

УДК 541.64:541.68 + 678.744

Исследование ультразвуковой деструкции полиметакрилата натрия в наполненных дисперсными металлами водных растворах

П.Н. Логвиненко, Т.В. Дмитриева, Л.О. Карсим, С.В. Рябов

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Изучены кинетика ультразвуковой деструкции и реология обработанных ультразвуком водных растворов полиметакрилата натрия. Установлено, что кинетические кривые изменения степени полимеризации после УЗ обработки исходных растворов и в присутствии дисперсного никеля удовлетворительно описываются уравнением экспоненты, в то время как в присутствии дисперсного железа наблюдается отклонение от экспоненты. Это объясняется протеканием встречного процесса – связывания образующихся фрагментов макромолекул катионами железа с образованием комплексов, придающих красный цвет озвученным растворам.

Ключевые слова: растворы полиэлектролитов, ультразвуковая деструкция, дисперсные металлы, реология.

Водорастворимые полимеры и полиэлектролиты, например полиакриламид (ПАА) и его аналоги, нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства в качестве флокулянтов, гидрофобизаторов поверхности, стабилизаторов дисперсных систем [1–3], активирующих добавок в технологических составах (ТС) для механической обработки металлов [4]. Следует отметить, что активирующие свойства полимерной добавки проявляются в условиях воздействия на макромолекулы поля механических напряжений и каталитического влияния свежесформированной поверхности металла, в результате чего возможно протекание гетерогенного процесса разрыва, т.е. механодеградации полимерных цепочек. Учитывая это обстоятельство, были детально изучены [5] закономерности ультразвуковой деструкции ПАА в водных растворах, наполненных порошками металлов. Поскольку ПАА и его аналоги обладают рядом недостатков – низкая солестойкость, термодеструкция, значительные адсорбционные потери [1–3], представляет интерес исследование возможности использования для этих целей синтетических и природных полиэлектролитов (ПЭ), обычно применяемых в промышленности в качестве загустителей [6–10], устойчивых к воздействию неорганических солей и высоких температур.

Целью данной работы является изучение сонолиза водных растворов ПЭ и влияния ультразвуковой (УЗ) обработки на реологические характеристики – динамическую (η_d) и кинематическую (η_k) вязкость. В качестве ПЭ использовали полиметакрилат натрия (Na-ПМАК) с молекулярной массой (ММ), равной

220000, полученный радикальной полимеризацией с использованием в качестве инициатора персульфата калия [11].

Обработку растворов ультразвуком осуществляли генератором УЗДН-1 ($f = 22$ кГц) в термостатируемых стеклянных пробирках при объеме пробы облучаемого раствора 20 см³ и объеме навески дисперсных металлов (Fe, Ni) 3 см³, средний размер частиц составлял 100 мкм. Общая поглощенная акустическая и удельная мощность, измеренные с помощью сравнительного калориметрического метода [12], равны 70 Вт и $7,2 \cdot 10^4$ Вт·м⁻² соответственно.

После УЗ обработки водные растворы Na-ПМАК очищали от высокодисперсных металлических частиц центрифугированием при $n = 200$ с⁻¹.

Реологические параметры исходных и озвученных водных растворов Na-ПМАК η_d и η_k изучали соответственно на ротационном вискозиметре "Реотест-2" и капиллярном вискозиметре ВПЖ-2 при температуре 30 °С.

Для расчетов динамической вязкости использовали соотношение:

$$\eta_d = Z \cdot L \cdot f \text{ спз,}$$

где: Z и f – константы прибора; L – показания шкалы прибора.

Кинематическую вязкость определяли по формуле:

$$\eta_k = 0,007914 \frac{q}{980,7} \cdot t \text{ сст,}$$

где t – время истечения раствора в секундах.

Объектом исследований были разбавленные растворы Na-ПМАК, поскольку именно при таких

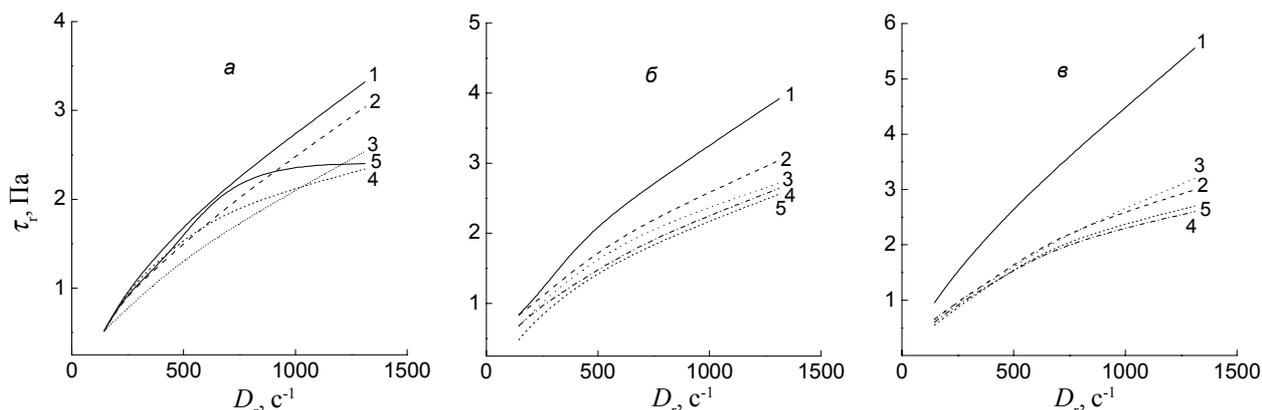


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига водных растворов с концентрацией полиметакрилата натрия 0,05 (а); 0,10 (б) и 0,20 % (в) от скорости деформации и времени обработки ультразвуком: 0 – 1; 20 – 2; 40 – 3; 60 – 4 и 80 с – 5

концентрациях целесообразно введение ПЭ в технологические составы для механической обработки металлов.

Согласно закону Ньютона [13], зависимость напряжения сдвига (τ) от скорости сдвига (D_r) для идеальных жидкостей является линейной и выражается уравнением:

$$\tau = \eta_d \cdot D_r.$$

Нелинейный характер полученных экспериментально зависимостей $\tau = f(D_r)$, приведенных на рис. 1, свидетельствует о том, что водные растворы Na-ПМАК представляют собой псевдопластичную жидкость [13]. После УЗ обработки характер зависимостей $\tau = f(D_r)$ не изменяется, однако существенно уменьшаются значения τ , особенно при более высоких концентрациях Na-ПМАК.

Известно [14], что смачивающие и проникающие свойства ТС в значительной мере определяются их реологическими параметрами, которые особенно чувствительны к температуре и изменению ММ, вводимого в технологические составы полимера. В связи с этим изучены влияние температуры и времени УЗ обработки на η_d и η_k водных растворов Na-ПМАК.

Как видно из представленных на рис. 2 данных, значения η_d резко снижаются уже при кратковременном ($\tau_{\text{озв.}} = 20$ с) облучении, а при увеличении времени УЗ обработки до 80 с значения η_d растворов Na-ПМАК приближаются, особенно для низких концентраций Na-ПМАК, к значениям η_d растворителя, т.е. воды. Следует отметить, что в области высоких температур (70–80 °С) значения η_d озвученных ($\tau_{\text{озв.}} = 80$ с) растворов оказываются ниже, чем значения η_d дистиллированной воды. Можно предположить, что это обусловлено появлением в озвученном растворе, наряду с фрагментами макромолекул Na-ПМАК, низкомолекулярных соединений, способных изменять структурное состояние воды [15].

С результатами исследований η_d хорошо коррелируют зависимости η_k водных растворов Na-ПМАК от времени УЗ обработки, температуры и концентрации ПЭ, приведенные на рис. 3.

По результатам исследований η_k по уравнению Хаггинса [16] рассчитаны значения характеристической вязкости $[\eta]$ для исходного и озвученных растворов Na-ПМАК, которую обычно используют при определении ММ полимеров по уравнению Марка-

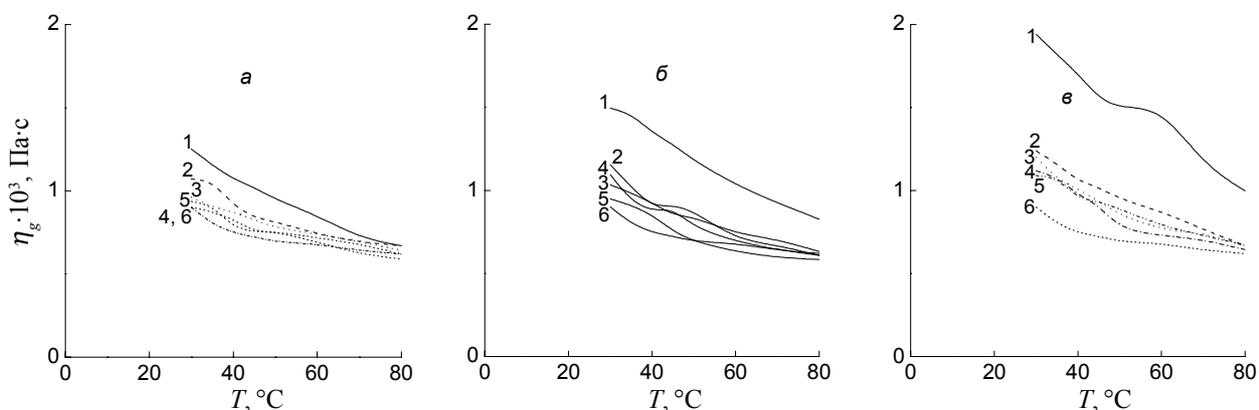


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости водных растворов, с концентрацией полиметакрилата натрия 0,05 (а); 0,10 (б) и 0,20 % (в) от температуры и времени обработки: 0 – 1; 20 – 2; 40 – 3; 60 – 4; 80 – 5 и 0 с – 6 (вода)

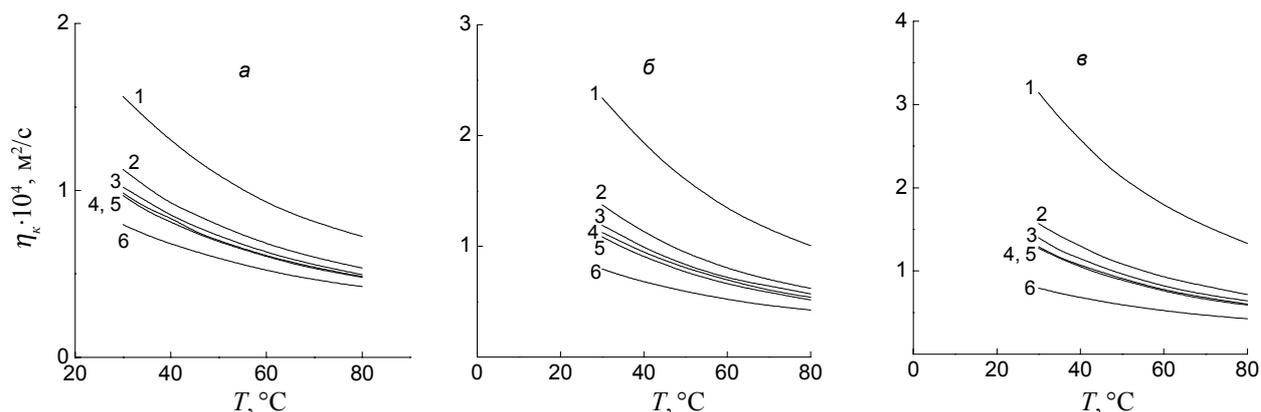


Рис. 3. Зависимость кинематической вязкости водных растворов с концентрацией полиметакрилата натрия 0,05 (а); 0,10 (б) и 0,20 % (в) от температуры и времени обработки ультразвуком: 0 – 1; 20 – 2; 40 – 3; 60 – 4; 80 – 5 и 0 с – 6 (вода)

Хаувинка-Куна [16].

В соответствии с теоретическими расчетами для ПЭ уравнение Марка-Хаувинка-Куна имеет вид [16]:

$$[\eta] = KM^2.$$

Действительно, согласно с полученными в [17] экспериментальными данными, наблюдается квадратичная зависимость $[\eta]$ от степени полимеризации (P) Na-ПМАК.

Используя полученные нами значения $[\eta]$ исходных и озвученных растворов и калибровочную кривую $\frac{[\eta_{\text{уд}}]_{c \rightarrow 0}}{c} = f(P)$ [17] построены кинетические

кривые механодеструкции Na-ПМАК при обработке ультразвуком, приведенные на рис. 4.

Для описания кинетики ультразвуковой деструкции полимеров используют уравнение Шмида [18] или Голубева [19], применимые для разбавленных растворов. Согласно [20], кинетика ультразвуковой деструкции полимеров в водных растворах удовлетворительно описывается уравнением экспоненты:

$$P_t = P_0 \cdot e^{-kt}$$

где: P_0 – степень полимеризации до УЗ обработки; P_t – степень полимеризации в момент времени t ; k – константа скорости реакции механодеструкции.

Анализ кинетических кривых (рис. 4) механодеструкции Na-ПМАК под воздействием УЗ обработки показывает, что в отсутствие дисперсных металлов экспериментальные результаты удовлетворительно описываются, согласно проведенным расчетам, уравнением экспоненты и при концентрации (C) полимера 0,05 % константа скорости реакции механодеструкции (k) равна $0,019 \pm 0,007$. При увеличении содержания полимера до 0,1 и 0,2 % k уменьшается до $0,015 \pm 0,005$, что можно объяснить увеличением доли энергии УЗ колебаний, расходуемой на разрушение флуктуационной сетки физических связей, образующейся при концентрации полимера в растворе больше критической ($C > C_{\text{кр}}$).

Как видно из рисунка, значения предельной степени полимеризации ($P_{\text{пр}}$) [20] достигаются в диапазоне $\tau_{\text{озв.}} = 80\text{--}100$ с, в то время как при сонолизе водных растворов ПАА значения $P_{\text{пр}}$ достигаются при $\tau_{\text{озв.}} = 10\text{--}15$ с, что свидетельствует о сравнительно большей устойчивости макромолекул Na-ПМАК к воздействию ультразвуковых колебаний.

Введение дисперсных железа и никеля в облучаемые растворы Na-ПМАК заметно изменяет как ход кинетических кривых реакции механодеструкции, так и значения $P_{\text{пр}}$, а характер изменений существенно зависит от природы металла. В присутствии дисперсного никеля кинетические кривые механокрекинга Na-ПМАК (рис. 4, кривые 4, 6) удовлетворительно описываются уравнением экспоненты, а значение k увеличивается при уменьшении концентрации ПЭ в растворе, что сопровождается снижением $P_{\text{пр}}$ по сравнению

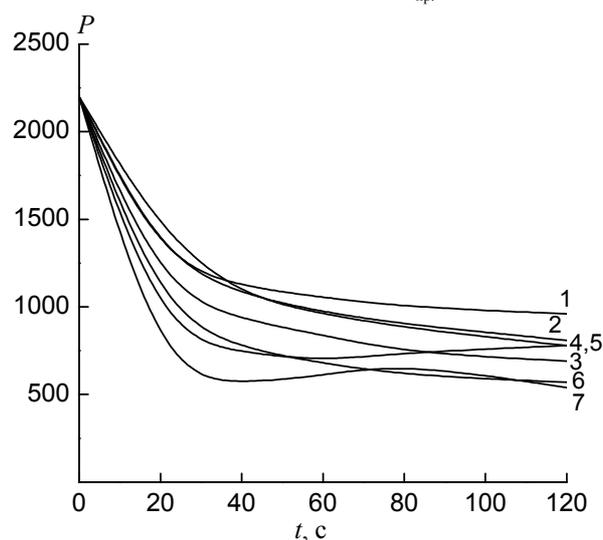


Рис. 4. Кинетика механодеструкции полиметакрилата натрия в водных растворах с концентрацией 0,20 (1, 4, 5); 0,10 (2, 6, 7) и 0,05 % (3) при обработке ультразвуком ненаполненных растворов (1–3), в присутствии дисперсного никеля (4, 6) и железа (5, 7)

со значением $P_{пр}$ в случае УЗ обработки ненаполненных растворов Na-ПМАК (рис. 4, кривые 1–3).

В присутствии дисперсного железа экспоненциальная зависимость кинетики изменения степени полимеризации $P = f(t)$ удовлетворительно выполняется только на первом этапе УЗ обработки ($\tau_{озв.} = 20–60$ с). Рассчитанное по этим трем точкам значение $k = 0,034 \pm 0,009$, а значения $P_{пр}$ значительно ниже, чем при сонолизе Na-ПМАК в присутствии дисперсного никеля. При увеличении времени УЗ обработки ($\tau_{озв.} > 60$ с) значения P , рассчитанные по данным измерений кинематической вязкости, заметно увеличиваются (рис. 4, кривые 5, 7). Это можно объяснить протеканием встречного процесса – связывания образующихся фрагментов макромолекул катионами железа с образованием комплексов, о чем свидетельствует появление темнокрасной окраски в облученных

растворах Na-ПМАК при $\tau_{озв.} \geq 80$ с.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что реологические свойства водных растворов Na-ПМАК определяются концентрацией ПЭ и временем УЗ обработки.

Установлено, что кинетика ультразвуковой деструкции водных растворов Na-ПМАК удовлетворительно описывается уравнением экспоненты. Введение порошков железа или никеля в облучаемые растворы Na-ПМАК заметно изменяет ход кинетических кривых, сопровождается увеличением константы скорости реакции механокрекинга макромолекул и снижением значений предельной степени полимеризации ПЭ, а характер изменений существенно зависит от природы металла. Полученная информация может быть полезна при разработке технологических составов для механической обработки металлов.

Литература

1. Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д. Полиакриламид. – Киев: Техніка, 1969. – 136 с.
2. Бектуров Е.А., Бокаюва З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. – Алма-Ата: 1981. – 248 с.
3. Ненпер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. – М.: Мир, 1986. – 487 с.
4. Проскураков Ю.Г., Логвиненко П.Н. Технологические свойства и некоторые аспекты механизма действия полимерсодержащих СОЖ // Полимерабразивные технологические материалы и инструменты в металлообработке. – Киев: Наук. думка, 1981. – С. 131 – 137.
5. Логвиненко П.Н., Дмитриева Т.В., Брюзгина Н.Д. и др. // Композиц. полимер. материалы. – 1988. - № 38. – С. 54 – 58.
6. Посев И.П., Тростянская Е.В. Химия синтетических полимеров – М.: Госхимиздат, 1960. – 574 с.
7. Ремов Н.Н. Исследование возможности применения водорастворимых полимеров в качестве присадок для систем охлаждения судовых дизелей. Сборник трудов. – КГУ. Калининград: Изд-во Калининград. гос. унта. – 2002. – С. 47–48.
8. Битекенова А.Б., Нуркеева З.С. // Изв. научн.-техн. о-ва "КАХАК". – 2002. - № 7. – С. 30 – 34.
9. Подкуйко П.А., Царик Л.Я., Зайцев Н.В. // Хим. промышленность. – 2003. - № 3. – С. 10 – 132.
10. Кисленко В.Н., Олейник Л.П. // Журн. прикл. химии. – 2002. – 75, № 9. – С. 1529 – 1532.
11. Мягченков В.А., Куренков В.Ф., Ахмедьянова Р.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 1984. – 26, № 5. – С. 340 – 344.
12. Маргулис М.А., Мальцев А.Н. // Журн. физ. химии – 1969. – 43, № 4. – С. 1055 – 1059.
13. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. – М.: Высшая школа, 1972. – 320 с.
14. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием: Справочник / Под ред. С.Г. Энтелиса, Э.М. Берлинера. – М.: Машиностроение, 1986. – 351 с.
15. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Издательство АН СССР, 1957. – 180 с.
16. Шур А.М. Высокомолекуляр. соединения. – М.: Высшая школа, 1971. – 520 с.
17. Бреслер С.Е. Успехи химии и технологии полимеров. – М.: Госхимиздат. сб.2, 1957. – 296 с.
18. Schmid G., Pomell O.Z. // Phys. Chem. – 1940. – 186, N 3. – S. 113 – 116.
19. Голубев С.В., Семчиков Ю.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. техн. – 1983. – 26, № 12. – С. 1483 – 1486.
20. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1978. – 384 с.

Поступила в редакцию 28 сентября 2012 г.

Дослідження ультразвукової деструкції поліметакрилату натрію в наповнених дисперсними металами водних розчинах

П.М. Логвиненко, Т.В. Дмитрієва, Л.О. Карсим, С.В. Рябов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Досліджені кінетика ультразвукової деструкції та реологія оброблених ультразвуком водних розчинів поліметакрилату натрію. Встановлено, що кінетичні криві зміни ступеня полімеризації поліметакрилату натрію після ультразвукової (УЗ) обробки вихідних розчинів і за наявності дисперсного нікелю задовільно описуються рівнянням експоненти, в той час як за наявності дисперсного заліза спостерігається відхилення від експоненти. Це можна пояснити перебігом зустрічного процесу – зв'язування виникаючих фрагментів макромолекул катіонами заліза з утворенням комплексів, які надають розчинам червоного кольору.

Ключові слова: розчини поліелектроліту, ультразвукова деструкція, дисперсні метали, реологія.

Studying of ultrasonic destruction of the sodium polymethacrylate water solutions filled by dispersed metals

P.M. Logvinenko, T.V. Dmitrieva, L.O. Karsim, S.V. Riabov

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Kinetics of ultrasonic destruction and rheology of the sodium polymethacrylate water solutions filled by dispersed metals, after being treated by ultrasound were studied. It was established, that kinetic curves corresponding to changing of the sodium polymethacrylate's polymerization level after being treated of starting solutions by ultrasound and in the presence of dispersed nickel could be described satisfactorily by exponent, but, at the same time, while ferrum being applied one could see a deviation from the exponent. This fact may be explained by involving of counter process – binding of macromolecules fragments emerged by ferrum cations and complex formation, resulting in red-coloring of solutions.

Keywords: polyelectrolytes, ultrasonic destruction, dispersed metals, rheology.