

УДК 541.64 : 539.55 : 546.212

**ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ НА ВЯЗКОСТЬ
РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ВОДЕ
И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ**

Древаль В. Е., Тагер А. А., Утюмова Н. С.

Показано прямо противоположное поведение 10%-ных растворов ПВС в воде и ДМСО под влиянием перхлоратов Li, Mg и La. Эти соли вызывают резкое повышение вязкости во времени растворов ПВС в ДМСО вплоть до потери системой текучести и резкое понижение вязкости водных растворов ПВС, которая повышается в присутствии LiCl, что связано с влиянием солей на структуру растворителей и, как следствие этого, с изменением их растворяющей способности по отношению к полимеру. Так, ионы ClO_4^- разрывают структуру воды, что эквивалентно повышению температуры. Поэтому вода в присутствии перхлоратов становится более хорошим, а в присутствии LiCl более плохим растворителем ПВС. ДМСО образует сильные донорно-акцепторные связи с катионами, что приводит к упорядочению его структуры, вследствие чего он становится более плохим растворителем ПВС. Имеет также значение и образование комплексов между металлом и функциональными группами полимера.

Введение неорганических солей в растворы полимеров может приводить к возрастанию или уменьшению их вязкости, и однозначного объяснения этого эффекта не существует. Очевидно, это не случайно, так как эффект изменения вязкости, обусловленный одновременным и часто противоположным действием катионов и анионов, в значительной степени зависит от природы растворителя: его способности к взаимодействию с ионами (его донорных свойств) и термодинамического сродства к полимеру, что следует из работы [1], в которой показано различное поведение неводных растворов ацетата целлюлозы (АЦ) и растворов АЦ, содержащих разное количество воды. Водные растворы АЦ изучать не представляется возможным, так как в воде она не растворяется. Поэтому в данной работе поведение водных и неводных растворов полимеров изучали на примере ПВС в присутствии перхлоратов Li, Mg и La, а также хлорида и нитрата Li.

Неводным растворителем служил ДМСО, являющийся сильным донорным растворителем с благоприятными стерическими свойствами и обладающим одновременно высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_{20} = 48,9$), вследствие чего ионизированные соединения в нем в значительной степени диссоциированы [2]. Благодаря сильным донорным свойствам ДМСО растворяет химические соединения различных классов, в частности он является хорошим растворителем ПВС. Вода является плохим растворителем этого полимера.

Использовали ПВС с содержанием ацетатных групп 1,58% и средневязкостной молекулярной массой $M_v = 4,1 \cdot 10^4$. Применяли дважды перегнанную воду и ДМСО, очищенный по общепринятым методикам.

Все соли, за исключением $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, были промышленными продуктами марки ч. Перхлорат La получали взаимодействием La_2O_3 марки ч. и 57%-ной хлорной кислоты марки х.ч. по методике [3–4]. Соли высушивали для удаления кристаллогидратной воды [1].

Растворы готовили путем внесения точной навески полимера в растворитель, содержащий заданное количество соли, с последующим нагреванием. Максимальная дозировка соли была обусловлена ее растворимостью в ДМСО.

Вязкость растворов ПВС в зависимости от ее величины измеряли с помощью вискозиметра Оствальда или пипеточного вискозиметра. Измерения вели при 25° и напряжениях сдвига $\sigma_t < 10^2$ дин/ см^2 . Изменения σ_t в 3–5 раз не влияли на величину вязкости, что свидетельствует о ньютоновском характере течения.

Изменение вязкости жидкостей при добавлении к ним ионов в настоящее время связывают с увеличением или уменьшением времени релаксации τ — трансляционного движения их молекул под влиянием сильных электрических полей и изменением энергетических барьеров ΔE , обусловливающих это движение [5]. Многозарядные и малые по размеру однозарядные ионы способствуют возрастанию τ и ΔE воды и упорядочению ее

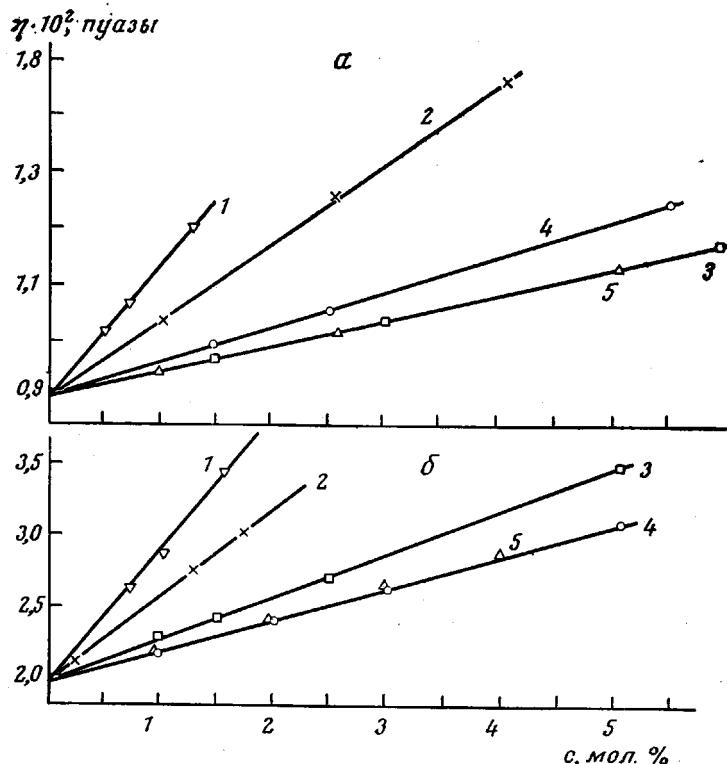


Рис. 1. Зависимость вязкости воды (а) и ДМСО (б) от концентрации соли c :

Здесь и на рис. 3, 4: 1 — $\text{La}(\text{ClO}_4)_2$; 2 — $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 3 — LiClO_4 ; 4 — LiCl ; 5 — LiNO_3

структурой. Это, в свою очередь, приводит к возрастанию вязкости (положительная вязкость). В присутствии больших однозарядных ионов τ и ΔE воды уменьшаются, и ее структура разупорядочивается. Последнее наблюдается, например, в присутствии ионов K^+ или I^- . Поэтому введение КІ в воду приводит к уменьшению ее вязкости (отрицательная вязкость). Аналогичное явление наблюдается при их введении в глицерин [5]. Для неводных менее упорядоченных по сравнению с водой растворителей добавление ионов приводит только к упорядочению их структуры [2] и к повышению вязкости.

Анионы ClO_4^- разупорядочивают структуру воды [6] и не влияют на структуру ДМСО [7], которая упорядочивается под влиянием катионов Li, Mg и La вследствие образования донорно-акцепторных связей [2]. Следовательно, можно ожидать, что вязкость ДМСО при добавлении всех изученных солей будет возрастать, а вязкость воды под влиянием анионов ClO_4^- — уменьшаться. Из рис. 1, однако, следует, что последнее пред-

положение не оправдывается: вязкость обоих растворителей в присутствии всех солей возрастает. Следовательно, разупорядочивающее действие анионов ClO_4^- перекрывается упорядочивающим действием катионов. Но на вязкости водных растворов ПВС, как будет видно из дальнейшего, разупорядочение структуры воды очень сильно сказывается.

Из рис. 2, а видно, что вязкость водных растворов ПВС, не содержащих солей, постепенно во времени возрастает, что является основным признаком студнеобразования [8]. Добавление LiCl вызывает повышение вязкости раствора, которая также возрастает во времени. В присутствии перхлоратов вязкость раствора понижается и во времени не изменяется по крайней мере в течение 10 суток.

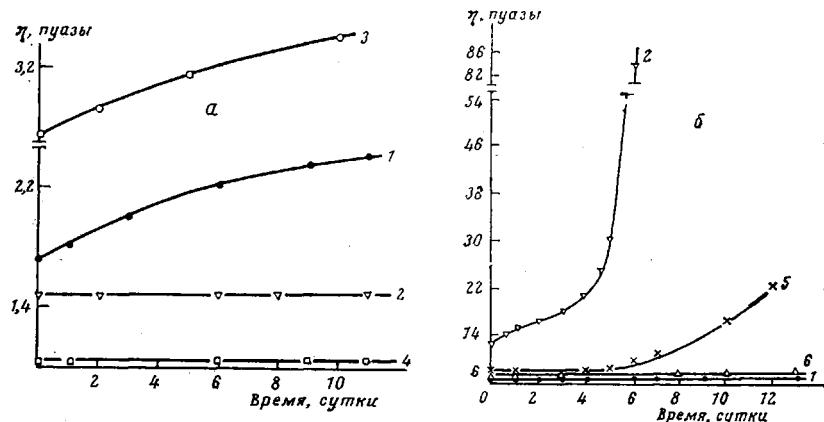


Рис. 2. Временная зависимость вязкости 10%-ных растворов ПВС в воде (а) и ДМСО (б):

1 — без соли; 2 — 1,3 мол.% $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$; 3 — 5,5 мол.% LiCl; 4 — 5,8 мол.% LiClO_4 ; 5 — 0,8 мол.% $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 6 — 1,0 мол.% LiNO_3

Прямо противоположная картина наблюдается для растворов ПВС в ДМСО (рис. 2, б). В отсутствие соли эти растворы стабильны во времени. Добавление к ним LiNO_3 , ничего не меняет. В присутствии перхлоратов вязкость растворов возрастает во времени вплоть до потери системой текучести, т. е. до студнеобразования. Сравнение растворов при одинаковом времени хранения свидетельствует о том, что возрастание относительной вязкости тем больше, чем больше заряд катиона (рис. 3, б).

Относительная вязкость водных растворов также изменяется при добавлении различных перхлоратов (рис. 3, а), но в данном случае это связано не с природой катиона, а с присутствием аниона ClO_4^- . При эквимольном содержании соли количество ионов ClO_4^- для $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ вдвое, а для $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ втрой больше, чем для LiClO_4 . Если концентрацию соли выразить в грамм-эквивалентах, то станет очевидным, что все перхлораты оказывают одинаковое действие на вязкость водных растворов ПВС, которая повышается в присутствии LiCl (рис. 4).

Повышение вязкости концентрированных растворов полярных полимеров [9—11], так же как структурообразование [12], всегда связано с ухудшением термодинамического качества растворителя. Поэтому влияние концентрации соли на вязкость растворов полимеров по существу отражает ее влияние на взаимную смешиваемость полимера и низкомолекулярной жидкости. Это можно схематически выразить диаграммами состояния, предложенными Блешинским для системы жидкость — жидкость — электролит [13]. Так, система ПВС — вода — перхлорат выражается диаграммой состояния, представленной на рис. 5, а: ПВС — вода — ограниченно смешивающаяся система, и взаимная растворимость компонентов возрастает с повышением концентрации соли, т. е. наблюдается эффект всали-

вания. Система ПВС – ДМСО – перхлорат характеризуется диаграммой состояния, представленной на рис. 5, б: ПВС с ДМСО смешивается неограниченно, при добавлении электролита система расслаивается, т. е. наблюдается эффект высаливания. Однако в данных системах макрорасслаивания не происходит, а образуется система с незавершенным расслоением – студень [12].

Ухудшение или улучшение растворимости обязано взаимодействию соли с компонентами, и оно эквивалентно изменению температуры. Нам представляется, что для водных растворов ПВС основной причиной изменения вязкости при добавлении неорганических солей является их взаимо-

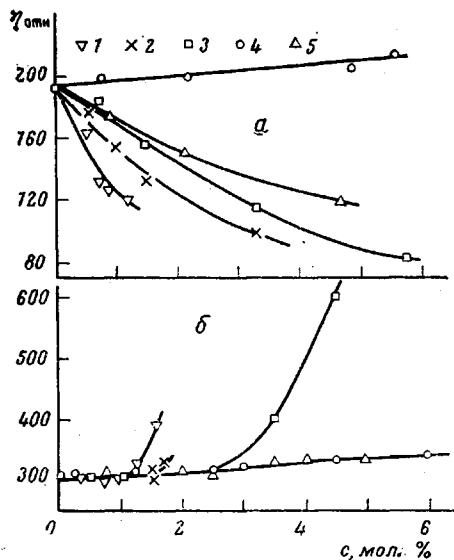


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость относительной вязкости растворов ПВС в воде (а) и ДМСО (б) от концентрации соли

Рис. 4. Зависимость относительной вязкости растворов ПВС в воде от концентрации соли Nc'

Рис. 5. Схематические диаграммы состояния системы ПВС – вода – соль (а) и ПВС – ДМСО – соль (б); показаны области незавершенного расслоения (I) и полного смешивания (II); с – концентрация перхлоратов

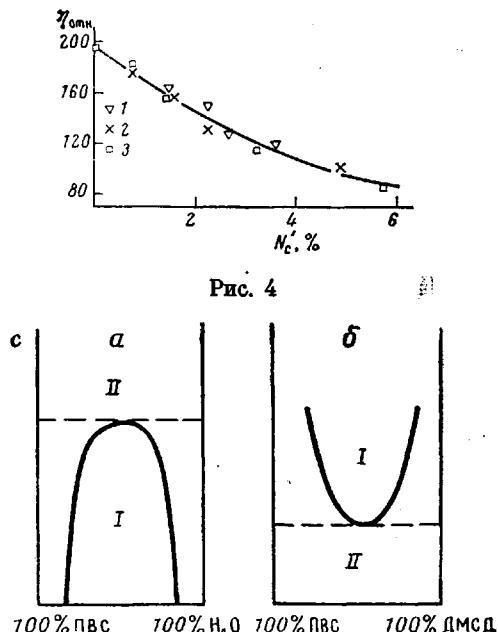


Рис. 4

действие с водой. Под влиянием анионов ClO_4^- структура воды разрывляется, что эквивалентно понижению температуры [5], вследствие чего растворимость ПВС улучшается. Ион Cl^- обладает меньшей разрывляющей способностью [5], поэтому его действие перекрывается упорядочивающимся действием катиона Li^+ , и вязкость раствора при добавлении LiCl возрастает.

ДМСО является более хорошим растворителем ПВС, чем вода. Поэтому вязкость растворов в ДМСО значительно ниже, чем в воде. Несомненно, это связано с высокими донорными свойствами ДМСО. Обладая очень высоким донорным числом, ДМСО способен образовывать донорно-акцепторные связи с катионами, прочность которых возрастает при переходе от Li^+ к La^{3+} [2]. Это приводит к образованию сольватированных комплексов ДМСО и катионов, что является причиной упорядочения структуры ДМСО и эквивалентно понижению температуры [5]. Следовательно, ДМСО в присутствии перхлоратов становится более плохим растворителем ПВС.

Приведенное объяснение изменения взаимной смешиваемости полимера с низкомолекулярной жидкостью через влияние солей на структуру растворителя согласуется с работами [14, 15]. Однако не исключено, что ионы взаимодействуют и с функциональными группами ПВС. Взаимодействие ионов с целлюлозой приведено в работе [13]; с помощью ИК-спектроскопии была показана возможность образования различных комплексов Me...OH между катионом и OH-группами полимера [16].

Таким образом, представленные экспериментальные данные отчетливо показывают, что изменение вязкости растворов полимеров, студнеобразование, эффекты высаливания и всаливания зависят не только от природы катионов и анионов, а и от природы растворителя. Одни и те же соли могут вызывать в растворах одного и того же полимера в различных растворителях противоположные эффекты.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
2 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ю. А. Сериков, Т. В. Сураева, Высокомолек. соед., A18, 1889, 1976.
2. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», 1971.
3. И. Шумахер, Перхлораты. Свойства, производство и применение, Госхимиздат, 1963.
4. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Браузера, Изд-во иностр. лит., 1956.
5. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, 1957.
6. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, «Химия», 1968.
7. Ю. Я. Фиалков, А. Н. Житомирский, Ю. А. Тарасенко, Физическая химия неводных растворов, «Химия», 1973.
8. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 43, 1102, 1974.
9. А. А. Тагер, А. И. Суворова, В. Е. Древаль, Н. П. Гакова, С. П. Луцкая, Высокомолек. соед., A10, 2278, 1968.
10. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Г. О. Богвинник, С. Б. Кенина, В. И. Новицкая, Л. К. Сидорова, Т. А. Усольцева, Высокомолек. соед., A14, 1381, 1972.
11. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
12. С. П. Панков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974.
13. С. В. Блешинский, О всаливании органических веществ, Фрунзе, 1967.
14. K. Kesting, J. Appl. Polymer Sci., 9, 663, 1965.
15. S. Saito, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1789, 1969.
16. Б. И. Лирова, А. Л. Смолянский, А. А. Тагер, В. С. Блинов, Высокомолек. соед., A17, 731, 1975.