

И. В. Шуляк, студент; Е. И. Грушова, доцент

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНФОРМАЦИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ В ВОДЕ

The study of temperature dependence of viscosity of the diluted aqueous solutions of polyvinyl alcohol (PVA) and polyethylene glycol (PEG) has been executed. The inherent viscosity and Haggins' constant have been defined for the given systems. The temperature dependences of inherent viscosity and a Haggins' constant have been determined. It has been found out that the intensity of interaction in the polyethylene glycol (PEG) – water system exceeds the intensity of interaction in the polyvinyl alcohol (PVA) – water system. However easing of hydrogen bonds weakening in polymer – solvent systems has been observed under temperatures 35–40°C. It can be determined by cleavage of hydrogen bonds between water and polymer molecules and formation of macromolecules glomuses. Molecular weights of Investigated polymers samples have been determined.

Введение. Изучение температурной зависимости вязкости разбавленных растворов полимеров имеет важное значение для понимания физического состояния полимерной молекулы в растворе. Как известно [1], размер полимерной цепи определяется результатом действия противоположных сил. Эти взаимодействия между сегментами полимерной цепи, которые приводят к сворачиванию макромолекулы в клубок, и взаимодействия между сегментами цепи и молекулами растворителя, которые расталкивают сегменты, вызывают разрыхление клубка. В результате этих взаимодействий объем клубка полимера может увеличиваться за счет проникновения в него молекул растворителя. Это приводит к ограничению подвижности в растворе, к увеличению межмолекулярного трения.

Таким образом, на молекулярном уровне вязкость полимерного раствора является мерой гидродинамического объема, т. е. объема, который занимает разрыхленный или набухший молекулярный клубок вместе с захваченным растворителем [1]. Поэтому в «хорошем» растворителе раствор полимера будет более вязким по сравнению с раствором в «плохом» растворителе, а в одном и том же растворителе вязкость раствора полимера будет пропорциональна его молекулярной массе.

Оценку качества растворителя осуществляют по величинам характеристической вязкости и константы Хаггинса [1]. Чем меньше поверхности со-

прикосновения макромолекулы полимера и растворителя, тем меньше характеристическая вязкость. Значение константы Хаггинса самое маленькое в «идеальном» растворителе, и по мере ухудшения качества растворителя она увеличивается.

Основная часть. Цель работы состояла в исследовании реологических свойств разбавленных водных растворов карбоцепного полимера – поливинилового спирта (ПВС) и гетероцепного полимера – полиэтиленгликоля (ПЭГ), которые широко используются в различных отраслях народного хозяйства: медицине, пищевой и фармацевтической промышленности и т. д.

Для данных объектов исследования были определены значения кинематической вязкости ν при температурах 20, 25, 30, 40, 45°C. Измерения вязкости проводили для 5–7 различных концентраций полимера. Согласно методике, описанной в [2, 3], навеску полимера взвешивали с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г и растворяли в мерной колбе объемом 50 мл. Концентрация исследуемых растворов составляла 2–18 г/дл. Растворы готовили на водяной бане в течение не менее 2–4 ч для ПЭГ и 16–18 ч для ПВС. Измерения проводили в вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра $d=0,34$ мм, помещенном в термостат. Время термостатирования составляло не менее 15 мин. Время истечения измерялось с точностью $\pm 0,2$ с. Математическая обработка данных проводилась в пакете Mathcad. Полученные значения кинематической вязкости представлены в таблице.

Таблица

Значения кинематической вязкости растворов ПЭГ и ПВС при различных температурах

Концентрация ВМС в растворе, г/дл	Значения кинематической вязкости при температурах				
	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C
Система ПВС – вода					
0	1,004	0,89	0,796	0,654	0,598
0,217	–	1,039	0,926	0,752	0,685
0,299	–	1,104	0,982	0,794	0,723
0,519	1,478	1,30	1,152	0,929	0,84
0,743	1,738	1,525	1,346	1,072	0,983
0,877	1,935	1,694	1,48	1,177	1,07
1,022	2,142	1,881	1,637	1,288	1,159
1,139	2,342	2,031	1,778	1,397	1,256

Концентрация ВМС в растворе, г/дл	Значения кинематической вязкости при температурах				
	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C
Система ПЭГ – вода					
0	–	0,88	0,798	0,654	0,597
0,1	–	0,888	0,809	0,664	0,606
0,396	–	0,925	0,842	0,687	0,628
0,801	–	0,978	0,887	0,724	0,662
1,698	–	1,105	1,001	0,813	0,738
2,08	–	1,163	1,051	0,852	0,774

На основе значений вязкостей η , согласно [4, 5], определяли относительную вязкость:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t_i}{t_0},$$

где t_i – время истечения раствора, с; t_0 – время истечения растворителя (воды).

Далее рассчитывали приведенную вязкость, используя следующее соотношение:

$$\eta_{\text{прив}} = \frac{t_i - t_0}{t_0 C},$$

где C – концентрация раствора, г/дл.

Затем строили концентрационную зависимость $\eta_{\text{прив}} = f(C)$, которая обрабатывалась по методу наименьших квадратов. Экстраполяцией зависимости $\eta_{\text{прив}} = f(C)$ к нулевому значению концентрации определяли характеристическую вязкость $[\eta]$ и тангенс угла наклона. Коэффициент корреляции составлял не менее 0,96. Константу Хаггинса K_x рассчитывали на основе следующей зависимости:

$$K_x = \frac{\text{tg}(\alpha)}{[\eta]^2},$$

где $\text{tg}(\alpha)$ – тангенс угла наклона $\eta_{\text{прив}} = f(C)$.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ связывается с двумя функциями вязкости двумя уравнениями Хаггинса и Крамера соответственно [1, 5, 6]:

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

$$\frac{\ln(\eta_{\text{уд}})}{C} = [\eta] + K_{\text{кр}} [\eta]^2 C$$

где K_x и $K_{\text{кр}}$ – константы Хаггинса и Крамера соответственно для данной системы полимер – растворитель – температура. Как видно из рис. 1, значения параметра $[\eta]$, вычисленного на основе приведенных зависимостей для одной и той же системы, совпадают.

На рис. 2 и 3 приведены температурные зависимости характеристической вязкости и констант Хаггинса для исследуемых систем. Согласно графическим данным, величина ха-

рактеристической вязкости, которая связывается с гидродинамическим сопротивлением потоку [6], для ПЭГ значительно меньше, чем для ПВС. С ростом температуры параметр $[\eta]$ уменьшается для обеих исследуемых систем. Однако для растворов ПВС повышение температуры вызывает снижение сопротивления потоку в большей степени.

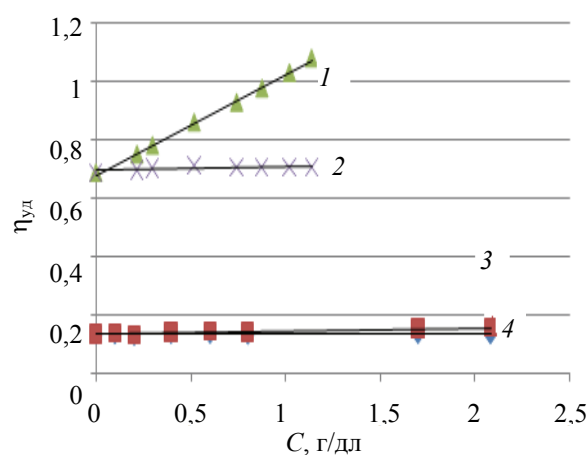


Рис. 1. Определение $[\eta]$ для систем ПВС – вода (1, 2) и ПЭГ – вода (3, 4) по уравнению Хаггинса (1, 3) и по уравнению Крамера (2, 4) при 30°C

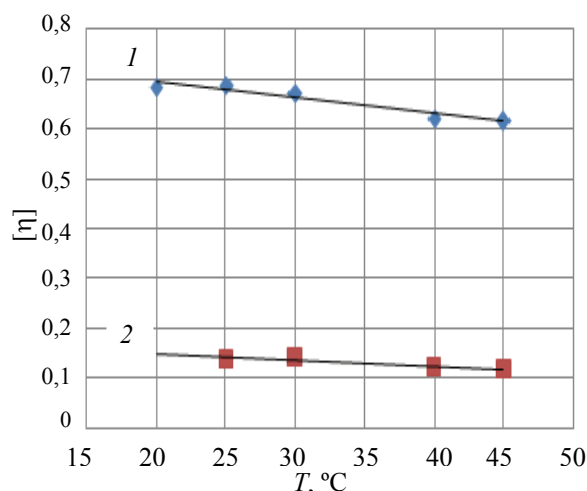


Рис. 2. Зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от температуры:
1 – для системы ПВС – вода;
2 – для системы ПЭГ – вода

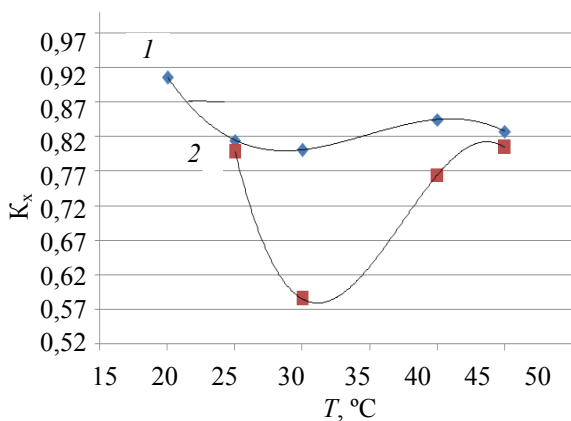


Рис. 3. Зависимости константы Хаггинса от температуры:
1 — для системы ПВС – вода;
2 — для системы ПЭГ – вода

Это подтверждают значения энергии активации вязкого течения растворов полимеров, рассчитанные согласно [6, 7] и составляющие для растворов ПЭГ – 15,93–16,72 кДж/моль, для ПВС – 17,53–19,34 кДж/моль.

Как известно [4, 8], константа Хаггинса характеризует интенсивность взаимодействия макромолекул с растворителем. Следовательно, согласно данным рис. 3, взаимодействие в системе ПЭГ – вода интенсивнее, чем в системе ПВС – вода.

Однако взаимодействие макромолекул ПВС с растворителем мало изменяется с повышением температуры, а для системы ПЭГ – вода эта зависимость носит более сложный характер.

Наибольшее взаимодействие наблюдается при 30°C, что, по-видимому, связано с образованием более рыхлого клубка макромолекулы (макромолекула приобретает более линейную конформацию) и облегчением доступа молекул воды к кислороду эфирных групп для образования водородных связей. Дальнейшее увеличение температуры ослабляет водородные связи между молекулами полимера и воды, возрастает вероятность сворачивания макромолекулы в клубок и, соответственно, снижения поверхности контакта макромолекулы с молекулами воды. Такое поведение характерно для систем с нижней критической температурой растворения. На основании характеристических вязкостей были рассчитаны молекулярные массы полимеров с использованием уравнения Марка – Куна – Хаувинка [9]:

$$[\eta] = KM^a,$$

где K , a – константы (Марка – Куна – Хаувинка) для данной системы полимер – растворитель; M – молекулярная масса полимера.

Согласно [9], константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка K и a для ПВС составляют $2 \cdot 10^{-4}$ дл/г и 0,77 соответственно, а для ПЭГ – $2,4 \cdot 10^{-4}$ дл/г и 0,73 соответственно. Следовательно, средневесовая молекулярная масса M_w для ПВС равна 40 000, а для ПЭГ – 5000.

Заключение. В данной работе на основе исследования кинематической вязкости разбавленных водных растворов ПВС и ПЭГ были определены характеристическая вязкость и константы Хаггинса, анализ которых позволил уточнить конформации макромолекул водорастворимых полимерных соединений.

Литература

1. Гаварикер, В. Р. Полимеры / В. Р. Гаварикер, Н. В. Висванатхан, Дж. Шридар; пер. с англ.; под ред. В. А. Кабанова. – М.: Наука, 1990. – 396 с.
2. Практикум по химии и физике полимеров / Е. В. Кузнецов [и др.]. – М.: Химия, 1977. – 256 с.
3. Цянь Жэнь Юань. Определение молекулярных весов полимеров / Цянь Жэнь Юань; пер. с кит.; под ред. С. Р. Рафикова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 236 с.
4. Цветков, В. Н. Структура макромолекул в растворах / В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. – М.: Наука, 1964. – 720 с.
5. Рафиков, С. Р. Введение в физико-химию растворов полимеров / С. Р. Рафиков, В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков. – М.: Наука, 1978. – 328 с.
6. Северс, Э. Т. Реология полимеров / Э. Т. Северс. – М.: Химия, 1966. – 200 с.
7. Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
8. Использование теории разбавленных растворов полимеров для оценки структуры и свойств сополимеров стирола и акриловой кислоты / О. И. Николаева [и др.] // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77, вып. 7. – С. 1144–1148.
9. Справочник по физической химии полимеров / А. Е. Нестеров [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1984. – Т. 1. – 376 с.