

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТА ТОМСА
ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ РАЗНОРОДНЫХ МОЛЕКУЛ
В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ**

**Шаховская Л. И., Зонова Г. И., Медведева Т. В.,
Несын Г. В., Кузнецова О. В., Воронин Н. И.**

В растворах полимеров между компонентами могут проявляться различного типа взаимодействия [1].

Проявление этих взаимодействий существенно зависит от концентрации раствора, молекулярных масс образцов, природы растворителя и других факторов. Наиболее плодотворным для изучения агрегативных процессов полимеров является комплексный подход с использованием дополняющих друг друга методов исследования.

В последние годы большое внимание привлекает исследование поведения макромолекул в турбулентном режиме течения. Открытие того факта, что разбавленные растворы полимеров обладают меньшим коэффициентом трения при турбулентном течении, чем чистый растворитель, связывают с первыми работами Томса и называют это явление эффектом Томса [2]. Основными факторами, способствующими проявлению эффекта Томса, являются большая длина, гибкость и вытянутая конформация макромолекулярной цепи [3]. Эффективность воздействия макромолекул на турбулентное течение определяется теми же конформационными изменениями, которые влияют на характеристическую вязкость $[\eta]$. Помимо чисто практического применения эффект Томса используется при изучении свойств макромолекул в растворе, например для изучения конформационных изменений макромолекул в растворе [4, 5].

Представляло интерес выявить возможность использования эффекта Томса для обнаружения структурных изменений в разбавленных растворах полимеров. С этой целью в настоящей работе были подобраны системы, для которых известны эффекты взаимодействия и их проявление в условиях ламинарного течения.

Объектами исследования выбрали следующие пары полимеров: атактический и изотактический полиметилметакрилаты (ПММА), полиакриловая кислота (ПАК) – поливинилпирролидон (ПВП), ПАК – ПВС, ПАК – полиоксиэтилен (ПОЭ). Образцы атактического и изотактического ПММА использовали такие же, как в работе [5]. Образцы ПАК, ПВП, ПОЭ и ПВС имели молекулярные массы $7 \cdot 10^6$, $5 \cdot 10^4$, $1 \cdot 10^6$, $4 \cdot 10^4$ соответственно. ММ полимеров определяли по значениям $[\eta]$, используя уравнение Марка – Куна – Хаувинка [6]. Растворители очищали согласно методике [7]. Вискозиметрические измерения проводили на вискозиметре Уббелоде со временем истечения растворителя не менее 60 сек. Турбулентный режим жидкостей создавали в капилляре диаметром 2 и длиной 800 мм на установке, подобно описанной в работе [4]. Эффект Томса оценивали по величине гидродинамического фактора f , рассчитываемого по формуле

$$f = \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1} \cdot 100\%,$$

τ_1 – время истечения растворителя; τ_2 – время истечения раствора. Опыты проводили при температуре $25 \pm 0,2^\circ$.

Система атактический ПММА – изотактический ПММА. Как известно, ассоциация макромолекул ПММА разных стереоформ в некоторых растворителях сопровождается образованием стереокомплексов [8]. Мы провели измерения величины эффекта Томса f в растворах в ацетоне и бензole для смесей образцов атактического (АПММА) и изотактического ИПММА. Результаты измерений представлены на рис. 1 в виде зависимости величины f от состава смеси при фиксированной общей концентрации компонентов. Как видно из рис. 1, увеличение содержа-

ния ИПММА в бензole для смесей вызывает пропорциональное увеличение измеряемого эффекта. Аддитивный характер зависимости величин f и $[\eta]$ (данные работы [9]) от состава смеси, по-видимому, соответствует неизменности структуры раствора при разных соотношениях полимерных компонентов.

Отклонение от аддитивности свойств растворов смесей ПММА разных стереоформ обычно связывают с образованием стереокомплексов [8].

Структура стереокомплекса и его свойства наиболее подробно изучены в ДМФ методами вискозиметрии, светорассеяния, двойного лучепрелом-

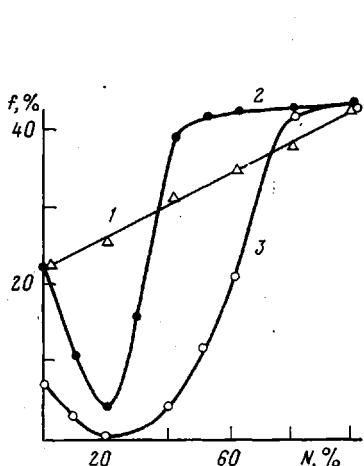


Рис. 1

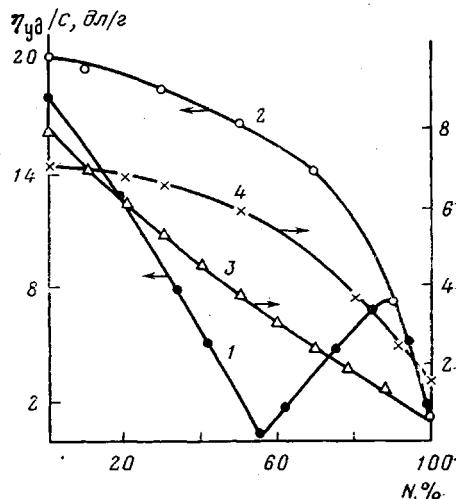


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины эффекта Томса от содержания изотактического ПММА N в смеси с атактическим ПММА в растворе в бензоле при концентрации $c=0,1\%$ (1) и в ацетоне при $c=0,29$ (2) и $0,06\%$ (3)

Рис. 2. Зависимость η_{ud}/c от содержания полимеров в водных растворах ПАК - ПВП (1), ПАК - ПВС (2, 3), ПАК - ПОЭ (4)

1 — получена сразу после слияния растворов; 2 — $c=0,1\%$; 3, 4 — $c=0,05\%$; N — содержание ПВП, ПВС, ПОЭ в смеси с ПАК

лении и др. [1], однако отмечаются и другие растворители, в частности ацетон, в которых свойства стереокомплекса подобны его свойствам в ДМФ.

Полученный нами экстремум на зависимости величины f от состава смеси в ацетоне, по-видимому, соответствует наиболее полному связыванию компонентов смеси в стереокомплекс. Присутствие в системе стереокомплексов обнаруживается в турбулентном потоке при очень незначительной общей концентрации раствора ($c=0,06\%$). Эти данные показывают, что измерение величины эффекта Томса является простым и чувствительным методом для исследования ассоциации линейных полимеров между собой.

Система ПАК — ПВП. Потенциометрическое исследование системы ПАК — ПВП, проведенное в работе [10], выявило образование комплексов, обусловленное взаимодействием между карбоксильными группами поликислоты и нуклеофильными группами ПВП.

На рис. 2 представлены результаты вискозиметрических исследований разбавленных водных растворов смесей ПАК и ПВП. Исследуемые смеси готовили слиянием растворов ПАК и ПВП с концентрацией полимеров $0,1\%$ в различных соотношениях. Ход зависимости η_{ud}/c от состава смеси позволяет качественно судить о комплексообразовании в данной системе.

Результаты измерений в турбулентном потоке для данной системы представлены на рис. 3. Зависимость фактора f и η_{ud}/c от соотношения компонентов смеси аналогичны. Составы смесей, соответствующие минимуму и максимуму величин f и η_{ud}/c , совпадают. Точка максимума f и η_{ud} , по-видимому, соответствует неустабилизированному равновесию комплексообразования, а точка минимума — наиболее полному связыванию ПАК в комплексе. При этом гидрофильные группы, ответственные за растворимость ПАК в воде, оказываются полностью блокированными. Это приводит к сворачиванию комплекса ПАК с ПВП в глобулы, что

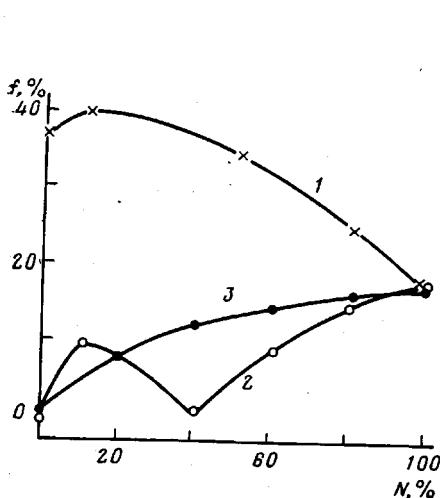


Рис. 3

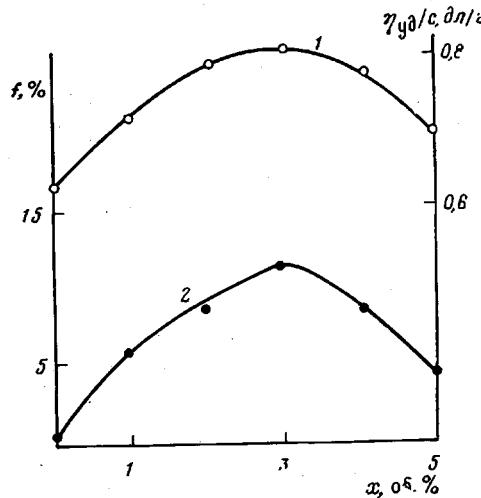


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость величины эффекта Томса от содержания ПАК N в смеси в водных растворах ПАК — ПОЭ (1), ПАК — ПВП (2) и ПАК — ПВС (3) при концентрации раствора 0,05% (кривые получены сразу после слияния растворов)

Рис. 4. Влияние добавок бутилового спирта x на $[\eta]$ (1) и величину эффекта Томса f (2)

уменьшает и вязкость системы, и ее способность проявлять эффект Томса. Глобулярное строение комплекса отмечено в работе [10] на основании электронно-микроскопических данных.

Система ПАК — ПВС. Вискозиметрические измерения для системы ПАК — ПВС были проведены при двух концентрациях: 0,05% и 0,1%. Отклонение от аддитивности зависимости η_{ud}/c — состав смеси (рис. 2, кривая 3) указывает на существование взаимодействий макромолекул ПАК и ПВС. Их проявлению способствует увеличение концентрации раствора. Отклонение η_{ud}/c от аддитивности в сторону увеличения, возможно, связано с тем, что ассоциации ПАК с ПВС должно предшествовать некоторое разворачивание макромолекул ПАК. Результаты измерения величины f для данной системы представлены на рис. 3. Наблюдаются отклонения от аддитивности уже при $c=0,05$; в то время как в ламинарных условиях при этой концентрации зависимость η_{ud}/c — состав носит аддитивный характер. Эти данные показывают, что измерения в турбулентных условиях более чувствительны к взаимодействиям разнородных макромолекул в растворах полимеров.

Система ПАК — ПОЭ. Известно, что при смешении умеренно концентрированных растворов ПАК и ПОЭ образуется желатинообразный осадок [11]. Предполагается, что образование осадка происходит в результате ассоциации двух полимеров за счет водородных связей между эфирам и карбоксильной группой. В разбавленных растворах ассоциация макромолекул ПОЭ и ПАК способствует отклонению от аддитивности

в сторону увеличения вязкости при всех составах смеси [11]. Ассоциация макромолекул ПАК и ПОЭ, как и в случае системы ПАК — ПВС, в большой степени зависит от концентрации раствора и pH-среды [11]. Проведенные нами измерения показывают, что зависимости f и η_{ud} от состава смеси носят нелинейный характер, обусловленный, по-видимому, явлениями ассоциации макромолекул в данной системе. Читателя не должен смущать противоположный ход этих зависимостей, поскольку известно, что ПОЭ — наиболее эффективный полимер для снижения гидродинамического сопротивления турбулентного потока [2]. Поэтому значения f для ПОЭ выше, чем для ПАК, а значения η_{ud} ниже в силу меньшей молекулярной массы.

Система ПВС — H_2O — БС*. В работе [12] указывается, что введение бутилового спирта в водный раствор ПВС вызывает либо «расклинивающее» действие, затрудняющее образование внутримолекулярных водородных связей в макромолекуле ПВС и способствующее более развернутой конформации, либо повышает коэффициент активности воды в смеси со спиртом и улучшает качество воды как растворителя. Исходя из этих данных, представляло интерес исследовать влияние добавок бутилового спирта к водным растворам ПВС на характеристическую вязкость и величину эффекта Томса.

На рис. 4 представлены результаты вискозиметрических исследований разбавленных водных растворов ПВС с добавками бутилового спирта в ламинарном и турбулентном режимах течения. Данные показывают полную аналогию полученных зависимостей, что находится в соответствии с теоретическими представлениями о взаимосвязи величины эффекта Томса с величиной η [13]. Кроме того, нами показано, что существует оптимальная добавка БС в этой системе, что дополняет данные работы [12].

Таким образом, сопоставлением вискозиметрических измерений с данными, полученными на турбулентном реометре, выявлена возможность использования эффекта Томса для обнаружения взаимодействий разнородных молекул в разбавленных растворах полимеров.

Институт химии нефти
СО АН СССР

Поступила в редакцию
17 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Бектурев, Л. А. Бимендин, Интерполимерные комплексы, Алма-Ата, «Наука», 1977.
2. И. Хойт, Теоретические основы инженерных расчетов, 1972, № 2, 1.
3. C. Balakrishnan, R. J. Gordon, J. Appl. Polymer Sci., 19, 903, 1975.
4. C. A. Parker, T. A. Joyce, J. Appl. Polymer Sci., 18, 155, 1974.
5. Н. И. Воронин, Л. И. Шаховская, Ю. Г. Кряжев, Высокомолек. соед., Б19, 306, 1977.
6. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 371.
7. А. Байсбергер, Э. Прокопаэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1948.
8. A. M. Liguori, Nature, 206, 358, 1965.
9. Л. И. Шаховская, Л. В. Краева, Высокомолек. соед., Б18, 840, 1976.
10. А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. Е. Рогачева, О. А. Алексина, Р. И. Калюжная, В. И. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А14, 772, 1964.
11. F. E. Bailej, R. D. Lundberg, R. W. Callard, J. Polymer Sci., A2, 845, 1964.
12. Е. М. Шахова, С. И. Меерсон, Коллоидн. ж., 34, 589, 1972.
13. Q. K. Kim, R. C. Little, R. Y. Ting, J. Colloid Interface Sci., 17, 530, 1974.

* БС — бутиловый спирт.