

ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2021 г. С. А. Вшивков^{а,*}, Е. В. Русинова^а, А. С. Абу Салех^а

^аУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

Поступила в редакцию 23.01.2021 г.

После доработки 23.01.2021 г.

Принята к публикации 06.02.2021 г.

Приведены данные о вязкости водных растворов полиакриловой и полиметакриловой кислот в магнитном поле и в его отсутствие. Впервые для систем полиэлектролит – растворитель показано, что магнитное поле приводит к значительному увеличению вязкости растворов.

Ключевые слова: растворы полиэлектролитов, вязкость, магнитное поле

DOI: 10.31857/S0044453721100277

В 1953 г. в работе [1] было описано влияние магнитного поля на реологические свойства магнитных жидкостей, суспензий парамагнитных частиц с диаметром 7–20 нм в немагнитной жидкой среде. Для систем на основе карбонила и оксида железа в загущенном льняном масле и глицерине было обнаружено увеличение вязкости (в 1.5 раза) под влиянием магнитного поля. Позже магнитовязкий эффект (увеличение вязкости в магнитном поле) в феррожидкостях был изучен в ряде экспериментальных работ [2–15]. Обзоры достижений в науке о магнитных жидкостях можно найти в работах [16–18].

В 2012 г. магнитовязкий эффект был обнаружен для растворов диамагнитных макромолекул [19]. Для систем гидроксипропилцеллюлоза – ДМФА и этилцеллюлоза – ДМАА было показано, что магнитное поле увеличивает вязкость растворов в 3.5–4 раза. Позже аналогичные зависимости были обнаружены для ряда других систем полимер–растворитель [20]. Теория взаимодействия диамагнитных макромолекул с магнитным полем находится в стадии развития [21–23]. Влияние поля заключается в ориентации макромолекул относительно силовых линий в направлении, зависящем от знака анизотропии диамагнитной восприимчивости макромолекул полимера. Ориентация наблюдается при соблюдении следующих условий [21, 22]: 1) частица должна быть анизодиаметричной; 2) объем частицы должен быть больше соответствующей критической величины, 3) среда должна быть маловязкой.

Актуальными объектами для продолжения аналогичных исследований являются растворы полиэлектролитов [24–26], что обусловлено их

важной ролью в природе и в технологических процессах, а также возможностью моделирования поведения сложных биологических объектов (белков, нуклеиновых кислот).

Структура водных растворов полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот была изучена в работах [27–29]. Ассоциация макромолекул ПМАК в воде изучена методом компьютерного моделирования в работе [27]. Расчеты показали, что межцепочечная ассоциация ПМАК происходит только в результате образования водородных связей между группами –СООН. Гидратация ПМАК осуществляется посредством образования водородных связей между атомами водорода групп –СООН и атомами кислорода молекул воды в ближайшей координационной оболочке. Авторы [28] отмечают, что различие в свойствах растворов ПАК и ПМАК вызвано наличием –СН₃ групп в ПМАК. Это приводит к возникновению гидрофобных взаимодействий в водных растворах. В работе [29] методами спектра мутности, динамического светорассеяния и вискозиметрии обнаружено, что макромолекулы ПМАК в разбавленных растворах имеют более компактную структуру, чем ПАК. Так, для образцов ПАК и ПМАК с молекулярными массами 6.0×10^4 и 5.3×10^4 соответственно характеристическая вязкость системы ПАК–вода составляет 0.64 дл/г, а для системы ПМАК–вода 0.07 дл/г.

Данные о влиянии магнитного поля на реологические свойства растворов полиэлектролитов отсутствуют. При этом известно, что на заряженную частицу, движущуюся в магнитном поле, влияет сила Лоренца $F = qvB \sin \alpha$ [30], значение

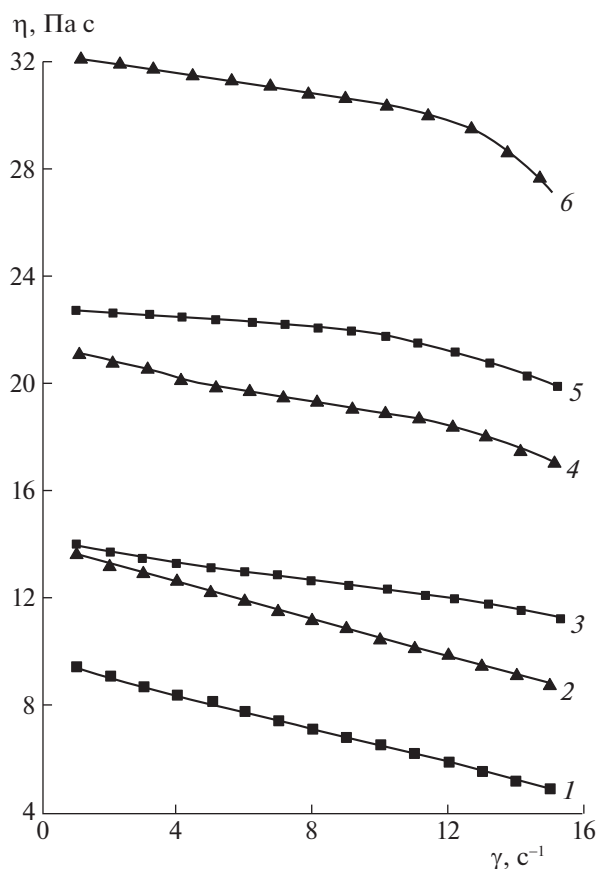


Рис. 1. Зависимости вязкости водных растворов ПАК от скорости сдвига; $\omega_2 = 0.32$ (1, 2), 0.35 (3, 4) и 0.39 (5, 6). $H = 0$ (1, 3, 5) и 3.7 кЭ (2, 4, 6), ω_2 – массовая доля полимера в растворе.

которой определяется величиной заряда (q), скоростью частицы (v), модулем вектора индукции магнитного поля (B) и углом (α) между вектором индукции магнитного поля и направлением движения. Эта сила может изменять направление движения ионов в растворах полиэлектролитов, что должно приводить к изменениям их вязкости в магнитном поле. Таким образом, влияние магнитного поля на реологическое поведение растворов полиэлектролитов может быть обусловлено двумя причинами: диамагнетизмом макромолекул и зарядом макроионов.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния магнитного поля на вязкость систем полиакриловая кислота–вода и полиметакриловая кислота–вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы ПАК с молекулярной массой $M_{\eta} = 2.9 \times 10^4$ и ПМАК с $M_{\eta} = 3.8 \times 10^4$. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду, чистоту которой оценивали по

величине показателя преломления, определяемого на рефрактометре Аббе NAR-2T. Растворы готовили в течение 5 сут при 298 К, помещали в рабочий узел реометра при 298 К, выдерживали в течение 15 мин, после чего скорость сдвига равномерно увеличивали от 0 до 15 с^{-1} в течение 900 с. Аналогично проводили эксперименты в магнитном поле.

Измерения вязкости раствора проводили с помощью модифицированного реометра Rheotest RN 4.1, рабочий узел которого был изготовлен из маломагнитного вещества – латуни. Погрешность определения вязкости не превышала 5%. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства использовали магнит, создающий постоянное магнитное поле с напряженностью $H = 3.7$ кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора. Напряженность поля измеряли миллитесламетром ТПУ, изготовленным ЗАО “НП Центр” (Москва). Относительная погрешность определения H не превышала 1.5%. При вращении металлического ротора в магнитном поле возникает тормозящий момент, называемый электромагнитным моментом M_e [31]. В результате фиксируемое значение напряжения сдвига получается больше истинного на величину, связанную с электромагнитным моментом. Для учета M_e была построена корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле, между поверхностями цилиндров которого находился воздух. Истинное значение напряжения сдвига для растворов получали как разницу между измеренной величиной и определенной по корректировочной зависимости для одной и той же скорости сдвига. Детальное описание методики приведено в работе [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 показаны зависимости вязкости водных растворов ПАК и ПМАК от скорости сдвига в магнитном поле и в его отсутствие. Растворы являются неньютоновскими жидкостями, что проявляется в снижении вязкости с увеличением скорости сдвига. Уменьшение вязкости обусловлено разрушением исходной структуры растворов и ориентацией макромолекул и их ассоциатов по направлению течения.

Магнитное поле увеличивает вязкость растворов. Рост вязкости может быть обусловлен следующими причинами. 1) Ориентацией макромолекул относительно силовых линий поля, обусловленной их диамагнитной анизотропией. Это приводит к образованию надмолекулярных частиц и увеличению вязкости. Аналогичные данные описаны в работах [19, 20] для растворов производных целлюлозы.

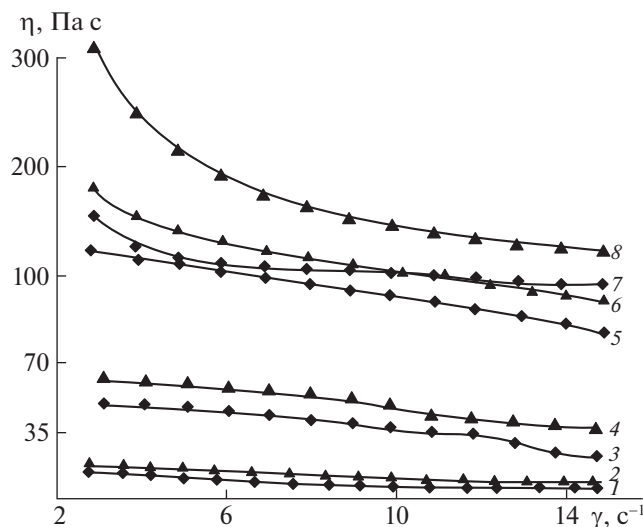


Рис. 2. Зависимости вязкости водных растворов ПМАК от скорости сдвига; $\omega_2 = 0.25$ (1, 2), 0.32 (3, 4), 0.35 (5, 6) и 0.39 (7, 8), $H = 0$ (1, 3, 5, 7) и 3.7 кЭ (2, 4, 6, 8).

2) Молекулы ПАК и ПМАК диссоциируют в водных растворах на ионы. Заряженные частицы, движущиеся в магнитном поле, подвергаются воздействию силы Лоренца, которая изменяет направление движения макроанионов в зазоре между ротором и статором и, следовательно, может приводить к изменению вязкости растворов.

Изученные растворы являются неньютоновскими жидкостями, что проявляется в снижении вязкости с увеличением скорости сдвига. Уменьшение вязкости, обусловлено разрушением исходной структуры растворов и ориентацией макромолекул и их ассоциатов по направлению течения.

Магнитное поле увеличивает вязкость растворов. Рост вязкости может быть обусловлен следующими причинами. 1) Ориентацией макромолекул относительно силовых линий поля, обусловленной их диамагнитной анизотропией. Это приводит к образованию надмолекулярных частиц и увеличению вязкости. Аналогичные данные описаны в работах [3, 4, 24, 25] для растворов производных целлюлозы. 2) Молекулы ПАК и ПМАК диссоциируют в водных растворах на ионы.

На рис. 3 показаны концентрационные зависимости вязкости растворов ПАК и ПМАК в магнитном поле и в его отсутствие. Были выбраны значения вязкости, соответствующие низким скоростям сдвига ($\gamma = 2 \text{ c}^{-1}$), поскольку при малых γ исходная структура раствора разрушается механическим полем в меньшей степени.

С увеличением концентрации полимера вязкость раствора увеличивается, что обусловлено увеличением межцепного взаимодействия. Магнитное поле приводит к значительному увеличению вязкости по причинам, описанным выше.

На рис. 4 показаны концентрационные зависимости относительной вязкости η/η_0 систем ПАК – вода и ПМАК – вода (η и η_0 – вязкости растворов в магнитном поле и в его отсутствие соответственно).

В исследуемом диапазоне составов значения относительной вязкости больше единицы. С увеличением концентрации полимера значения η/η_0 уменьшаются. Это может быть обусловлено увеличением плотности флуктуационной сетки зацеплений, препятствующей процессам ориентации макромолекул в поле. Наряду с этим при увеличении концентрации поликислот степень диссоциации карбоксильных групп уменьшается. Соответственно, уменьшается и величина заряда

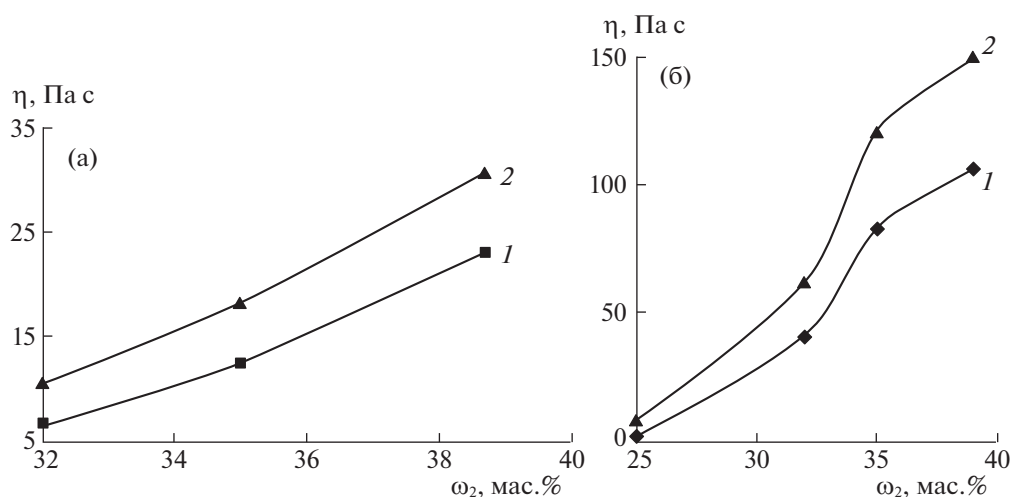


Рис. 3. Концентрационные зависимости вязкости растворов ПАК (а) и ПМАК (б); $H = 0$ (1), 3.7 кЭ (2).

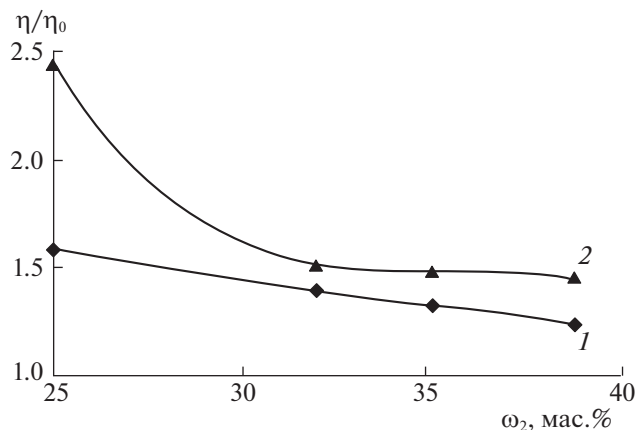


Рис. 4. Концентрационные зависимости относительной вязкости η/η_0 систем ПАК – вода (1) и ПМАК – вода (2).

макроанионов. Это приводит к уменьшению силы Лоренца, т.е. к ослаблению влияния магнитного поля на свойства системы.

Таким образом, изучены реологические свойства систем ПАК–вода и ПМАК–вода в постоянном магнитном поле и в его отсутствие. Впервые для системы полиэлектролит–растворитель показано, что магнитное поле может приводить к увеличению вязкости растворов в 1.5–2.5 раза.

Авторы благодарят С.А. Тадевосяна за участие в эксперименте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Harvey E.N., Jr.* // J. Coll. Sci. 1953. V. 8. P. 543.
2. *McTague J.P.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 1. P. 133.
3. *Shliomis M.I.* // Sov. Phys. JETP. 1972. V. 34. № 6. P. 1291.
4. *Демчук С.А., Кордонский В.И., Шульман З.П.* // Магнитная гидродинамика. 1977. № 2. С. 35.
5. *Шульман З.П., Кордонский В.И., Залцгендлер Э.А.* // Там же. 1979. № 1. С. 39.
6. *Шульман З.П., Кордонский В.И., Залцгендлер Э.А. и др.* // Там же. 1984. № 3. С. 3.
7. *Варламов Ю.Д., Каплун А.Б.* // Там же. 1986. № 3. С. 43.
8. *Варламов Ю.Д., Каплун А.Б.* // Там же. 1983. № 1. С. 33.
9. *Коломенцев А.В., Кордонский В.И., Протасевич Н.А. и др.* // Там же. 1988. № 4. С. 25.
10. *Кашевский Б.Э., Кордонский В.И., Прохоров И.В.* // Там же. 1988. № 1. С. 35.
11. *Кордонский В.И., Городкин С.Р., Протасевич Н.А.* // Там же. 1989. № 2. С. 133.
12. *Кашевский Б.Э., Кордонский В.И., Прохоров И.В. и др.* // Там же. 1990. № 2. С. 11.
13. *Шлиomis M.I.* // Успехи физ. наук. 1974. Т. 112. № 3. С. 427.
14. *Вшивков С.А., Русинова Е.В., Сафронов А.П. и др.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 336. <https://doi.org/10.7868/S0044453715020375>
15. *Вшивков С.А., Галяс А.Г., Ознобихин А.Ю.* // Коллоидн. журн. 2014. Т. 76. № 3. С. 319. *Vshivkov S.A., Galyas A.G., Oznobikhin A.Y.* // Coll. J. 2014. V. 76. P. 292. <https://doi.org/10.1134/S1061933X1402015X>
16. *Odenbach. S.* // J. Phys. Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 1135.
17. *Ilg P., Odenbach S.* // Colloidal Magnetic Fluids: Basics, Development and Application of Ferrofluids, Lect. Notes Phys. 763 (Springer, Berlin Heidelberg 2009). <https://doi.org/10.1007/978-3-540-85387-9>
18. *Blums E., Cebers M., Maiorov M.M.* Magnetic Fluids. Berlin, New York, Walter de Gruyter, 1997. 416 p.
19. *Вшивков С.А., Русинова Е.В., Галяс А.Г.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2012. Т. 54. № 11. С. 1596. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G.* // Polymer Science. Ser. A. 2012. V. 54. № 11. P. 827. <https://doi.org/10.1134/S0965545X1211003X>
20. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V.* Magnetorheology of Polymer Systems. Chapter 1 in book “Polymer Rheology”. InTechOpen, 2018. P. 3. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75768>.
21. *Kimura T.* // Polymer J. 2003. V. 35. № 11. P. 823.
22. *Moore J.S., Stupp S.I.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 2. P. 282.
23. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* Физика и химия полимеров. Поведение диамагнитных макромолекул в магнитном поле. СПб.: Лань, 2018. 85 с.
24. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
25. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967. 398 с.
26. *Тенфорд Ч.* Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. 772 с.
27. *Chockalingam R., Natarajan U.* // Mol. Simul. 2015. V. 41. № 13. P.1110 <https://doi.org/10.1080/08927022.2014.947481>
28. *Бириштейн Т.М., Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1965. Т. 7. № 2. С. 372.
29. *Vshivkov S.A., Soliman T.S., Kluzhin E.S., Kapitanov A.A.* // J. of Molecular Liquids. 2019. V. 294. 111551. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111551>
30. *Яворский Б.М., Детлаф А.А.* Справочник по физике. М.: Наука, 1968. 940 с.
31. *Кошкин Н.И., Ширкевич М.Г.* Справочник по элементарной физике. М.: Наука, 1988. 256 с.