УДК 678.1:541.68

## И. В. Шуляк, аспирант (БГТУ);

**Е. И. Грушова**, доктор технических наук, профессор (БГТУ); **А. Н. Паськова**, студентка (БГТУ)

## ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ И ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

Проведен комплексный анализ состояния макромолекул ПЭГ различной молекулярной массы в водных и водно-солевых растворах. Определены характеристические вязкости с использованием различных линейных экстраполяционных уравнений, температурные коэффициенты, константы, характеризующие межмолекулярное взаимодействие в данных системах. Показано влияние температуры и электролитов на термодинамические свойства в системах ПЭГ – вода и ПЭГ – водно-солевой раствор.

The complex analysis of a state of PEG macromolecules of various molecular weight in water and water-salt solutions is carried out. Temperature factors, the constants characterizing intermolecular interaction in these systems are defined. The intrinsic viscosity is defined with the use of the various linear extrapolation equations. Influence of temperature, and electrolytes on thermodynamic properties in PEG – water and PEG – water-salt solution systems is shown.

Введение. Свойства растворов полимеров обусловлены конфигурацией и конформационными особенностями макромолекул в растворителе. В настоящее время в основном применяются два метода определения размеров макромолекул – светорассеяние и вискозиметрия [1-3]. Однако ошибки, присущие методу светорассеяния, недопустимо велики при определении такого параметра, как температурный коэффициент. В основе вискозиметрического метода лежит уравнение Флори, согласно которому для определения среднеквадратичного расстояния между концами цепи необходимо определить характеристическую вязкость [η]. При определении величины [η] чаще всего используют уравнение Хаггинса [4–8]. Однако известно большое количество и других экстраполяционных зависимостей, позволяющих определить характеристическую вязкость [1, 10–14].

Цель данной работы состояла в том, чтобы установить, насколько сопоставимы значения [η], определенные с помощью ряда линейных экстраполяционных зависимостей.

**Основная часть.** Согласно [1], связь между вязкостью раствора и концентрацией полимера определяется по следующему уравнению:

$$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1 \cdot c} = [\eta] + K_1 [\eta]^2 c + K_2 [\eta]^3 c^2 + ..., (1)$$

где  $\eta_2$  и  $\eta_1$  – вязкость раствора полимера и вязкость растворителя; c – концентрация раствора;  $K_1$  и  $K_2$  – константы.

Для оценки концентрационной зависимости вязкости разбавленных растворов полимеров предложено много линейных уравнений, но наиболее часто применяют следующие уравнения:

уравнение Хаггинса [10]

$$\frac{\eta_{SP}}{c} = \left[\eta\right] + K_h \left[\eta\right]^2 c; \tag{2}$$

- уравнение Шульца - Блашке [11]:

$$\frac{\eta_{SP}}{c} = [\eta] + K_{SB} [\eta] \eta_{SP}; \tag{3}$$

– уравнение Мартина [12]:

$$\ln(\frac{\eta_{SP}}{c}) = \ln[\eta] + K_M[\eta]c; \tag{4}$$

– уравнение Кремера [13]:

$$\frac{\ln \eta_{RL}}{c} = \left[\eta\right] - K_K \left[\eta\right]^2 c; \tag{5}$$

уравнение Аррениуса – Рохера [12]:

$$\frac{\ln \eta_{RL}}{c} = [\eta] + K_{AR}[\eta] \ln(\eta_{RL}); \qquad (6)$$

– уравнение Крейса [1]:

$$\frac{\eta_{SP}}{c} = \left[\eta\right] + K_{KR} \frac{\eta^2_{SP}}{c}; \tag{7}$$

– уравнение Хеллера [14]:

$$\frac{c}{\eta_{SP}} = \frac{1}{[\eta]} - K_{He}c; \tag{8}$$

уравнение Финде – Шрамека [1]:

$$\frac{\eta_{SP}}{c} = [\eta] + K_1 [\eta]^2 c + \left[ \frac{m-1}{2m} \right] K_1^2 [\eta]^3 c^2 + ..., (9)$$

где  $K_h$ ,  $K_{SB}$ ,  $K_M$ ,  $K_K$ ,  $K_{AR}$ ,  $K_{KR}$ ,  $K_{He}$  — соответственно константы Хаггинса, Шульце — Блашке, Мартина, Кремера, Аррениуса — Рохера, Крейса, Хеллера;  $\eta_{RL}$  — относительная вязкость;  $\eta_{SP}$  — удельная вязкость раствора полимера.

На основании экспериментальных данных по плотностям водных и водно-солевых растворов ПЭГ, приведенных в работах [7, 8], были определены значения [η] и констант по уравнениям 2–9 для ПЭГ-20 000 (табл. 1).

Водный раствор ПЭГ-20 000 K T, °C [η], дл/г (2)(4)(5)(6)(7)(8)среднее  $K_h$  $K_M$  $K_K$  $K_{AR}$  $K_{KR}$  $K_{He}$ 0.381 0,590 0.491 -0,0260.313 0.419 20 0,373 0,378 0,378 0,378 0,388 0,379 -0.02725 0,389 0.392 0,391 0.391 0,399 0.394 0.393 0,420 0,365 -0.115-0,1250,256 0,322 0,382 0,389 0,385 0,417 0,258 30 0,380 0,381 0,382 0,383 0,364 -0,116-0,1250,323 40 0,351 0,354 0,353 0,354 0,360 0,356 0,354 0,459 0,399 -0.093-0.0990,282 0,353 0,338 45 0,334 0,337 0,338 0,344 0,340 0,339 0,538 0,461 -0.048-0.0490,315 0,403 0,346 0,347 0,345 0,346 0,349 0,348 0,347 0,269 0,248 -0,199-0.2260,200 0,230 Водно-солевой раствор ПЭГ-20 000 20 0.190 0.191 0.191 0,192 0,194 0,192 0,192 0,746 0,657 0,121 0,117 0.474 0.586 0,174 0,637 0.170 0.171 0.171 0.977 25 0,168 0,172 0.171 1,165 0.418 0,371 0.840 0,644 30 0,162 0,164 0,164 0,165 0,168 0,165 0,165 1,148 0,969 0,412 0,368 0,837 35 0,570 0,491 0,718 0,154 0,156 0,156 0,157 0,160 0,157 0,157 1,357 1,128 0,963 40 0,139 0,139 0,141 0,146 0,142 0,140 2,155 1,670 1,149 0,890 0,928 0,136 1,357 45 0,137 0,139 0,140 0,141 0,144 0,141 0,141 1,788 1,445 0,903 0,735 0,865 1,209

Таблица 1 **Характеристическая вязкость и константы уравнений систем ПЭГ-20 000 – вода** и **ПЭГ-20 000 – водно-солевой раствор**\*

В работе [6] авторы отмечают, что различные экстраполяционные соотношения могут давать различающиеся значения [η] в связи с погрешностью измерений, с наличием данных в ограниченной области концентраций, а также с возможным изменением конформации цепи и структурообразованием при повышении концентрации раствора.

Анализ данных табл. 1 показывает, что значения  $[\eta]$ , определенные по уравнениям 2–8, различаются на 1,3–4,0%. Для всех остальных образцов ПЭГ отклонения значений  $[\eta]$  не выходили за рамки указанного интервала. Это свидетельствует о том, что для определения  $[\eta]$  можно использовать любое из приведенных экстраполяционных уравнений.

В табл. 2 приведены средние значения [η] для изученных систем ПЭГ — вода и ПЭГ — водно-солевой раствор. Видно, что для водных растворов низкомолекулярных ПЭГ характеристическая вязкость с ростом температуры незначительно увеличивается, а для ПЭГ с молекулярными массами 2000 и выше — уменьшается. В случае водно-солевых растворов для всех изученных образцов с ростом температуры происходит уменьшение характеристической вязкости.

Изучению влияния температуры на характеристическую вязкость посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ, в которых отмечают сложный характер этих зависимостей [1–3]. Считают, что причины, вызывающие изменение вязкости с ростом температуры, могут быть самыми различными: увеличение степени упорядоченно-

сти в расположении сегментов и молекул растворителя, десольватация макромолкул, изменение содержания транс-, гош- и цис-конформаций, переход спираль – клубок и др.

Согласно [3], ценную информацию о конфигурации цепи и об энергетике конформаций связи может дать температурный коэффициент, который определяется по формуле [6]

$$\frac{d\ln[\eta]}{dT} = \frac{3}{2} \frac{d\ln \overline{h_{\theta}^2}}{dT} + \frac{d\ln \alpha^3}{dT},$$

где  $\overline{h_{\theta}^2}$  — средний квадрат расстояния между концами цепи;  $\alpha^3$  — коэффициент набухания макромолекулы.

В табл. 3 представлены значения температурных коэффициентов для исследованных водных и водно-солевых растворов ПЭГ. Как видно, с увеличением молекулярной массы ПЭГ в водных растворах происходит уменьшение температурного коэффициента, а для ПЭГ с молекулярными массами выше 2000 температурный коэффициент имеет отрицательные значения. Для водно-солевых растворов все температурные коэффициенты отрицательны и имеют меньшие значения, чем для водных. Это указывает на то, что в водно-солевых растворах макромолекулы ПЭГ имеют более высокие равновесную жесткость и протекаемость молекул (т. е. между элементами цепи нет гидродинамического взаимодействия, передаваемого через растворитель).

Константы, представленные в табл. 1, характеризуют взаимодействие сегментов макромолекулы с молекулами растворителя [1, 2].

<sup>\*</sup> Аналогичные данные получены для ПЭГ-400, 1000, 1500, 2000, 4000, 9000

Из рисунка видно, что характер изменения констант с ростом температуры одинаковый.

Наиболее широко для анализа термодинамических свойств растворов применяют константу Хаггинса ( $K_h$ ) [4–8]. В литературе [1–3] для сравнения в ряду полимергомологов используют не только константу Хаггинса, но и другие константы, полученные при построении экспериментальных зависимостей  $\eta = f(c)$ . Однако в этом случае следует учитывать, что точность нахождения всех рассмот-

ренных констант не всегда достаточно высока, поэтому делать на основании только численных значений этих констант определенное заключение о конформационных и структурных особенностях макромолекул не всегда корректно.

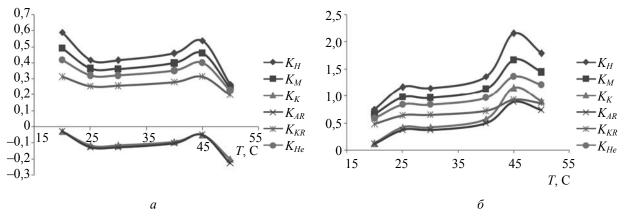
На основании полученных зависимостей (рисунок) можно сделать вывод, что для качественной оценки термодинамического сродства растворителя можно использовать любое из представленных уравнений.

Таблица 2 Зависимости характеристических вязкостей растворов ПЭГ от температуры

| T, °C                 | Характеристическая вязкость [ŋ], дл/г |          |          |          |          |          |            |  |  |  |  |  |
|-----------------------|---------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|------------|--|--|--|--|--|
|                       | ПЭГ-400                               | ПЭГ-1000 | ПЭГ-1500 | ПЭГ-2000 | ПЭГ-4000 | ПЭГ-9000 | ПЭГ-20 000 |  |  |  |  |  |
| Водный раствор        |                                       |          |          |          |          |          |            |  |  |  |  |  |
| 20                    | 0,0231                                | 0,0440   | 0,0572   | 0,0898   | 0,136    | 0,220    | 0,379      |  |  |  |  |  |
| 25                    | 0,0265                                | 0,0528   | 0,0668   | 0,0962   | 0,143    | 0,260    | 0,393      |  |  |  |  |  |
| 30                    | 0,0257                                | 0,0432   | 0,0666   | 0,0950   | 0,141    | 0,249    | 0,383      |  |  |  |  |  |
| 40                    | 0,0234                                | 0,0485   | 0,0622   | 0,0911   | 0,136    | 0,227    | 0,354      |  |  |  |  |  |
| 45                    | 0,0280                                | 0,0554   | 0,0667   | 0,0932   | 0,139    | 0,210    | 0,339      |  |  |  |  |  |
| 50                    | 0,0295                                | 0,0468   | 0,0693   | 0,0923   | 0,133    | 0,214    | 0,347      |  |  |  |  |  |
| Водно-солевой раствор |                                       |          |          |          |          |          |            |  |  |  |  |  |
| 20                    | 0,0447                                | ı        | 0,0544   | 0,0637   | 0,0970   | ı        | 0,192      |  |  |  |  |  |
| 25                    | 0,0405                                | ı        | 0,0505   | 0,0603   | 0,0913   | 1        | 0,171      |  |  |  |  |  |
| 30                    | 0,0409                                | ı        | 0,0479   | 0,0584   | 0,0905   | 1        | 0,165      |  |  |  |  |  |
| 35                    | 0,0377                                | _        | 0,0468   | 0,0543   | 0,0867   | _        | 0,157      |  |  |  |  |  |
| 40                    | 0,0346                                | _        | 0,0433   | 0,0532   | 0,0791   | _        | 0,140      |  |  |  |  |  |
| 45                    | 0,0346                                | _        | 0,0419   | 0,0520   | 0,0790   | _        | 0,141      |  |  |  |  |  |

Таблица 3 Температурный коэффициент водных и водно-солевых растворов ПЭГ  $\frac{d \ln [\eta]}{dT} \cdot 10^3$ ,  $K^{-1}$ 

| ПЭГ-400               | ПЭГ-1000 | ПЭГ-1500 | ПЭГ-2000 | ПЭГ-4000 | ПЭГ-9000 | ПЭГ-20000 |  |  |  |  |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|--|--|--|--|
| Водный раствор        |          |          |          |          |          |           |  |  |  |  |
| 5,363                 | 2,858    | 3,603    | -0,166   | -1,241   | -4,296   | -4,593    |  |  |  |  |
| Водно-солевой раствор |          |          |          |          |          |           |  |  |  |  |
| -10,47                | _        | -10,24   | -8,310   | -8,545   | _        | -13,00    |  |  |  |  |



Зависимость констант ПЭГ-20 000 от температуры: a – водный раствор;  $\delta$  – водно-солевой раствор

Таким образом, по-видимому, при определении характеристических вязкостей, констант уравнения Марка — Куна — Хаувинка, при анализе термодинамического сродства полимера и растворителя и т. д. целесообразно использовать одно из приведенных экстраполяционных уравнений. Это позволит исключить ошибки, возникающие в связи с допущениями, которые были приняты при выводе данных линейных экстраполяционных зависимостей.

Заключение. На основании вышеизложенного можно утверждать, что увеличение температуры и введение электролитов ухудшает термодинамическое качество растворителя по отношению к ПЭГ. При определении термодинамического сродства между полимером и растворителем в качестве критерия можно использовать любую из констант известных линейных экстраполяционных уравнений, поскольку характер изменения этих констант с ростом температуры для всех вариантов расчета одинаковый.

## Литература

- 1. Рафиков, С. Р. Введение в физико-химию растворов полимеров / С. Р. Рафиков, В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков. М.: Наука, 1978. 328 с.
- 2. Цветков, В. Н. Структура макромолекул в растворах / В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. М.: Наука, 1964. 720 с.
- 3. Флори, П. Статистическая механика цепных молекул / П. Флори; под ред. М. В. Волькенштейна. М.: Мир, 1971.-440 с.
- 4. Сафронов, С. М. Нелинейная экстраполяция концентрационных зависимостей вязкости и структура растворов полимеров: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / С. М. Сафронов; Томск. гос. ун-т. Томск, 2004. 24 с.
- 5. Будтов, В. П. Термодинамика и вязкость разбавленных растворов полимеров в бинарных растворителях / В. П. Будтов, Н. Г. Бельникевич, Л. С. Литвинов // ВМС. Серия А. 2010. Т. 52, № 4. С. 561–566.

- 6. Добрун, Л. А. Молекулярные свойства и самоорганизация ассоциирующихся полимеров в растворах: автореф. дис. ... канд. физ-мат. наук: 02.00.06 / Л. А. Добрун; СПбГУ. Санкт-Петербург, 2011. 16 с.
- 7. Шуляк, И. В. Реологические свойства водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы / И. В. Шуляк, Е. И. Грушова, А. М. Семенченко // Журнал физической химии. 2011. T. 85, № 3. C. 485–488.
- 8. Шуляк, И. В. Реологические свойства водно-солевых растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы в интервале 293,15–323,15 К / И. В. Шуляк, Е. И. Грушова // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 3. С. 453–456.
- 9. Шуляк, И. В. Реологические и волюмометрические свойства разбавленных водных растворов полимерных поверхностно-активных веществ / И. В. Шуляк, Е. И. Грушова // Журнал физической химии. − 2013. − Т. 87, № 8 (находится в печати).
- 10. Huggins, M. L. The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. Dependence on Concentration. / M. L. Huggins // J. Amer. Chem. Soc. 1942. Vol. 64. P. 2716–2718.
- 11. Schulz, G. V. Eine Gleichung zur Berechnung der Viscisitatszahl für sehr kleine Konzentrationen / G. V. Schulz, P. Blaachke // J. prakt. Chem. 1941. B. 158. P. 130–135.
- 12. Sakai, T. Extrapolation Procedures for Intrinsic Viscosity and for Huggins Constant / T. Sakai // J. Polymer Sci. Part A-2. 1968. Vol. 6.– P. 1659–1672.
- 13. Kraemer, E. O. Molecular Weight of Celluloses and Cellulose Derivatives / E. O. Kraemer // Industr. Eng. Chem. 1938. Vol. 30, No. 10. P. 1200–1203.
- 14. Heller, W. Treatment of Viscosity Data on Polymer Solutions / W. Heller // J. Coll. Sci. 1954. Vol. 9. P. 547–573.

Поступила 27.02.2013