

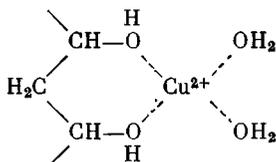
УДК 541.64:532.77:546.56

© 1990 г. Л. И. Монева, Х. Р. Иванова

**ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАСТУДНЕВАНИЯ РАСТВОРОВ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СОДЕРЖАЩИХ
ДВУХВАЛЕНТНУЮ МЕДЬ**

Проведены исследования комплексообразования и застудневания растворов ПВС в присутствии двухвалентной меди. Комплексообразование протекает в две стадии с образованием соответственно синего комплекса с положительным зарядом и зеленого, депротонированного комплекса. Образование синих комплексов ПВС — Cu(II) с мольным соотношением до 0,20 связано с монотонным нарастанием вязкости и с характерным сигналом в спектрах ЭПР. После нейтрализации комплекса, сигнал в спектрах ЭПР затухает, а в ультрафиолетовой области выявляется абсорбционный максимум при 260 нм. Зеленый комплекс получается вследствие потери двух протонов и сопровождается переходом в компактную конформацию. Определили рК и свободную энергию конформационного перехода. Выявлена роль конформационного перехода при расслаивании и застудневании растворов ПВС.

Известно, что ПВС связывается с двухвалентной медью в слабощелочном растворе, образуя зеленую комплексную соль, нерастворимую в воде [1]. В целях исследования этого взаимодействия применяли методы спектроскопии, потенциометрии, вискозиметрии и элементного анализа [1–5]. Отмечено, что комплексообразование происходит при pH=5–6 [2]. Один ион меди взаимодействует с четырьмя гидроксильными группами ПВС, выделяя четыре протона. В спектрах комплексов наблюдали максимумы поглощения при 640 и 260 нм [3]. Согласно данным других авторов [4], указанное взаимодействие одного иона Cu²⁺ с четырьмя группами —ОН происходит при pH>7, что сопровождается компактизацией макромолекулы. Степень кристаллизации пленок резко снижается после образования комплекса меди; описан механохимический феномен. В другой работе, однако, установлено, что независимо от ММ полимера один ион меди взаимодействует с двумя ОН-группами и при этом выделяются два протона. Определены константы комплексообразования [5]. В спектрах ЭПР пленок ПВС — Cu(II) обнаружен сигнал, относящийся к иону меди (II), координированному с двумя молекулами воды и хелатнированному с двумя атомами кислорода полимера, без выделения протонов [6]



Настоящая работа имеет целью исследование образования комплексов ПВС с двухвалентной медью в водном растворе и застудневания полимерного раствора.

Использовали ПВС с $M=5 \cdot 10^4$ и содержанием остаточных ацетатных групп 1,5%. Препарат очищен путем переосаждения водного раствора смесью метанол:ацетон=1:1 и высушен в вакууме. 0,1 мольный раствор сульфата меди вводили в раствор ПВС при размешивании в течение 30 мин при 333 К. Полимерный раствор отстаивался в течение ночи.

Динамическую вязкость измеряли ротационным вискозиметром «Реотест 2.1» с коаксиальными цилиндрами (соотношение радиусов 1,02) при 298, 318 и 338 К (ско-

Вязкостные свойства растворов ПВС

Мольное отношение $\text{Cu}^{2+} : \text{ПВС}$	Вязкость ($c=2$ моль/л, 298 К), мПа·с	Энергия активации, кДж/моль	$[\eta]$ (0,1 н. КСl, 298 К), дл/г
0	44,6	22,0	0,51
0,05	66,1	22,5	0,50
0,10	79,8	24,3	0,49
0,20	81,3	27,0	0,44

рость сдвига 0,15–1312 с⁻¹). Кинетические исследования застудневания проводили с помощью измерительного устройства типа конус – плоскость при 298 К (скорость сдвига 0,556 с⁻¹). Удельную вязкость определяли вискозиметром Уббелоде при 298 К.

Спектры пленок, отлитых из растворов с мольным соотношением $\text{Cu}(\text{II}) : \text{ПВС} = 0,005$, снимали на ЭПР-спектрометре «Брукер В-ЕР 420».

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «Перкин – Эльмер» (модель 323).

Потенциометрическое титрование растворов проводили при 298 К в атмосфере азота (ионная сила 0,10) с помощью цифрового лабораторного рН-метра типа «Раделькис ОР-211/1» со стеклянным и каломельными электродами. В качестве титранта использовали раствор 0,1 н. КОН, свободной от карбонатов.

Структуру полимерного раствора и геля наблюдали с помощью просвечивающего электронного микроскопа «Филипс ЭМ-301» с подходящим увеличением для каждого препарата. Применяли разные методы препарирования: термическое приращение – для наблюдения надмолекулярных структур в полимерном растворе (с концентрацией 0,2 вес. % [7]); прямое наблюдение тонкой пленки, сформированной на медной сеточке раствором с концентрацией 0,2 вес. %; получение углерод-платиновой реплики. Для этой цели был получен тонкий слой геля путем обработки 2 м. раствора полимера, нанесенного на предметном стекле, 0,1 н. раствором КОН. Гель был высушен при комнатной температуре, и с полученного филама снимали углерод-платиновую реплику. При оптимально подобранном времени растворения можно наблюдать непосредственно структуру самого геля. Препарирование этого типа можно отнести к методу псевдореплик [8]. С помощью контрольных опытов было установлено, что в процессе сушки не имеет места дополнительная агрегация.

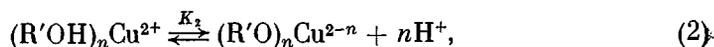
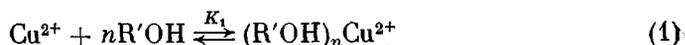
В спектрах ЭПР наблюдается сигнал, соответствующий сигналу, описанному в литературе [6]. Определены магнитные параметры синего комплекса меди с ПВС без выделения протонов: $g_{\parallel} 2,334$, $g_{\perp} 2,038$ и $A_{\parallel} 117$ Гс.

В таблице представлены результаты вискозиметрических исследований растворов синего комплекса. Все исследованные растворы представляют собой ньютоновские жидкости. Динамическая вязкость 2 м. растворов комплексов ПВС с возрастанием мольного отношения $\text{Cu} : \text{ПВС}$ до 0,20 повышается. Энергия активации вязкого течения при этом тоже возрастает. Характеристическая вязкость при мольном соотношении 0,20 ниже, чем в других случаях.

Исследовали изменение приведенной вязкости в зависимости от концентрации в водном растворе и в растворе хлористого калия. Обнаружен слабый полиэлектролитный эффект. Эти результаты можно связать с образованием циклических комплексов на основной полимерной цепи, понижающих ее гибкость и полиэлектролитное набухание. При более высоком мольном соотношении $\text{Cu}(\text{II}) : \text{ПВС}$ формируются сшивки. Следовательно, введение ионов меди в 2 м. растворы ПВС с мольным соотношением до 0,2 и формирование комплексов с зарядом не приводит к застудневанию полимерного раствора.

После нейтрализации медных комплексов, сигнал в спектрах ЭПР затухает, в то время как в ультрафиолетовой области наблюдается абсорбционный максимум при 260 нм. Исследование комплексообразования по данным оптической плотности основано на совместном использовании закона действия масс и основного закона светопоглощения.

Процесс комплексообразования протекает в два последовательных этапа с образованием соответственно синего комплекса с положительным зарядом и зеленого, депротонированного комплекса



где $\text{R}'\text{OH}$ – основное звено полимера $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$.

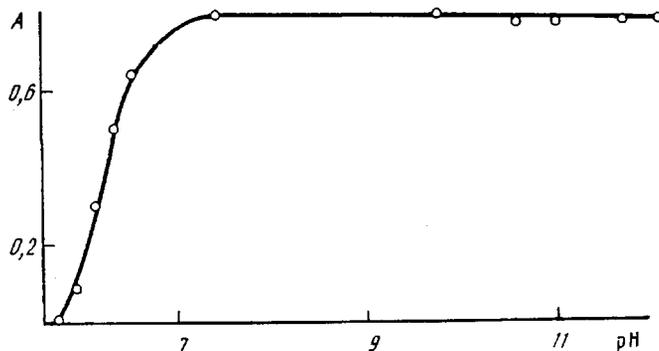


Рис. 1. Зависимость оптической плотности A медных комплексов ПВС от рН. $\lambda=260$ нм; $l=1,0$ см; $c_{\text{Cu}^{2+}}=0,0154$, $c_{\text{ПВС}}=0,22$ г/л

Константа равновесия суммарного процесса равна

$$K=K_1 \cdot K_2 = \frac{[(R'O)_n \text{Cu}^{2-n}][\text{H}^+]^n}{[\text{Cu}^{2+}][R'OH]^n} \quad (3)$$

Ввиду того, что общая концентрация полимера многократно превышает концентрацию всех других компонентов в системе, она постоянна и практически равна равновесной концентрации $[R'OH]$. Из этого следует линейная зависимость

$$\lg \frac{[(R'O)_n \text{Cu}^{2-n}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \text{const} + n\text{pH} \quad (4)$$

Угловым коэффициентом n , соответствующий этой зависимости, равен числу протонов, выделяемых при комплексообразовании.

На рис. 1 показана зависимость оптической плотности при 260 нм от рН растворов, содержащих Cu (II) и ПВС. Видно, что образование зеленого комплекса имеет место в рН-интервале значений 5,8–7,5. Заменяя в уравнении (4) отношение концентраций связанных в комплекс и свободных ионов меди на отношение $A/(A_{\text{макс}}-A)$ получим зависимость

$$\lg \frac{A}{A_{\text{макс}}-A} = \text{const} + n\text{pH}, \quad (5)$$

где A — измеренная оптическая плотность растворов при конкретном значении рН в интервале 5,8–7,5; $A_{\text{макс}}$ — максимальная оптическая плотность при полном комплексообразовании (рН=7,5). Полученное графическим способом значение углового коэффициента уравнения (5) равно $n=2$, что подтверждает данные других авторов [5], согласно которым при нейтрализации выделяется два протона.

Было проведено потенциметрическое (рис. 2) и вискозиметрическое (рис. 3) титрование комплексов ПВС при мольном соотношении 0,05–0,20.

Потенциметрическое титрование полиэлектролитов является методом, часто применяемым при изучении ионизации и конформационного состояния. Константу равновесия можно определить по уравнению Гендерсона — Хассельбаха [9]

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{(1-\alpha)}{\alpha},$$

где α — степень нейтрализации. При поликислотах рК не является константой и меняется в зависимости от степени ионизации [10].

ПВС представляет собой очень слабую кислоту: $\text{pK}_a=10,67$ [4]. При введении ионов меди (II) в растворы ПВС в результате донорно-акцепторного взаимодействия формируется комплекс с положительным зарядом. Этот комплекс является более сильной кислотой, чем ПВС, и имеет рК равное 7,6; 7,5 и 7,3 соответственно при мольном соотношении 0,01; 0,05 и 0,20 (ионная сила 0,10). рК снижается с нарастанием степени нейтра-

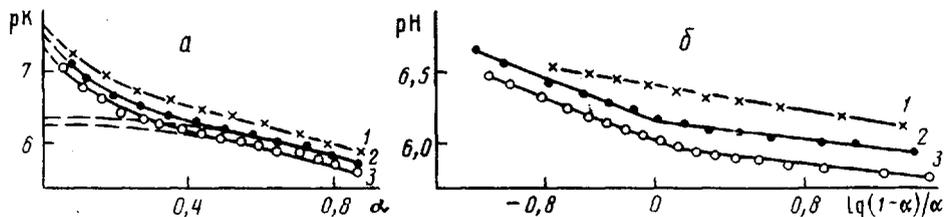


Рис. 2. Кривые титрования медных комплексов ПВС. Зависимости рК от α (а) и рН от $\lg(1-\alpha)/\alpha$ (б). Мольное отношение 0,01 (1); 0,05 (2); 0,20 (3)

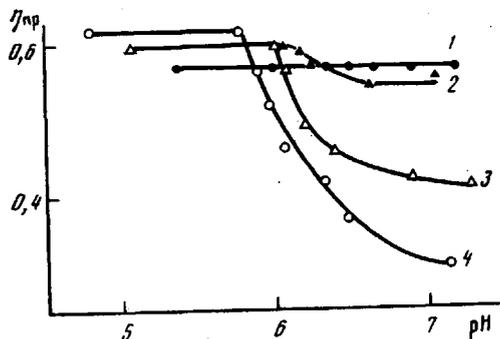


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости медных комплексов ПВС от рН ($c=0,18$ г/дл). Мольное отношение 0,01 (1); 0,25 (2); 0,05 (3); 0,10 (4)

лизации. Для комплексов с более высокой концентрацией меди характерны более низкие значения рК (рис. 2, а). При нейтрализации и выделении двух протонов появляется ковалентная связь медь — кислород. С нарастающим степенем нейтрализации в отличие от поликарбоновых кислот макромолекула теряет свой заряд и ведет себя как более сильный полиэлектролит. Кривые потенциометрического титрования имеют два линейных участка, которые относятся к двум макроконформациям (рис. 2, б). Приведенная вязкость значительно понижается при рН=6–7 (рис. 3). После нейтрализации образуется компактная конформация. Компактизация макромолекулы более сильно выражена при более высокой концентрации меди в комплексе. Исключение составляет комплекс с мольным отношением $\text{Cu(II)} : \text{ПВС} = 0,01$, для которого наблюдается один линейный участок, и приведенная вязкость не зависит от рН.

Экстраполяция второй ветви кривой (рис. 2, а) к случаю компактной конформации дает соответственно $\text{pK} = 6,3$ и $6,4$ при мольном отношении 0,20 и 0,05.

Свободная энергия конформационного перехода ΔG_c может быть определена по уравнению Лейте — Менделя [11]

$$\Delta G_c = 2,303RT \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} (\text{pK}_a - \text{pK}_b) d\alpha$$

Сама ионизация не дает вклада в ΔG_c . Последняя определяется как площадь между экспериментальным путем определенной кривой pK_a и экстраполированной кривой pK_b при высокой степени нейтрализации (рис. 2, а).

Были получены следующие значения ΔG_c .

Мольное отношение $m = \text{Cu} : \text{ПВС}$	0,025	0,05	0,10	0,20
ΔG_c , Дж/моль	915	842	957	888
$\Delta G_c \cdot m$	20,9	42,1	95,7	177,6

ΔG_c не зависит от мольного отношения $\text{Cu(II)} : \text{ПВС}$. Величина произведения ΔG_c на мольное отношение, как и изменение приведенной вяз-

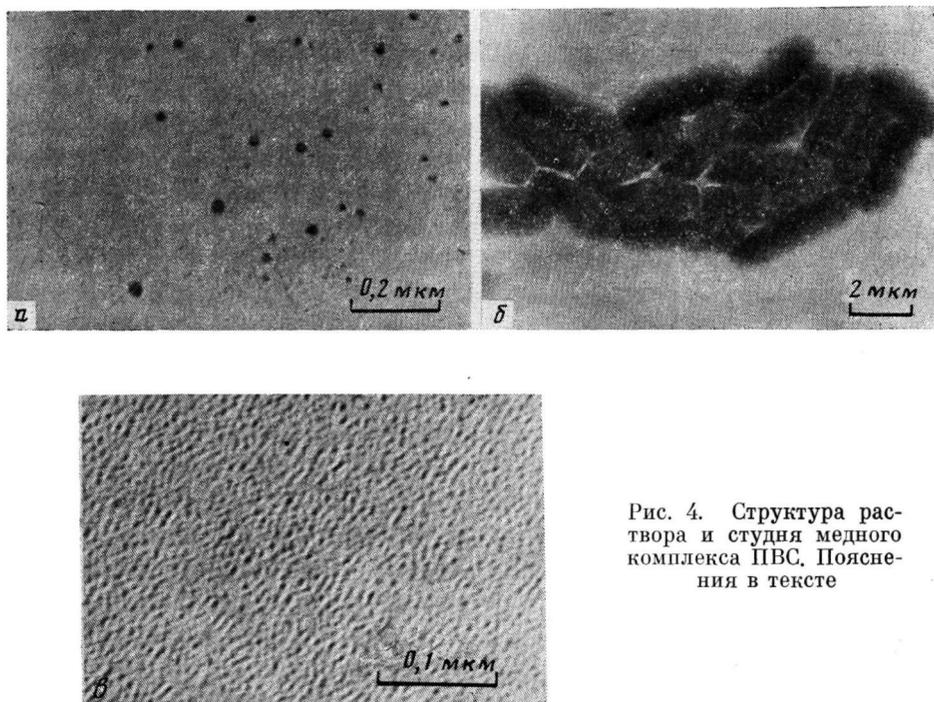


Рис. 4. Структура раствора и студня медного комплекса ПВС. Пояснения в тексте

кости, линейно возрастает с увеличением мольного отношения. Гидрофобные взаимодействия являются по всей вероятности причиной стабильности компактной конформации.

Было проведено электронно-микроскопическое исследование структуры растворов и пленок комплексов ПВС с мольным отношением 0,05. Установлено, что растворы микрогетерогенны, размеры глобулярных частиц составляют до 600 Å (рис. 4, а). Студень, полученный при нейтрализации 2 м. раствора комплексов ПВС с раствором щелочной гидроокиси, имеет ячеистую структуру (рис. 4, б). Ячейки имеют продольную форму и ясно очерченные границы, длина большой оси 2–5 мкм. Видно межклеточное пространство.

На рис. 5 показано изменение вязкости и pH студнеобразующей композиции, при ее нейтрализации окисью магния. Полученный студень также имеет ячеистую структуру. После индукционного периода, различного для разных модельных отношений, наблюдается два участка изменения вязкости. Следовательно, формирование ячеек представляет собой сложный двухступенчатый процесс.

Структура тонкой пленки, полученной нейтрализацией раствора, показана на рис. 4, в. Наблюдаемая картина характерна для спинодального механизма расслаивания [12, 13]. Это первый этап образования структуры геля. Из-за низкой вязкости системы протекают процессы агрегации. Вероятнее всего наблюдаемые ячейки формируются путем слияния областей низкоконцентрированной по полимеру фазы с выталкиванием на периферию областей высококонцентрированной фазы.

Студень термически необратим, нерастворим в воде, но растворим в растворах соединений — доноров протонов.

Застудневание исследуемой системы протекает с изменением pH вследствие перехода в компактную конформацию и потери растворимости. Образование комплексов с зарядом $\text{Cu(II)} - \text{ПВС}$ сопровождается лишь монотонным нарастанием вязкости. Их ионогенная группа в отличие от боратных комплексов не имеет гидроксильных групп, способных образовать водородные связи, поэтому несмотря на приобретенный заряд, полностью вытянутая жесткая конформация не реализуется.

Для исследуемых комплексов ПВС с двухвалентной медью или борной кислотой наблюдаются различные механизмы застудневания растворов с

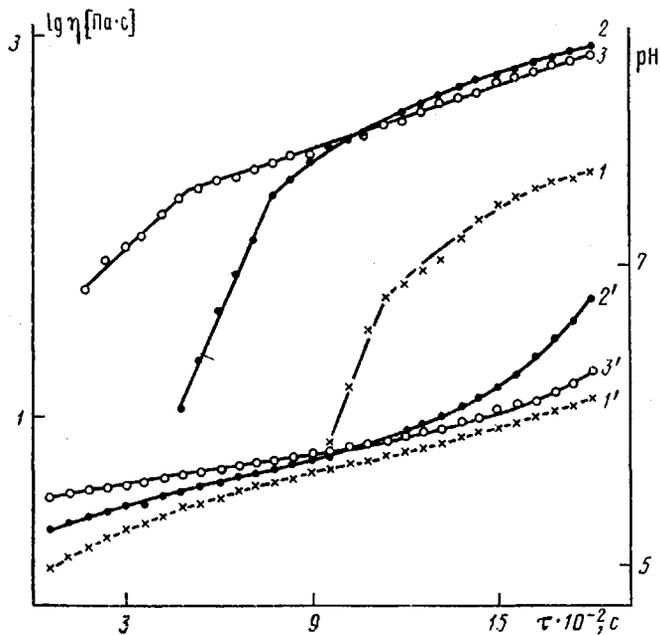


Рис. 5. Зависимости вязкости (1–3) и pH (1'–3') растворов медного комплекса ПВС при желатинизации. Мольное отношение 0,025 (1, 1'); 0,05 (2, 2'); 0,10 (3, 3'). Концентрация MgO: 4 (1, 1'), 8 (2, 2') и 16 г/л (3, 3')

изменением pH, но только после перехода в компактную конформацию или в вытянутую жесткую конформацию. И здесь доминирующим фактором перехода беспорядок — порядок является изменение мерности, при переходе в предельную конформацию, как это показано в работе [14]. Конформационный переход (после введения гидрофобных групп или приобретенного макромолекулами заряда) может быть причиной расслаивания и застудневания растворов синтетического полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saito Sh., Okuyama H. // Kolloid Z. und Z. für Polymere 1954. В. 139. S. 150.
2. Kuhn W. Naturforsch. A. 1963. В. 18. S. 112.
3. Hojo N., Schirai H., Sakata K., Fukuda M. // J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sect. 1970. V. 73. P. 1862.
4. Hojo N., Chirai H., Hayashi S. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. Ed. 1974. № 47. P. 299.
5. Толмачев В. Н., Найден В. И., Бугорский П. С. // Карбоцепные полимеры. М., 1977. С. 121.
6. Sumita O., Fukuda A., Kuze E. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 1801.
7. Стефанов С. Б. // Биофизика. 1962. Т. 7. № 6. С. 725.
8. Шиммель Г. // Методика электронной микроскопии. М., 1972.
9. Katchalsky A., Spitznik P. // J. Polymer Sci. 1947. V. 2. P. 432.
10. Тенфорд Ч. // Физическая химия полимеров. М., 1965. С. 367, 518, 595.
11. Leyte J. C., Mandel M. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 4. P. 1879.
12. Smolders C. A., Van Aartsen J. J., Steenbergen A. // Kolloid Z. und Z. für Polymere. 1971. В. 243. S. 14.
13. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. // Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. С. 255.
14. Баранов Г. В., Френкель С. Я., Бресткин Ю. В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 369.

L. I. Moneva, Kh. R. Ivanova

STUDY OF GELATION OF POLYVINYL ALCOHOL SOLUTIONS
CONTAINING DIVALENT COPPER

S u m m a r y

Complex formation and gelation of PVA solutions in the presence of divalent copper have been studied. Complex formation proceeds in two stages with correspondent formation of the blue complex having the positive charge and of the green deprotonated complex. Formation of blue PVA - Cu(II) complexes with the molar ratio up to 0.20 is accompanied by permanent increase of viscosity and appearance of the characteristic signal in ESR spectra. After neutralization of this complex the ESR signal disappears and in the UV-region the 260 nm adsorption maximum appears. The green complex is a result of the loss of two protons and is accompanied by the transition into the compact conformation. pK and free energy of the conformational transition have been determined. The role of the conformational transition in ply separation and gelation of PVA solutions is shown.