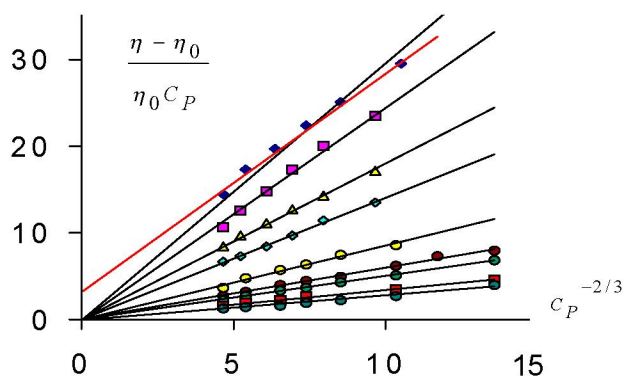


Рис. 3. Зависимости приведенной вязкости от переменной $C_p^{-2/3}$, C_p – концентрация раствора ПАК, содержащего NaCl, при различных отношениях концентрации полимера к концентрации соли

ченных кривых.

Значение s для всех результатов измерений остается близким к $-2/3$ в широком диапазоне изменения концентраций.

Определенное исключение из установленного правила представляет собой случай раствора полимера в воде без примесей соли.

Отмеченный выше результат (некоторое отклонение данных, полученных при измерениях в чистой воде, от закономерностей, описывающих растворы, содержащие соль) соответствует также выводу, сделанному в [6] при анализе набухания полимерных гидрогелей. А именно, было показано, что слу-

чай чистой воды составляет особую точку на кривой набухания гидрогеля при его описании в рамках рассмотрения одних только электростатических эффектов. Это связано с тем, что в этом случае гель оказывается окружен средой, не содержащей подвижных ионов, что и порождает особенность поведения гидрогелей при рассмотрении сил электростатического баланса.

Другим исключением является случай высоких концентраций солей, где полиэлектролитный эффект полностью подавлен. Здесь результаты теории, основанной на рассмотрении электростатических эффектов, заведомо теряют применимость.

Интерес для дальнейшего рассмотрения представляет величина $\log A$, точнее, ее зависимость от отношения концентраций полимера и соли w . Действительно, зная, как эта величина зависит от параметра w , можно предсказать значение приведенной вязкости для любой концентрации полимера и любой концентрации соли, выбирая соответствующую прямую (см. рис. 3) и находя искомую вязкость по заданной концентрации полимера.

Кроме того, сдвигом одной из параллельных прямых относительно другой вдоль оси абсцисс указанные прямые всегда можно совместить, т.е. перейти от семейства отдельных кривых к единственной обобщенной зависимости, пример которой был получен в [3]. Указанный сдвиг как раз определяется величиной $\log A$, поэтому его поведение позволяет проследить за соответствием полученных экспериментальных результатов теории [3].

Таким образом, представляет интерес рассмотреть, как величина $\log A$ зависит от отношения концентраций w . В полулогарифмических координатах зависимость коэффициента A от отношения C_p/I выражается общей кривой для различных солей, где I – вклад низкомолекулярного электролита в общую ионную силу раствора, рассчитанный по формуле

$$I = \sum_i z_i^2 C_i, \quad (4)$$

где C_i – концентрации отдельных ионов; z_i – их зарядовые числа.

Подчеркнем, что дебаевская длина, использованная в [3] для определения параметра подобия, выражается через ионную силу раствора. Следовательно, влияние низкомолекулярного электролита целесообразно охарактеризовать через его вклад в ионную силу.

При построении зависимостей $\log A$ от $\log(C_p/I)$ (рис. 4) видно, что точки, отвечающие различным

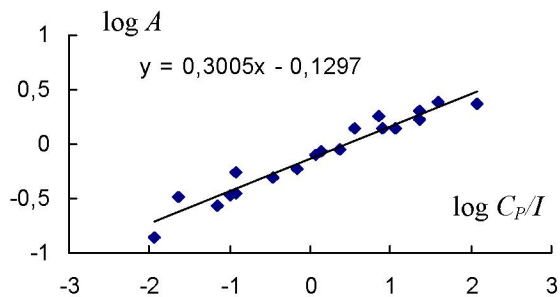


Рис. 4. Зависимость логарифма тангенса угла наклона прямых, описывающих приведенную вязкость растворов ПАК, содержащих низкомолекулярный электролит, от логарифма отношения концентрации полимера к вкладу низкомолекулярной компоненты в ионную силу

электролитам, группируются вблизи прямой, уравнение которой представлено на рисунке.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что для описания реологических характеристик раствора ПАК, содержащего низкомолекулярный электролит, достаточно только двух параметров – коэффициентов прямой, представленной на рис. 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйзенберг Г., Фуосс Р.М. Физическая химия синтетических полиэлектролитов // Некоторые проблемы современной электрохимии. М.: ИЛ, 1958. С. 11-62.
2. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб., 1992. 384 с.
3. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Шапенова Э.М., Бельникевич Н.Г., Бектуров Е.А. // ВМС. 2005. Т. 47. С. 1601.
4. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Шапенова Э.М., Бектуров Е.А. Полиэлектролитный эффект как кооперативное явление // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2004. №1(33). С.114-117.
5. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. Применение диффузионного подхода для описания набухания полиэлектролитных гидрогелей // Высокомолекулярное соединение. 1995. Т. 37, № 1. С. 147-153.
6. Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Полимерные гидрогели. Алматы: Гылым, 1998. 240 с.

Резюме

Жеке түрі Фуосс теңдеуі болатын полиэлектролиттердің тұтқырлығының концентрациялық байланыстылығына жаңа теңдеудің түрі ұсынылды.

Summary

New form of equation for concentration dependencies of viscosity of polyelectrolytes, particular case of which is Fuoss equation, is given.

*Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова МОН РК
г. Алматы*

Поступила 10.05.05г.