

УДК 541.64:541.1

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

© 2011 г. И. В. Шуляк, Е. И. Грушова, А. М. Семенченко

Белорусский государственный технологический университет, Минск

E-mail: grushova.e@mail.ru

Поступила в редакцию 24.02.2010 г.

Исследованы зависимости кинематической вязкости разбавленных водных растворов полиэтиленгликолей (ПЭГ) различной молекулярной массы в интервале температур 293.15–323.15 К. Рассчитаны характеристическая вязкость, константа Хаггинса, энергия активации вязкого течения для данных растворов. Сделаны предположения о структуре макромолекул полимеров в растворе. Определены константы уравнения Марка–Куна–Хаувинка для систем ПЭГ–вода при различных температурах, необходимые для оценки молекулярной массы полимеров.

Ключевые слова: водные растворы, полиэтиленгликоль, характеристическая вязкость, константа Хаггинса, молекулярная масса.

Несмотря на широкое использование растворов полиэтиленгликолей (ПЭГ) в различных отраслях промышленности (при обогащении полезных ископаемых, в нефтехимии, в медицине, косметологии и т.д.) [1], физико-химические свойства разбавленных водных растворов изучены мало. Это не позволяет достоверно судить о влиянии на структуру и свойства растворов молекулярных масс растворенных веществ, особенностей взаимодействия ПЭГ с жидкой средой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована кинематическая вязкость разбавленных водных растворов ПЭГ с молекулярными массами 400, 1000, 1500, 9000, 20000 в интервале температур 293.15–323.15 К. Использовали полиэтиленгликоли марки “х.ч.” или “ч.д.а.” Измерения проводили с помощью вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0.34 мм. Время истечения измерялось с точностью ± 0.1 с. Термостатирование осуществлялось с точностью ± 0.01 К. Растворы готовились гравиметрическим методом. Измерения проводили на электронных весах с точностью ± 0.0002 г. Все измерения проводились в соответствии с методикой описанной в [2–5]. Значения измеренных кинематических вязкостей представлены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно табличным данным кинематическая вязкость растворов ПЭГ возрастает с понижением температуры и увеличением концентрации полимера в растворе.

Для оценки поведения макромолекул в растворе используют величины характеристической вязкости $[\eta]$, константы Хаггинса K_h , кажущейся энергии активации вязкого течения ΔE_p . В данной работе характеристическую вязкость раствора определяли путем экстраполяции зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ к нулевой концентрации раствора [2, 8–12]:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{p-ра} - \eta_0}{\eta_0 c}$$

где $\eta_{p-ра}$ – кинематическая вязкость раствора, сСт; η_0 – кинематическая вязкость растворителя, сСт;

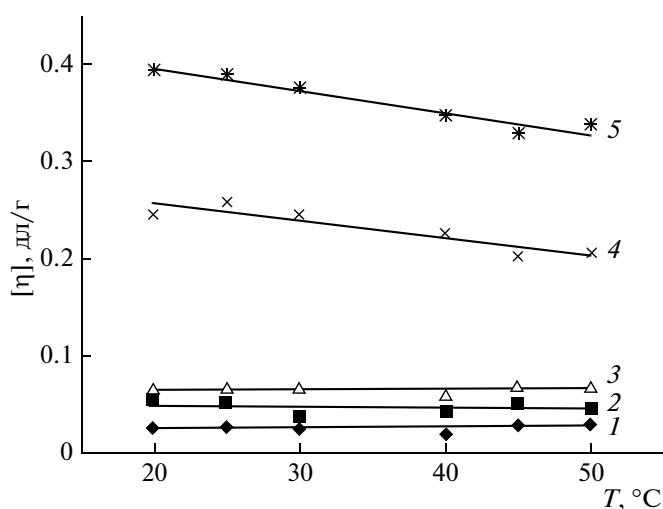


Рис. 1. Зависимости характеристической вязкости ($[\eta]$) ПЭГ-400 (1), ПЭГ-1000 (2), ПЭГ-1500 (3), ПЭГ-9000 (4), ПЭГ-20000 (5) от температуры.

Таблица 1. Кинематические вязкости (η , сСт) растворов ПЭГ ($c_{\text{ПЭГ}}$ – концентрация ПЭГ в воде) при температурах от 20 до 50°C

$c_{\text{ПЭГ}}$, г/дл	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C	50°C
Вода	0.998	0.880	0.787	0.646	0.590	0.543
Вода [6]	1.0050	0.8937	0.8007	0.6560	0.5988	0.5494
Вода [7]	1.0020	–	0.7977	0.6532	–	0.5470
ПЭГ-400						
0.426	1.003	0.890	0.796	0.653	0.597	0.550
1.065	1.025	0.910	0.813	0.664	0.610	0.561
1.491	1.041	0.925	0.826	0.674	0.619	0.569
1.597	1.046	0.928	0.830	0.677	0.621	0.571
2.130	1.068	0.948	0.849	0.690	0.633	0.582
2.555	1.088	0.965	0.866	0.703	0.642	0.590
ПЭГ-1000						
0.685	1.029	0.913	0.814	0.669	0.612	0.562
0.841	1.039	0.923	0.822	0.678	0.618	0.567
1.123	1.057	0.937	0.838	0.691	0.632	0.575
1.216	1.063	0.943	0.844	0.694	0.630	0.578
1.410	1.077	0.955	0.857	0.704	0.633	0.586
1.705	1.097	0.973	0.880	0.723	0.648	0.596
1.795	1.103	0.978	0.885	0.728	0.651	0.599
1.956	1.115	0.990	0.900	0.741	0.658	0.606
2.128	1.127	1.002	0.913	0.752	0.664	0.613
ПЭГ-1500						
0.807	1.049	0.931	0.832	0.681	0.623	0.574
1.010	1.065	0.944	0.844	0.690	0.632	0.582
1.218	1.082	0.959	0.857	0.700	0.642	0.590
1.379	1.095	0.971	0.867	0.708	0.649	0.596
1.462	1.103	0.977	0.873	0.713	0.653	0.600
1.622	1.117	0.989	0.883	0.721	0.660	0.606
1.808	1.134	1.004	0.896	0.731	0.669	0.614
1.971	1.149	1.017	0.907	0.740	0.677	0.621
2.038	1.155	1.022	0.912	0.744	0.680	0.623
ПЭГ-9000						
0.236	1.052	0.936	0.835	0.682	0.621	0.572
0.612	1.166	1.033	0.920	0.749	0.682	0.625
0.870	1.259	1.107	0.987	0.800	0.730	0.665
1.035	1.323	1.159	1.031	0.837	0.766	0.694
1.344	1.460	1.259	1.120	0.910	0.842	0.758
1.376	1.473	1.269	1.133	0.918	0.852	0.765
ПЭГ-20000						
0.462	1.187	1.050	0.935	0.759	0.689	0.634
0.593	1.247	1.103	0.981	0.793	0.719	0.660
0.821	1.360	1.199	1.064	0.856	0.776	0.709
0.970	1.438	1.263	1.122	0.900	0.815	0.742
1.184	1.552	1.364	1.207	0.966	0.874	0.790
1.269	1.601	1.405	1.242	0.993	0.897	0.810

c – концентрация раствора ПЭГ, г/дл. На рис. 1 представлены зависимости характеристической вязкости исследуемых систем от температуры.

Характеристическая вязкость связана с вращательной подвижностью и удельным объемом молекул полимера следующей зависимостью [8]:

$$[\eta] = 2.5N_A v/M = \alpha^2 W N_A / (\eta_0 M),$$

где $N_A v/M$ – удельный объем молекулы полимера, α – коэффициент пропорциональности; W – основная характеристика вращательной подвижности.

Согласно данным рис. 1 величина $[\eta]$ растет с увеличением молекулярной массы ПЭГ.

Характеристическая вязкость раствора является мерой потерь энергии, вызванная вращением частиц в среде растворителя. С ростом температуры величина $[\eta]$ для ПЭГ-400, ПЭГ-1000 и ПЭГ-1500 изменяется незначительно (рис. 1), а для ПЭГ-9000 и ПЭГ-20000 она снижается. Наблюдаемую зависимость можно объяснить тем, что при повышении температуры вращательная подвижность макромолекул будет расти в большей степени для соединений с более высокими значениями удельного объема.

В данной работе для описания концентрационной зависимости вязкости раствора использовано уравнение Хаггинса [8–12]:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = [\eta] + K_h [\eta]^2 c,$$

где $\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкости раствора, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, дл/г; c – концентрация, г/дл, K_h – константа Хаггинса.

Константы Хаггинса для исследуемых систем представлены на рис. 2. Как известно [8–11], константа Хаггинса характеризует интенсивность взаимодействия в системе полимер–растворитель. Величина ее тем больше, чем хуже (в термодинамическом смысле) растворитель для данного полимера. Величина K_h не зависит от молекулярной массы полимера и используется для оценки сродства между молекулами полимера и молекулами растворителя. Согласно графическим данным для ПЭГ-400 и ПЭГ-1000 интенсивность взаимодействия между макромолекулами полимера и молекулами воды сильно зависит от температуры и является “наихудшей” для ПЭГ-400 при 40°C, а для ПЭГ-1000 при 30°C. Для более высокомолекулярных ПЭГ наблюдается незначительное изменение константы Хаггинса с увеличением температуры.

Одним из важных параметров раствора является кажущаяся энергия активации вязкого течения. Изменение вязкости раствора с изменением температуры описывается уравнением Аррениуса–Эйринга–Френкеля [13, 14]:

$$\eta = A \exp(\Delta E_p / RT),$$

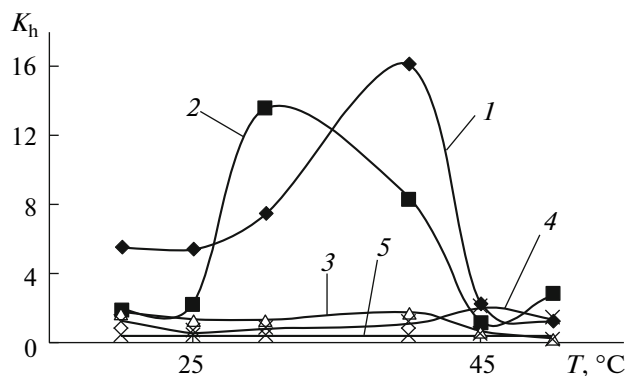


Рис. 2. Зависимости константы Хаггинса (K_h) ПЭГ-400(1), ПЭГ-1000(2), ПЭГ-1500(3), ПЭГ-9000(4), ПЭГ-20000(5) от температуры.

где ΔE_p – энергия активации вязкого течения, A – коэффициент, зависящий от природы жидкости.

Для реальных растворов по изменению величины ΔE_p можно судить о процессах происходящих в растворе, о структуре раствора.

Энергии активации вязкого течения для растворов ПЭГ определяли по формуле [11]:

$$\Delta E_p = R \ln \frac{\eta_1 T_1 T_2}{\eta_2 T_2 - T_1},$$

где η_1, η_2 – вязкость раствора при температурах T_1, T_2 .

Как видно из данных табл. 2, энергия активации вязкого течения растворителя (воды) составляет 15.3 кДж/моль, а значения кажущейся энергии активации вязкого течения растворов полимеров составляют 15.47–17.82 кДж/моль, т.е. выше, чем для воды. Это свидетельствует о более высокой степени структурирования растворов полимеров за счет стерического и энергетического факторов по сравнению с растворителем.

Для исследуемых систем ПЭГ – вода на основании уравнения Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = K_h M^\alpha$ [8, 9] определены отсутствующие в литературе константы K_h и α (табл. 3). Зависимость величины K_h от температуры носит сложный характер. Константа α , согласно [11], зависит от степени растяжения или сжатия макромолекул в растворе. Поэтому при увеличении температуры до 30–40°C константа α возрастает, так как происходит увеличение подвижности молекул воды и сегментов макромолекул. Однако дальнейшее повышение температуры до 45–50°C приводит к уменьшению величины α , поскольку при данных температурах начинается разрыв водородных связей и ослабляется влияние молекул воды на конформацию макромолекул.

Таблица 2. Концентрационная зависимость кажущейся энергии активации вязкого течения в интервале температур 293.15–323.15 К

$c \times 10^2$, моль/л	ΔE_p , кДж/моль	$c \times 10^2$, моль/л	ΔE_p , кДж/моль	$c \times 10^2$, моль/л	ΔE_p , кДж/моль
ПЭГ-400		ПЭГ-1000		ПЭГ-1500	
1.07	15.47	0.69	15.87	0.54	15.82
2.66	15.49	0.84	15.88	0.67	15.86
3.73	15.55	1.12	15.96	0.98	15.97
3.99	15.57	1.22	15.97	1.08	16.02
5.32	15.67	1.41	15.98	1.31	16.16
6.39	15.77	1.80	15.99	1.36	16.19
ПЭГ-9000		ПЭГ-20000		Вода	
0.047	15.94	0.023	16.39		
0.12	16.34	0.030	16.60	0	15.30
0.17	16.72	0.041	17.02		
0.21	16.91	0.049	17.30	0	15.12 [15]
0.27	17.16	0.059	17.65		
0.28	17.17	0.063	17.82		

Таблица 3. Константы уравнения Марка–Куна–Хауvinка для системы ПЭГ–вода

T , °C	$K_\eta \times 10^4$, дл/г	α
20	4.58	0.69
25	4.40	0.69
30	3.23	0.79
40	2.53	0.74
45	7.58	0.61
50	7.08	0.62

Выполненные исследования показывают, что взаимодействие ПЭГ с молекулами растворителя становится более интенсивным с увеличением молекулярной массы полимера, но ослабевает с ростом температуры. Однако для ПЭГ с большим числом оксиэтильных групп увеличение температуры влияет в основном на подвижность молекул и в меньшей степени на интенсивность взаимодействия ПЭГ с водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества, синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: «ПРОФЕССИЯ», 2005. 240 с.
2. Шуляк И.В., Грушова Е.И. // Тр. БГТУ. Сер. IV. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2009. Вып. XVII. С. 92.
3. Цянь Жэнь-Юань. Определение молекулярных весов полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 238 с.
4. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 338 с.
5. Практикум по высокомолекулярным соединениям // Под ред. В.А. Кабанова. М.: Химия, 1985. 224 с.
6. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Изд. 2-е, перераб. Л.: Химия, 1966. 1002 с.
7. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Мн.: Современная школа, 2005. 608 с.
8. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
9. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
10. Гаварикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры. М.: Наука, 1990. 396 с.
11. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. М.: Химия, 1996. 432 с.
12. Грушова Е.И., Шуляк И.В., Кравченко А.М. // Сб. науч. тр. Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2009. Т. XXIII. № 4. С. 6.
13. Северс Э.Т. Реология полимеров. М.: Химия, 1966. 200 с.
14. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
15. Краткий справочник физико-химических величин. // Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.