

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ФРАКЦИЙ (ПВП) ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Масимов Э.А., Багирова С.Р., Гасанова Х.Т.

ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Азербайджан; e-mail: masimovspektr@rambler.ru

Поступила в редакцию: 25.06.2021

Аннотация. В данной работе исследовалась температурная зависимость характеристической вязкости, постоянная Хаггинса (k'), характеризующая сопротивляемость макромолекулярных клубков к проникновению в них молекул растворителя и второго вириального коэффициента (A_2). Как известно, константа Хаггинса K является ещё одной константой, которая наряду с характеристической вязкостью $[\eta]$ характеризует реологические свойства разбавленного раствора, причем определяется размерам, формой и свойствами сегментов молекул полимера и молекул растворителя. В конечном итоге K определяет (характеризует) стремление растворителя в клубок, или сопротивляемость полимера проникновению растворителя в клубок. Для сильно разбавленных растворов длинные упругие макромолекулы сворачиваются в клубок и увеличение вязкости вызванные отворачивания отдельные макромолекула по действиям пару, возникающую трением её с растворителя из-за различия скорость течения в разных участках раствора выражается характеристикой вязкости $[\eta]$. Действительно изменение характеристической вязкости от температуры находится в прямой связи зависимостью термодинамического качества растворителя. Если качество растворителя улучшается с ростом температуры (A_2 возрастает), клубок разбухает больше, сопротивление к потоку увеличивается, $[\eta]$ возрастает. А если качество растворителя ухудшается с ростом температуры (A_2 уменьшается) взаимодействие сегментов макромолекулы между собой превалирует над взаимодействием молекул воды с сегментами, тогда проникновение воды в клубок ухудшается (постоянная Хаггинса растёт), клубок сжимается, $[\eta]$ уменьшается.

Ключевые слова: поливинилпирролидон, постоянная Хаггинса, вязкость.

Как известно, растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) в отличии от растворов низкомолекулярных соединений сильно зависят от температуры и концентрации, обладают аномально большими значениями вязкости.

По имеющимся в настоящее время представлениям в разбавленных растворах ВМС длинные гибкие макромолекулы сворачиваются в клубок разной степени проницаемый для растворителя.

В ламинарном потоке при определенном градиенте скорости различные части макромолекулы передвигаются различными скоростями и в результате этого макромолекула подвергается воздействию пару сил, которая заставляет ее вращаться в потоке. При вращении макромолекул в потоке происходит трение сегментов макромолекул о молекула растворителя, что макроскопически проявляются в увеличении вязкости раствора по сравнению с вязкостью растворителя. Увеличение вязкости, вызванное вращением отдельных молекул оценивается характеристической вязкостью $[\eta]$.

Как известно, константа Хаггинса K является ещё одной константой, которая наряду с характеристической вязкостью $[\eta]$ характеризует реологические свойства разбавленного раствора, причем определяется размерам, формой и свойствами сегментов молекул полимера и молекул растворителя.

В конечном итоге K определяет (характеризует) стремление растворителя в клубок, или сопротивляемость полимера проникновению растворителя в клубок.

Для сильно разбавленных растворов длинные упругие макромолекулы сворачиваются в клубок и увеличение вязкости вызванные отворачивания отдельные макромолекула по действиям пару, возникающую трением её с растворителя из-за различия скорость течения в разных участках раствора выражается характеристикой вязкости $[\eta]$.

В работе исследовалась температурная зависимость характеристической вязкости, постоянная Хаггинса (k'), характеризующая сопротивляемость макромолекулярных клубков к проникновению в них молекул растворителя и второго вириального коэффициента (A_2) определяющий термодинамическое качество растворителя т.е. сродства растворителя к полимеру. Использовали поливинилпирролидон (ПВП) различных молекулярно-массовых фракций (10000, 12000, 25000, 44000, 45000) немецкой фирмы Alfa Aesar, которые широко применяются в медицине, фармакологии и т.д.

Характеристическая вязкость разбавленных водных растворов ПВП определяли из концентрационной зависимости приведенной вязкости ($\eta_{уд}/C$) предложенной Хаггинсом эмпирическим уравнением:

$$\frac{\eta_{int}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (1)$$

где c – концентрация полимера в г/100 мл; k' – постоянная Хаггинса; $[\eta]$ – характеристическая вязкость которая определялось выражением

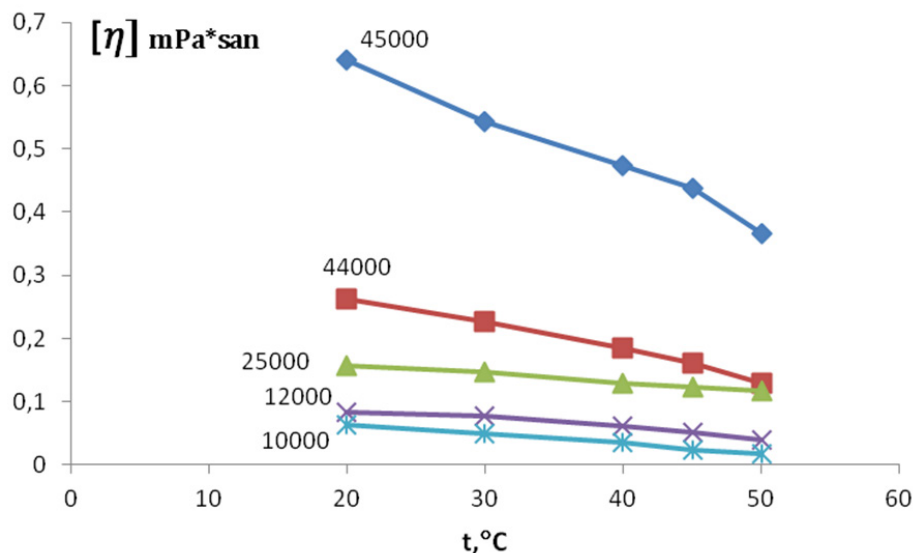


Рисунок 1. Температурная зависимость характеристической вязкости водных растворов ПВП различных молекулярных масс

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{int}}}{c} \quad (2)$$

Для определения $[\eta]$ использовали вискозиметр Убеллоде.

На рисунке 1 представлена температурная зависимость характеристической вязкости водных растворов ПВП.

Как видно из рисунка $[\eta]$ монотонно уменьшается с ростом температуры для всех исследованных фракций ПВП.

Характер этой зависимости свидетельствует о том, что система ПВП-вода обладает нужной критической температурой расслоения (НКТР). Об этом свидетельствует также монотонное увеличение постоянной Хаггинса характеризующий как уже было отмечено выше сопротивляемость проникновению воды в клубок с ростом температуры (рис. 2).

В пользу вышесделанных рассуждений говорит и температурная зависимость второго вириального коэффициента (рис. 3).

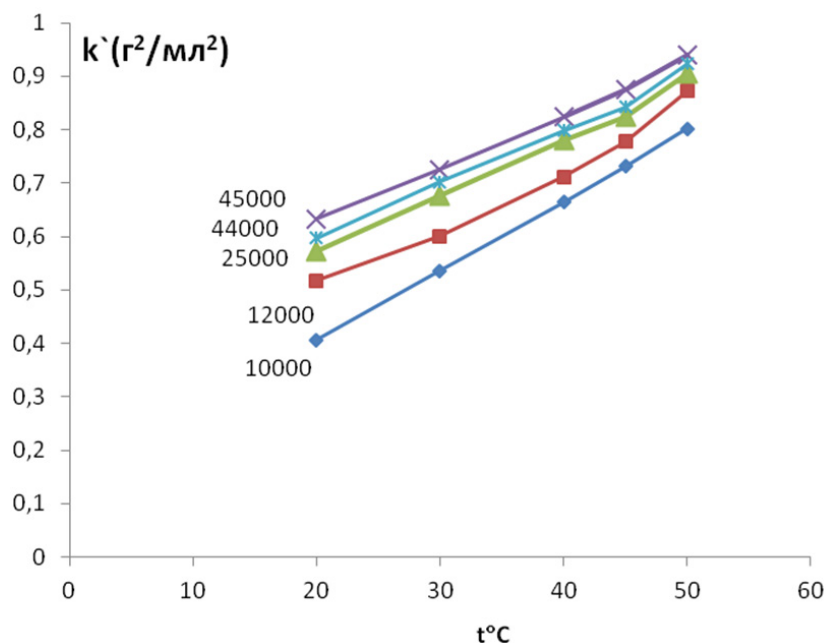


Рисунок 2. Зависимость постоянной Хаггинса от температуры различных молекулярных массах ПВП

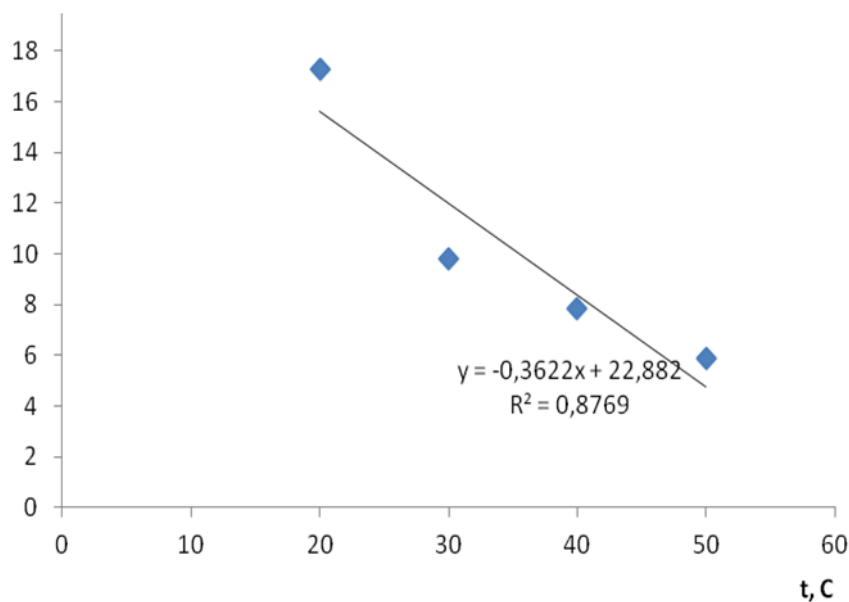


Рисунок 3. Температурная зависимость второго вириального коэффициента

Действительно изменение характеристической вязкости от температуры находится в прямой связи зависимостью термодинамического качества растворителя. Если качество растворителя улучшается с ростом температуры (A_2 возрастает), клубок разбухает больше, сопротивление к потоку увеличивается, $[\eta]$ возрастает. А если качество растворителя ухудшается с ростом температуры (A_2 уменьшается) взаимодействие сегментов макромолекулы между собой превалирует над взаимодействием молекул воды с сегментами, тогда проникновение воды в клубок ухудшается (постоянная Хаггинса растет), клубок сжимается, $[\eta]$ уменьшается. Необходимо отметить, что величина второго вириального коэффициента A_2 определяли с использованием полуэмпирического уравнения, предложенного Кригбаумом [3] о зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы полувинилпирролидона:

$$[\eta] = [\eta]_{\theta} + 0,50A_2 \cdot M \quad (3)$$

Здесь $[\eta]_{\theta}$ – характеристическая вязкость система в θ растворители. Значение второго вириального коэффициента находилась из наклона угла прямолинейной зависимости $[\eta] \sim M$.

Список литературы / References:

1. Тагер А.А., Вишнеков С.А., Андреев В.М., Секарева Т.В. *II журнал ВМС*, 1994, т. 16 А, № 1, с. 9. [Tager A.A., Vishnekov S.A., Andreev V.M., Sekareva T.V. *II journal of the Navy*, 1994, vol. 16 A, no. 1, p. 9. (In Russ.)]
2. Усков П.А., Уиллева А.М., Кленин В.П., Раевский В.С. *II журнал ВМС*, 1976, т. 18 А, № 1, с. 243. [Uskov P.A., Uilleva A.M., Klenin V.P., Raevsky V.S. *II journal of the Navy*, 1976, vol. 18 A, no. 1, p. 243. (In Russ.)]
3. Krigbaum W.R. *Z. polymer Scii*, 1958, vol. 28, no. 116, pp. 213-221.

RHEOLOGICAL STUDY OF WATER SOLUTIONS MOLECULAR MASS FRACTIONS (PVP) OF POLYVINYLPIRROLIDONE**Masimov E.A., Bagirova S.R., Hasanova Kh.T.***Z. Khalilov str.23, Baku, AZ-1148, Azerbaijan; e-mail: masimovspektr@rambler.ru*

Abstract. In this work, we studied the temperature dependence of the intrinsic viscosity, the Huggins constant, which characterizes the resistance of macromolecular coils to the penetration of solvent molecules and the second virial coefficient (A_2) into them. As is known, the Huggins constant \bar{K} is another constant that, along with the intrinsic viscosity $[\eta]$, characterizes the rheological properties of a diluted solution, and is determined by the size, shape and properties of segments of polymer molecules and solvent molecules. Ultimately, \bar{K} determines (characterizes) the tendency of the solvent into the coil, or the resistance of the polymer when the solvent penetrates into the coil. For highly dilute solutions, long elastic micromolecules curl up into a ball and an increase in viscosity caused by the disgust of a separate macromolecule by the action of a pair arising from friction with a solvent due to the difference in the flow rate in different parts of the solution is expressed by the viscosity characteristic $[\eta]$. Indeed, the change in intrinsic viscosity with temperature is directly related to the dependence of the thermodynamic quality of the solvent. If the quality of the solvent improves with increasing temperature (A_2 increases), the coil swells more, the resistance to flow increases, $[\eta]$ increases. And if the quality of the solvent deteriorates with increasing temperature (A_2 decreases), the interaction of the segments of the macromolecule with each other prevails over the interaction of water molecules with the segments, then the penetration of water into the coil worsens (Huggins constant increases), the coil shrinks, $[\eta]$ decreases.

Key words: *polyvinylpyrrolidone, Huggins constant, viscosity.*