

УДК 678.664:547

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.Н.Прусов, О.В.Алексеева, О.В.Рожкова

Изучено влияние напряжения сдвига, температуры, природы и концентрации низкомолекулярной добавки на вязкостные свойства гидроксипропилцеллюлозы. Рассчитаны энергии активации вязкого течения. На основании совокупности данных предложены ряды чувствительности растворов полимера к действию электролитов.

Изучение реологических характеристик полимеров в водно-электролитных (неэлектролитных) средах позволяет расширить теоретические знания о возможности прогнозирования и регулирования технологических свойств жидкофазных полимерных композиций для текстильной промышленности.

Цель данного исследования состояла в установлении основных закономерностей влияния природы электролита (неэлектролита) и его концентрации на реологические характеристики систем на основе гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) в широком интервале температур при различных скоростях сдвига. Объектом изучения являлась ГПЦ со степенью замещения по оксипропильным группам равной 3 и молекулярной массой 123000, определенной методом светорассеяния. Реологические исследования 6%-ных растворов ГПЦ проводили на ротационном вискозиметре «Реотест-2.1» в диапазоне скоростей сдвига $0,166-437 \text{ с}^{-1}$ и в интервале температур $283-313 \text{ К}$ с погрешностью не более 2 %.

Макромолекулы водорастворимой ГПЦ вследствие наличия гидроксильных групп легко образуют внутри- и межмолекулярные водородные связи, а также гидратируются молекулами воды [1]. Наличие гидрофобной гидратации способствует усилению и проявлению гидрофобного взаимодействия из-за стремления неполярных фрагментов в макромолекуле ГПЦ выйти из водного окружения, чтобы не вызвать дополнительного структурирования воды при гидратации. Таким образом, определенный вклад в усиление взаимодействия между макромолекулами полимера вносит гидрофобная гидратация, имеющая энтропийный характер, что и реализуется в значительной вязкости растворов полимеров.

На рис. 1 и 2 представлены кривые течения 6%-ного водного и водно-электролитного растворов ГПЦ, которые имеют площадку независимости вязкости от напряжения сдвига и структурную ветвь. С увеличением сдвиговой деформации вяз-

кость всех изученных систем уменьшается, что обусловлено постепенным разрушением пространственной сетки водородных связей вследствие нарушения структуры водного окружения макромолекул, уменьшения гидрофобной гидратации и межмолекулярного взаимодействия, а также разворачивания полимерной цепи под действием гидродинамического потока и взаимной ориентации макромолекул вдоль оси потока.

Влияние солей на состояние макромолекул может быть связано, с одной стороны, со структурными изменениями воды, с другой - с ион-дипольным взаимодействием полимера с электролитом. В результате формируются внутримолекулярные связи, которые приводят к уплотнению макромолекулярного клубка и уменьшению вязкости полимерных растворов [2]. Следовательно, механизмы воздействия силового поля и электролитов на вязкостные свойства раствора полимера различны, хотя и приводят к одинаковому результату - снижению вязкости.

В первом приближении можно считать, что введение электролита в водную систему оказывает практически такое же влияние, как и воздействие температуры. В связи с этим в физико-химии воды введено понятие «структурная температура» $T_{\text{стр.}}$ [3], т.е. температура, при которой структура жидкой воды и ее физические свойства будут соответствовать структуре и свойствам ионного раствора при данной температуре.

На основании литературных данных можно сделать вывод, что имеются две группы электролитов: а) электролиты, для которых $T_{\text{стр.}} < T_{\text{р-ра}}$ - структурообразующие электролиты; б) электролиты, для которых $T_{\text{стр.}} > T_{\text{р-ра}}$ - структуроразрушающие электролиты. Граница между этими группами зависит, в частности, от температуры растворения. Анализ данных, приведенных на рис. 1, 2 с позиции $T_{\text{стр.}}$, показывает, что для всех изученных нами электролитов $T_{\text{стр.}} > T_{\text{р-ра}}$. Таким образом, эти неорганические электролиты независимо от того, разруша-

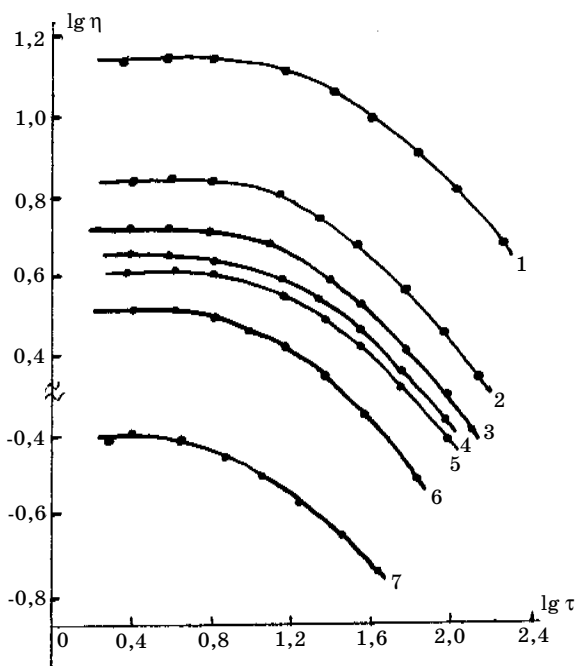


Рис. 1. Влияние природы аниона на вязкостные свойства 6%-ных водных растворов ГПЦ с добавками электролитов при $T = 293 \text{ K}$:

1 - H_2O , 2 - NaCl , 3 - NaI , 4 - NaCH_3COO , 5 - NaBr , 6 - NaNO_3 , 7 - NaClO_4 .

η - вязкость, Па с

τ - напряжение сдвига, Па

ют они или упрочняют структуру воды, являются структуроразрушающими электролитами по отношению к системам вода - эфир целлюлозы.

С другой стороны, вероятно, образование связи между катионами и полярными группами ГПЦ может происходить через молекулы воды, когда последние включены в координационные сферы ионов. С течением времени, а также в зависимости от природы катиона и его концентрации последний может в результате тепловых колебательно-трансляционных перемещений занять энергетически более выгодное положение, включив в свою координационную сферу непосредственно гидроксильные группы ГПЦ за счет более сильного ион-дипольного взаимодействия. В результате уменьшается гидратация функциональных групп ГПЦ, что подтверждается проведенными расчетами с эфирами целлюлозы [4]. Таким образом, причины, вызывающие уменьшение вязкости растворов полимера под действием электролитов и температуры, в действительности различны. Следовательно, хотя «структурная температура» является полезной концеп-

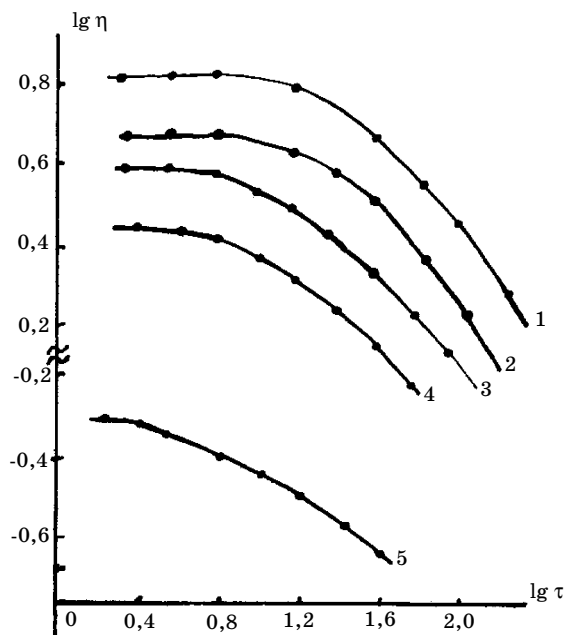


Рис. 2. Кривые течения 6%-ных водных растворов ГПЦ с добавками различных неорганических электролитов при $T = 293 \text{ K}$ и $C_{эл} = 0,1 \text{ \% масс.}$:

1 - NaCl , 2 - KCl , 3 - LiCl , 4 - CaCl_2 , 5 - NH_4Cl .

η - вязкость, Па с

τ - напряжение сдвига, Па

цией при сравнительных исследованиях, она не имеет абсолютного значения.

По степени влияния на реологические свойства растворов ГПЦ электролиты можно расположить в следующий ряд: $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{MgCl}_2 > \text{CsCl} > \text{AlCl}_3 > \text{LiCl} > \text{KCl} > \text{NaCl}$. При этом установлено, что с уве-

Таблица 1

Значения вязкости (Па с) систем ГПЦ-вода-электролит (неэлектролит) при $\lg \tau = 1$

Система	Температура, К				
	283	288	293	303	313
ОПЦ-вода	28,2	-	15,5	10,0	6,6
ОПЦ-вода-0,01% LiCl	14,5	-	9,8	5,6	-
ОПЦ-вода-0,1% LiCl	-	-	3,6	2,4	1,6
ОПЦ-вода-0,1% NaCl	10,5	-	6,9	4,3	2,8
ОПЦ-вода-0,1% KCl	11,0	-	4,5	3,5	2,8
ОПЦ-вода-0,5% KCl	20,0	-	10,0	6,9	5,0
ОПЦ-вода-0,1% CsCl	-	-	2,4	0,8	0,3
ОПЦ-вода-0,1% NaBr	-	5,0	3,6	2,5	1,7
ОПЦ-вода-0,1% NaI	-	7,1	4,7	2,0	0,9
ОПЦ-вода-0,1% NaNO_3	-	4,0	2,9	1,7	1,3
ОПЦ-вода-0,1% NaClO_4	-	1,1	0,3	-	-
ОПЦ-вода-0,1% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	-	7,2	4,0	1,5	-
ОПЦ-вода-0,1% $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-	12,6	9,6	6,9	-
ОПЦ-вода-0,1 CH_3COONa	-	6,3	4,0	2,3	-
ОПЦ-вода-0,1% $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$	1,0	0,1	-	-	-
ОПЦ-вода-0,1% бензол-сульфонат Na	-	13,5	11,0	7,2	5,5
ОПЦ-вода-1,5% мочевины	-	10,5	7,9	5,9	4,0
ОПЦ-вода-0,1% D-глюкоза	-	5,3	4,0	3,3	-
ОПЦ-вода-0,1% MgCl_2	-	-	0,8	-	-
ОПЦ-вода-0,1% AlCl_3	-	4,2	3,3	1,6	0,9
ОПЦ-вода-0,1% NH_4Cl	-	-	0,3	-	-

Таблица 2

Значения радиусов ионов (нм) по [6]

Ион	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
r	0,068	0,098	0,133	1,165	0,074	0,057	0,181	0,196	0,22

личением концентрации электролита до 0,1 % вязкость растворов ГПЦ резко уменьшается, а затем при возрастании концентрации медленно убывает.

В таблицах 1 и 2 представлены данные по вязкости для систем ГПЦ - вода - электролит (неэлектролит) при постоянном напряжении сдвига и радиусам ионов вводимых соединений. Известно, что при переходе от иона Li⁺ к Cs⁺ эффективный радиус иона возрастает. Однако прямой корреляции между величинами радиуса катиона, его заряда и изменением вязкости не наблюдается. Довольно сильное уменьшение вязкости имеет место в растворах с MgCl₂ по сравнению с растворами AlCl₃, хотя ион алюминия имеет большую плотность заряда. В связи с этим он должен сильнее взаимодействовать с обогащенными электронами атомами кислорода гидроксильных групп ГПЦ.

Данное взаимодействие в случае растворов хлорида магния несколько уменьшается из-за склонности Mg²⁺ образовывать комплексные ионы типа MgCl⁺. В случае растворов хлорида алюминия в результате гидролиза Al³⁺ в водном растворе образуются ионы типа Al(OH)²⁺, Al(OH)⁺, наличие которых, а также кислая среда (вследствие гидролиза) оказывают влияние на вязкостные свойства растворов ГПЦ. Особенно следует отметить значительное уменьшение вязкости 6%-ного раствора ГПЦ в присутствии хлорида аммония. Очевидно, здесь сказывается возможность NH₄⁺ образовывать водородные связи как с атомами кислорода, так и водорода. Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать вывод, что немаловажную роль для вязкостных свойств гидроксилсодержащего полимера играет размер катиона и его состояние в растворе.

Как следует из рис. 2, определенное влияние на вязкостные свойства раствора полимера оказывает природа неорганического аниона. При этом наибольшее влияние на вязкость 6%-ного раствора ГПЦ оказывают ионы ClO₄⁻ и C₃H₅O₂⁻. Анион ClO₄⁻ благодаря своему большому размеру и симметричной форме характеризуется небольшой и равномерной плотностью заряда и обеспечивает более равномерное распределение электронов по сравнению с диполями гидроксильных групп. Имеющиеся литературные данные [3, 5] свидетельствуют, что взаимодействие катионов воды существенно интенсивнее, чем взаимодействие типа анионов воды. Очевидно, малая плотность заря-

да и сравнительно большой размер иона ClO₄⁻ способствуют уменьшению межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами ОПЦ за счет образования малоустойчивых ассоциатов

вида анион... вода... катион, а не анион... катион. Увеличение гидрофобного радикала в ионе C₃H₅O₂⁻ по сравнению с C₂H₃O₂⁻ также способствует значительному снижению вязкости растворов полимера. В случае электролитов Na₂B₄O₇, NaCH₃COO, NaC₃H₅O₂ в результате их гидролиза образуется щелочная среда. По-видимому, изменение pH раствора в меньшей мере сказывается на изменении вязкостных свойств систем, чем природа аниона.

Введение электролита ароматического ряда бензолсульфоната натрия оказывает незначительное влияние на вязкость растворов полимера, что может быть связано с образованием довольно сильной водородной связи RSO₃⁻... H₂O и значительным взаимодействием катиона металла с этим анионом [5].

По своему влиянию на вязкостные свойства растворов ГПЦ в зависимости от природы аниона электролиты можно расположить в следующий ряд: NaC₃H₅O₂ > NaClO₄ > NaNO₃ > NaBr = NaCl > > CH₃COONa = Na₂B₄O₇ > NaI > Na₂C₂O₄ > C₆H₅SO₃Na.

Величина энергии активации вязкого течения может служить косвенной характеристикой прочности структуры в растворе. Для ее нахождения были использованы данные реологических измерений вязкости при постоянном напряжении сдвига lg τ = 1. В табл. 3 представлены величины кажущихся энергий активации вязкого течения 6%-ного водного и водно-электролитного растворов ГПЦ, которые связаны с разрывом межмолекулярных связей. Уменьшение энергии активации вязкого течения при введении электролитов в водные растворы убедительно доказывает, что разрушение межмолекулярных связей между макромолекула-

Таблица 3

Значения кажущейся энергии активации вязкого течения E, кдж/моль

Система	Температурный интервал, К	Концентрация электролита, % масс.	E
ОПЦ-вода	283-313	-	35,3
ОПЦ-вода-LiCl	283-303	0,01	33,7
		0,1	31,7
ОПЦ-вода-NaCl	283-313	0,1	32,6
ОПЦ-вода-KCl	293-313	0,1	32,3
		0,5	33,4
ОПЦ-вода-NaBr	288-313	0,1	31,8
ОПЦ-вода-NaNO ₃	283-313	0,1	34,7
ОПЦ-вода-Na ₂ C ₂ O ₄	288-313	0,1	30,7
ОПЦ-вода-бензолсульфонат Na	288-313	0,1	27,2
ОПЦ-вода-мочевина	288-313	0,1	27,9
ОПЦ-вода-D-глюкоза	288-303	0,1	20,5

ми ГПЦ происходит в результате изменения структуры водного раствора, частичной потери молекулами ГПЦ гидратной оболочки в результате включения гидроксильных групп ГПЦ в координационную сферу ионов. Вследствие этого возможно изменение конформации макромолекул ГПЦ, имеющих червеобразную форму. Однако из-за отсутствия детальной информации о молекулярных характеристиках макромолекул в присутствии электролитов необходимы дальнейшие исследования с

привлечением дополнительных методов исследования.

Выявленные особенности течения растворов полимера в присутствии электролитов (неэлектролитов) были использованы для разработки композиционных составов для печати хлопчатобумажных тканей активными красителями, что позволило повысить интенсивность окраски и четкость контуров рисунка, а также уменьшить жесткость тканей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. 380 с.
2. Ануфриева Е.В., Громова Р.А., Луцкич В.Б. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1996. Т. 38Б. № 9. С. 1614-1618.
3. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М.: Наука, 1976. 262 с.
4. Милованов А.Д., Прусов А.Н. Влияние электролита на растворимость и геометрические характеристики макромолекул Na-карбоксиметилцеллюлозы и метилцеллюлозы в воде. Иваново, 1994. 31 с. Деп. в ВИНТИ 04.05.94, № 1074-B94.
5. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
6. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.

*Институт химии растворов РАН,
г. Иваново*

Получено 28.10.97 г.

INFLUENCE OF ELECTROLYTES ON VISCOSITY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF HYDROXYPROPYLCELLULOSE

A.N.Prusov, O.V.Alexeeva and O.V.Rozhkova

Relationship between shear stress, temperature, nature and concentration of low molecular additive and viscosity of solutions of hydroxypropylcellulose has been investigated, the activation energy values for viscous flow being calculated. On the basis of these data, rows of sensitivity of solutions of hydroxypropylcellulose to electrolytes are proposed.