

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVII

1985

№ 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ ДЕКСТРАН — ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ — ВОДА

Позднякова Е. И., Луговая З. А., Толмачев В. Н.

Смешанные растворы полимеров в общем растворителе — объект многочисленных исследований. Наблюдаемые в таких системах межмолекулярные взаимодействия между однородными и разнородными макромолекулами и растворителем количественно трудно оценить. Вероятно, этим обусловлено отсутствие единых критериев таких взаимодействий. Приведенные в литературе теории применимы в основном для разбавленных растворов [1]. Экспериментально они проверялись чаще всего на смесях синтетических полимеров в неводных растворителях. Количественные оценки совместимости смесей природных полимеров или природных и синтетических описаны в литературе значительно реже. В настоящей работе предпринята попытка оценить межмолекулярные взаимодействия в системе декстран — ПВС — вода, представляющей большой практический интерес [2].

Использовали отечественный клинический декстран (Dex) с $\bar{M}_r=56 \cdot 10^3$ и ПВС с $\bar{M}_r=60 \cdot 10^3$ и количеством остаточных ацетатных групп 0,83%. Вязкость измеряли на вискозиметре Уббелоде при $25 \pm 0,1^\circ$. Относительная ошибка измерений приведенной вязкости составила $\pm 1,5\%$, а $\lg \eta_{отн}$ — $\pm 2\%$.

Предварительно были проведены эксперименты по определению границы расслаивания смеси. Они показали, что в смесях декстрана и ПВС при суммарной концентрации полимеров c_2 больше 6 г/дл образуется муть и через несколько часов система расслаивается на две несмешивающиеся жидкости. Поэтому все дальнейшие исследования проводили при суммарных концентрациях полимеров меньше 6 г/дл, т. е. в области гомогенных устойчивых растворов.

Известно, что для смесей полимеров характерно наличие ассоциатов даже в относительно разбавленных растворах [1]. Наличие таких ассоциатов в нашей системе мы установили с помощью вискозиметрического метода. Для этого были исследованы зависимости $\lg \eta_{отн}$ от концентрации компонентов в бинарных системах декстран — вода и ПВС — вода. Эксперименты показали, что эти зависимости носят линейный характер, что свидетельствует об отсутствии заметных изменений конформации макромолекул декстрана и ПВС при изменении концентрации растворов. Затем была исследована тройная система декстран — ПВС — вода в зависимости от соотношения компонентов и их суммарных концентраций в растворе.

Полученные результаты приведены на рис. 1. Для смесей полимеров наблюдаются заметные отрицательные отклонения экспериментальных значений $\lg \eta_{отн}$ от аддитивных, рассчитанных по уравнению, приведенному в работе [1]

$$\lg \eta_{смеси} = w_1 \lg \eta_1 + w_2 \lg \eta_2,$$

где w_1 и w_2 — весовые доли декстрана и ПВС; η_1 и η_2 — относительные вязкости растворов декстрана и ПВС соответствующих концентраций. Наблюдаемые отклонения экспериментальных кривых от теоретических можно объяснить образованием ассоциатов. Для оценки концентрации

начала ассоциации был использован способ, описанный в работе [1]. Для нашей системы эта концентрация составляет $\sim 0,2$ г/дл. Характер кривых на рис. 1, согласно работе [3], свидетельствует об отталкивающих взаимодействиях разнородных молекул, что приводит к сжатию полимерной цепи. Провести более строгую количественную оценку этого явления не представляется возможным. Метод, предложенный в работе [4] и применимый, по мнению авторов, вплоть до $c=4$ г/дл, не может быть использован для растворов, содержащих ПВС, так как компоненты этой смеси склонны к образованию водородных связей.

Дальнейшие исследования мы проводили в разбавленных растворах. Межмолекулярные взаимодействия в системе оценивали по методу, предложенному в работе [5], в которой исследовали смеси полимеров, отличающихся по химической природе, в том числе и смеси, содержащие природный полимер.

Согласно модели Кригбаума [5], информацию о взаимодействии полимерных молекул разного типа можно получить путем сравнения предложенных им экспериментальных b_{12} и теоретических b_{12}^* параметров. Параметр межмолекулярного взаимодействия Δb_{12} может быть оценен по уравнению

$$\Delta b_{12} = b_{12} - b_{12}^*$$

Теоретический параметр b_{12}^* можно определить по уравнению

$$b_{12}^* = (b_{11} b_{22})^{0.5}$$

Здесь $b_{11} = K_1 [\eta_1]^2$; $b_{22} = K_2 [\eta_2]^2$; K — константа Хаггинса. Для нашей системы $b_{12}^* = 0,123$.

Экспериментальный параметр b_{12} можно рассчитать из уравнения

$$\eta_{\text{уд. смеси}} = [\eta_1] c_1 + [\eta_2] c_2 + b_{11} c_1^2 + b_{22} c_2^2 + 2b_{12} c_1 c_2,$$

где $\eta_{\text{уд. смеси}}$ — вязкость смеси полимеров при данной суммарной их концентрации; $[\eta_1]$, $[\eta_2]$ — характеристические вязкости растворов чистых компонентов; c_1 , c_2 — концентрация ПВС и декстрана в данном смешанном растворе.

Мы измеряли вязкость смесей водных растворов декстрана и ПВС при различных соотношениях полимеров в области суммарных концентраций 0,1–0,5 г/дл, на основании которых был рассчитан параметр Δb_{12} . Результаты представлены в таблице. Параметр b_{12} определен с точностью $\pm 0,15$. Как видно из таблицы, в пределах ошибки эксперимента значения b_{12} не зависят от соотношения полимеров в растворе. Во всей исследованной области концентраций $\Delta b_{12} > 0$. Согласно работе [3], положительные значения Δb_{12} свидетельствуют о наличии в растворах притяжения между разнородными макромолекулами, т. е. в данной области концентрации образуются смешанные ассоциаты декстрана и ПВС. С ростом суммарной концентрации полимеров значения Δb_{12} уменьшаются. Сопоставляя эти данные с характером кривых на рис. 1, можно сделать вывод о том, что при переходе от разбавленных растворов к более концентрированным изменяется тип взаимодействия декстрана и ПВС в водном растворе. В разбавленных растворах притягательные взаимодействия разнородных молекул приводят к образованию смешанных ассоциатов, а в более концентрированных отталкивающие взаимо-

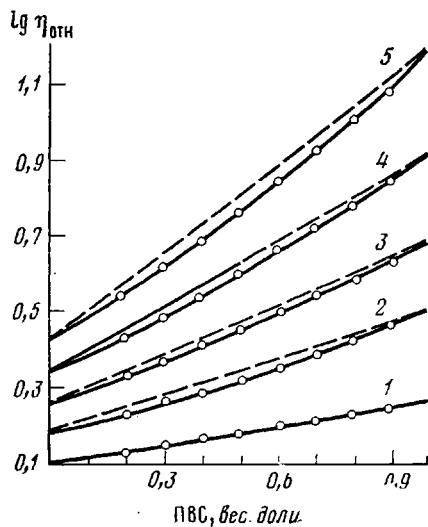


Рис. 1. Зависимость $\lg \eta_{\text{отн}}$ смеси от соотношения полимеров при суммарных концентрациях 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4) и 5 г/дл (5)

действия приводят к образованию преимущественно ассоциатов, состоящих из однородных молекул.

Некоторые авторы, например работы [6], оценивали совместимость полимеров по значениям констант Хаггинса, которые, как известно [3], могут быть источником информации о взаимодействии в тройной системе полимер I — полимер II — растворитель.

В работе [6] смеси полимеров предложено делить на совместимые и несовместимые по характеру зависимости константы Хаггинса K и ха-

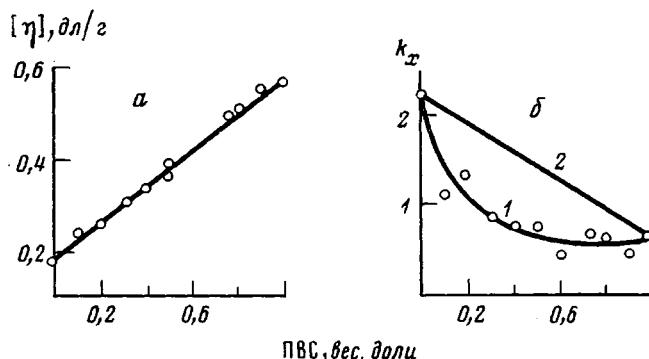


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости (а) и константы Хаггинса (б) от соотношения полимеров. 1 — экспериментальная, 2 — теоретическая зависимость

рактеристической вязкости смеси от соотношения концентраций полимеров. Мы проделали соответствующие измерения. Из зависимости $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$ определяли константы Хаггинса и $[\eta]$. Результаты представлены на рис. 2. Как видно, константа Хаггинса имеет отрицательные отклонения от аддитивности, а зависимость $[\eta]$ смеси от состава носит аддитивный характер. Такие системы относятся, по данным работы [7], к первой группе несовместимых полимеров. Для них характерно то, что в области очень малых концентраций ($c \rightarrow 0$) макромолекулы

Результаты расчета экспериментального параметра межмолекулярного взаимодействия

[ПВС]: [декстрин]	$c_{\Sigma} = 0,1 \text{ г/дл}$		$c_{\Sigma} = 0,2 \text{ г/дл}$		$c_{\Sigma} = 0,3 \text{ г/дл}$		$c_{\Sigma} = 0,4 \text{ г/дл}$		$c_{\Sigma} = 0,5 \text{ г/дл}$	
	$\eta_{\text{уд. смеси}}$	b_{12}								
0,1	0,0225	0,55	0,0467	0,35	0,0727	0,29	0,0986	0,20	0,1249	0,13
0,2	0,0273	0,52	0,0567	0,34	0,0881	0,28	0,1195	0,21	0,1501	0,14
0,3	0,0319	0,50	0,0661	0,32	0,1031	0,28	0,1400	0,21	0,1752	0,15
0,4	0,0366	0,53	0,0756	0,33	0,1177	0,27	0,1601	0,22	0,2004	0,15
0,5	0,0409	0,52	0,0845	0,31	0,1318	0,27	0,1797	0,22	0,2257	0,15
0,75	0,0512	0,51	0,1059	0,30	0,1652	0,26	0,2270	0,22	0,2887	0,16
0,8	0,0532	0,52	0,1100	0,29	0,1716	0,27	0,2361	0,23	0,3043	0,16
0,9	0,0570	0,53	0,1180	0,28	0,1839	0,26	0,2541	0,24	0,3266	0,17
	$\bar{b}_{12} = 0,53$		$\bar{b}_{12} = 0,32$		$\bar{b}_{12} = 0,28$		$\bar{b}_{12} = 0,22$		$\bar{b}_{12} = 0,15$	
	$\Delta b_{12} = 0,407$		$\Delta b_{12} = -0,197$		$\Delta b_{12} = 0,157$		$\Delta b_{12} = 0,097$		$\Delta b_{12} = 0,027$	

разных высокомолекулярных соединений ведут себя как изолированные гауссовые цепочки.

Аналогичные зависимости K от состава были получены и для других систем [7].

Присутствие двух разнородных полимеров в одном растворителе сказывается на изменении размеров клубков макромолекул, что отражается на значениях их $[\eta]$. Поэтому, изучая зависимость характеристической вязкости первого полимера в растворителе, представляющем собой раствор второго полимера, можно судить о размерах макромолекул. Этот метод неоднократно применяли ранее [7—9].

Мы рассмотрели два случая, когда полимерным растворителем служил либо раствор декстрана, либо водный раствор ПВС соответствующих концентраций (рис. 3). В исследованной области концентраций резкого изменения размеров макромолекул одного типа от присутствия макромолекул другого типа не наблюдается. Однако в случае использования в качестве полимерного растворителя водного раствора декстрана (рис. 3, кривая 2) можно видеть некоторое расширение макромолекул ПВС (возрастание $[\eta]$). Если полимерным растворителем является водный раствор ПВС, то происходит некоторое сжатие макромолекул декстрана (уменьшение $[\eta]$). Будтов [9] предложил зависимость, которая позволяет рассчитать так называемый коэффициент взаимного сжатия макромолекул γ

$$[\eta_{12}] = \frac{[\eta_1]}{1 + \gamma_{12} c_2 [\eta_2]}$$

Расчеты показали, что для нашей системы $\gamma=0,053$. Относительно малые по сравнению с данными для других систем [9, 10] значения γ , очевидно, свидетельствуют об отсутствии сильных межмолекулярных взаимодействий в исследуемой области концентраций. Это согласуется с характером кривых на рис. 3 и с данными о пределе расслаивания. Для смеси ПВС – декстран – вода расслаивание наступает при $c_2 > 6$ дл/г, тогда как, например, для системы триацетатцеллюлоза – ПММА – хлороформ, для которой γ на порядок больше ($\gamma=0,18$ [7]), чем в нашей системе, расслаивание наступает при c_2 больше 1 г/дл.

Таким образом, проведенные эксперименты и расчеты показали, что в системе декстран – ПВС – вода образуются ассоциаты макромолекул. В разбавленных растворах ($c_2 < 1$ г/дл) образуются смешанные ассоциаты, состоящие из разнородных макромолекул. В более концентрированной области превалируют отталкивающие взаимодействия, которые приводят к образованию ассоциатов однородных молекул. При $c_2 = 6$ г/дл происходит расслаивание системы. При $c \rightarrow 0$ молекулы в смеси ведут себя как изолированные гауссовые цепочки. Межмолекулярные взаимодействия в исследованной системе приводят к сжатию макромолекул декстрана и к расширению макромолекул ПВС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезинев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 303.
2. Луговая З. А., Толмачев В. Н., Найден В. И., Валаханович А. И., Зарецкая Р. В. Хим.-фарм. журн., 1976, т. 10, № 11, с. 111.
3. Böhmer B., Berek D. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 2, p. 471.
4. Rudin A., Hoegy H. L. W., Johnston H. K. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 5, p. 1281.
5. Krigbaum W. R., Wall F. T. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, № 4, p. 505.
6. Будтов В. П., Монаков Ю. Б., Дувакина Н. В., Геллер Б. Э. Высокомолек. соед. А., 1974, т. 16, № 7, с. 1587.
7. Акбаров Х. И., Ташихамедов С. А., Тилаев Р. С. Узбек. хим. журн., 1982, № 1, с. 37.
8. Dondos A., Benoit H. Makromolek. Chem., 1975, v. 176, p. 3441.
9. Будтов В. П. Высокомолек. соед. А., 1979, т. 21, № 2, с. 422.
10. Будтов В. П. Высокомолек. соед. А., 1967, т. 9, № 4, с. 765.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
4.I.1984

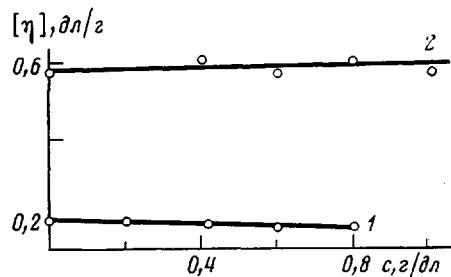


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости декстрана (1) и поливинилового спирта (2) от концентрации полимерного растворителя