

УДК 541(64+24):532(51+135):547.458.82

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И РЕОЛОГИЯ ЕЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2004 г. Г. М. Павлов, И. И. Зайцева, Н. А. Михайлова

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

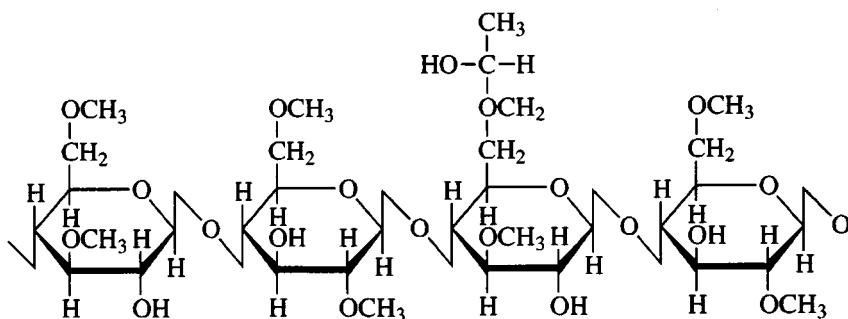
Поступила в редакцию 02.12.2003 г.

Принята в печать 31.05.2004 г.

В интервале молекулярных масс $(17\text{--}270) \times 10^3$ изучены гидродинамические характеристики водных растворов гидроксипропилметилцеллюлозы со степенями замещения 0.26 и 1.90 по гидроксипропильным и метоксильным группам соответственно. Получены скейлинговые соотношения, связывающие ММ с величинами характеристической вязкости и коэффициентов скоростной седиментации и поступательной диффузии. Оценены равновесная жесткость и гидродинамический диаметр цепей гидроксипропилметилцеллюлозы. Изучены реологические свойства водных растворов гидроксипропилметилцеллюлозы в широком интервале изменения параметра $c[\eta] = 0\text{--}9$, использование которого позволяет получать единую зависимость динамической вязкости для полимеров различных ММ. Клубки гидроксипропилметилцеллюлозы в области умеренно концентрированных растворов занимают практически тот же объем, что и в разбавленных растворах.

Водорастворимые производные целлюлозы, такие как метилцеллюлоза и гидроксипропилцеллюлоза, находят широкое применение в пищевой, фармацевтической и строительной промышленности. Некоторые из водорастворимых производных целлюлозы проявляют лиотропный мезоморфизм и термически обратимое гелеобразование [1–3]. Уникальные свойства этих полимеров требуют подробного изучения их молекуляр-

ных характеристик. В ряде работ были изучены молекулярные и оптические характеристики водорастворимых гидроксипропилцеллюлозы [4, 5] и метилцеллюлозы [6, 7]. В настоящем сообщении представлены результаты исследований образцов смешанного эфира гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ) в водных растворах, два периода идентичности которой изображены ниже.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ГПМЦ производства “Dow Chemical Company” имели следующий состав: по метоксильным группам $29 \pm 1\%$, по гидроксипропиль-

E-mail: Georges.Pavlov@pobox.spbu.ru (Павлов Георгий Михайлович).

ным группам $10 \pm 2\%$, что соответствует степеням замещения 1.90 и 0.26.

Образцы ГПМЦ исследовали методами молекулярной гидродинамики (седиментационно-диффузионный анализ, капиллярная вискозиметрия) на приборах и установках, неоднократно описан-

Таблица 1. Гидродинамические характеристики водных растворов и ММ образцов ГПМЦ при 25°C

Образец, №	$[\eta]$, см ³ /г	k'	$s_0 \times 10^{13}$, с	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$\Delta n/\Delta c$, см ³ /г	$M_{sD} \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$
1	657	0.65	2.67	0.95	0.11	269	3.43
2	197	1.33	1.58	2.53	0.13	60	3.79
3	134	1.03	1.32	3.12	0.13	40	3.53
4	82	1.33	1.27	4.32	0.12	28.4	3.70
5*	67	0.89	0.90	4.99	0.11	17.2	3.31

* Образец 4, раствор которого был обработан ультразвуком в течение 60 мин.

ных ранее [8, 9]. Измерения проводили в бидистиллированной воде. При изучении водных растворов ГПМЦ полиэлектролитных явлений не наблюдалось.

Эксперименты по скоростной седиментации выполняли на аналитической ультрацентрифуге МОМ 3180 в двухсекторной кювете с образованием искусственной границы, движение которой фиксировали во времени на фотографическую пленку. Интервал измеренных концентраций растворов $c \times 10^2 = (0.3-0.08)$ г/см³, скорость вращения ротора ультрацентрифуги 40×10^3 об./мин. Для образцов 1 и 4 (табл. 1) исследованы концентрационные зависимости коэффициента седиментации s и определены s_0 и коэффициент Гравлена k_s , по уравнению $s^{-1} = s_0^{-1}(1 + k_s c + \dots)$. Среднее значение безразмерного параметра $k_s/[\eta] = 0.79 \pm 0.02$ использовали для учета влияния концентрационных эффектов на величину коэффициента седиментации для других образцов. Коэффициент поступательной диффузии D находили из зависимостей от времени дисперсии диффузионной границы, образуемой в стеклянной кювете (длина по ходу луча $h = 30$ мм) при концентрации раствора $c = 7 \times 10^{-4}$ г/см³. Оптической системой регистрации границы раствор–растворитель в седиментационно-диффузионных опытах являлся поляризационный интерферометр [9]. Инкременты показателя преломления $\Delta n/\Delta c$ определяли по площади ограниченной интерференционной кривой. Значение фактора плавучести $(1 - v\rho_0) = 0.26 \pm 0.01$ получали из пикнометрических измерений. Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Оствальда со временем течения растворителя 84.6 с.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные. Все величины измерены или приведены к 25°C.

Кроме того, было исследовано реологическое поведение водных растворов ГПМЦ на низкоградиентном вискозиметре “Low Shear 40 viscometer” (“Contraves”, Switzerland) в котором рабочим элементом является ячейка Куэтта с внешним ротором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ММ и скейлинговые соотношения

На основе величин s_0 и D_0 определены величины ММ по соотношению Сведберга [8]

$$M_{sD} = (RT/(1 - v\rho_0))(s_0/D_0)$$

На основе экспериментальных величин s_0 , D_0 , $[\eta]$ и $(1 - v\rho_0)$ были рассчитаны значения гидродинамического инварианта $A_0 = (R[D]^2[s][\eta])^{1/3}$, где $[s] \equiv s_0\eta_0/(1 - v\rho_0)$, $[D] \equiv D_0\eta_0/T$. Средние значения параметров, не зависящих от ММ и характеризующих водные растворы ГПМЦ, следующие: $A_0 = (3.55 \pm 0.15) \times 10^{-10}$ г см²/с² град моль^{1/3}; $\Delta n/\Delta c = 0.12 \pm 0.01$ см³/г, $k' = 1.0 \pm 0.2$.

Сопоставление гидродинамических характеристик с ММ в логарифмическом масштабе (рис. 1) приводит к установлению скейлинговых соотношений типа Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады

$$[\eta] = 1.445 \times 10^{-2} M^{0.86 \pm 0.05}$$

$$s_0 = 2.45 \times 10^{-15} M^{0.38 \pm 0.03}$$

$$D_0 = 2.34 \times 10^{-4} M^{(0.62 \pm 0.03)}$$

Наблюдается удовлетворительная корреляция между скейлинговыми индексами b_i , полученными для независимых гидродинамических величин, характерная для линейных полимергомологов.

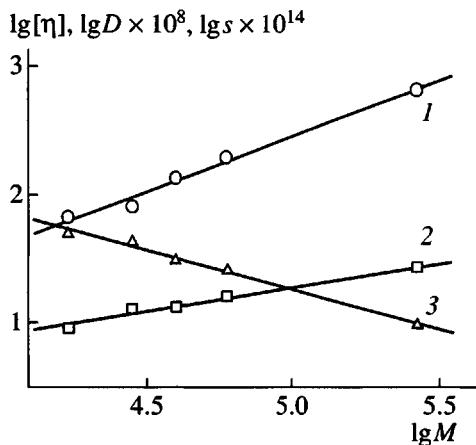


Рис. 1. Построения типа Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады: 1 – $[\eta]$, 2 – s_0 , 3 – D_0 .

Оценка длины сегмента Куна цепей ГПМЦ

Изучение целлюлозы и ее производных показывает, что интерпретация гидродинамических данных может быть проведена на основе модели червеобразной цепи без объемных взаимодействий [10]. В этом случае для получения количественной информации о равновесной жесткости и гидродинамическом диаметре цепи прибегают к построениям, соответствующим алгебраическим соотношениям из работ [9, 11, 12]:

$$\begin{aligned} [s]P_0N_A &= (M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3} = \\ &= (M_L/A)^{1/2}M^{1/2} + (M_LP_0/3\pi)[\ln(A/d) - \Phi_0] \end{aligned}$$

При расчете величин A и d необходимо знание массы единицы длины полимерной цепи $M_L = M_0/\lambda$. В соответствии с определенными степенями замещения масса повторяющегося звена ГПМЦ M_0 может быть оценена как 204. В качестве проекции половины периода идентичности (повторяющегося звена) ГПМЦ на направление основной цепи λ принята величина 5.15×10^{-8} см, полученная для целлюлозы [13].

На рис. 2 представлены зависимости $[s]P_0N_A$ и $(M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3}$ от $M^{1/2}$. Из наклона $\Delta([s]P_0N_A)/\Delta M^{1/2} = (0.45 \pm 0.03) \times 10^8$ зависимости по поступательному трению получаем оценку длины сегмента Куна $A_f = (190 \pm 25) \times 10^{-8}$ см. Из отсекаемого отрезка $([s]P_0N_A)_0 = (48 \pm 9) \times 10^8$ определяем величину гидродинамического диаметра $d_f = (7 \pm 2) \times 10^{-8}$ см для модели перистентного цилиндра и $d_f = (5 \pm 2) \times 10^{-8}$ см для модели перистентного

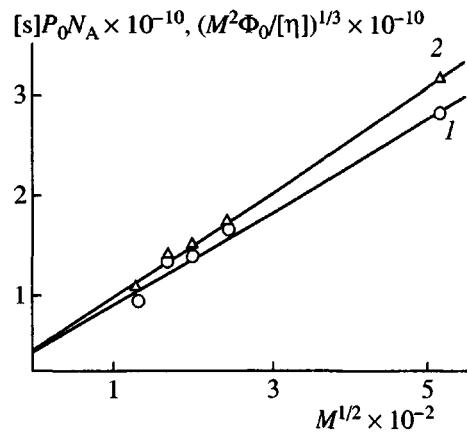


Рис. 2. Зависимости $[s]P_0N_A$ (1) и $(M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3}$ (2) от $M^{1/2}$.

ожерелья. Обработка вискозиметрических данных дает следующие результаты: наклон $\Delta((M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3})/\Delta M^{1/2} = (0.52 \pm 0.02) \times 10^8$, а отсекаемый отрезок $((M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3})_0 = (45 \pm 5) \times 10^8$, что приводит к значениям $A_\eta = (146 \pm 10) \times 10^{-8}$ см, $d_\eta = (6 \pm 1) \times 10^{-8}$ см и $d_\eta = (4 \pm 1) \times 10^{-8}$ см для моделей перистентных цилиндра и ожерелья соответственно.

Эти оценки равновесной жесткости цепей ГПМЦ близки к полученным ранее величинам A для водорастворимой метилцеллюлозы со степенью замещения $y = 1.68 \pm 0.08$ [7].

Таким образом, молекулы ГПМЦ в растворе могут быть моделированы цепями, характеризующимися величинами равновесной жесткости $A = (170 \pm 20) \times 10^{-8}$ см и гидродинамического диаметра $d = (6 \pm 1) \times 10^{-8}$ см.

Реологические свойства растворов ГПМЦ

Вязкость растворов ГПМЦ изучена в широком интервале концентраций и напряжений сдвига при постоянной температуре $T = 298.0 \pm 0.2$ К. Каждое значение вязкости было результатом усреднения 150 отсчетов. При измерениях применяли нисходящий и восходящий режимы изменения скорости сдвига. Различия в величинах вязкости при одной и той же скорости сдвига находились в пределах экспериментального разброса. В интервале скорости сдвига $G = 1-100$ с⁻¹ градиентная зависимость вязкости не наблюдалась (рис. 3) и в качестве ньютонаского значения вязкости для

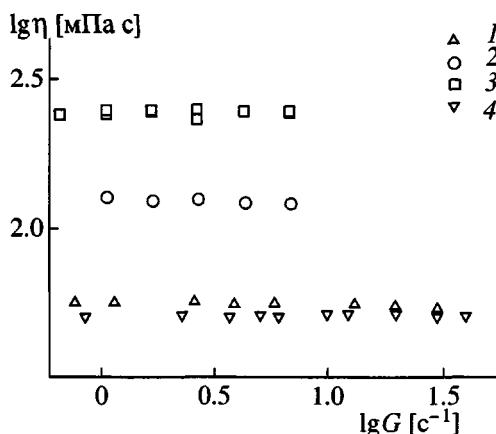


Рис. 3. Зависимости вязкости η от величины скорости сдвига G в логарифмическом масштабе для различных образцов ГПМЦ. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1. Представленные результаты получены при концентрациях $c \times 10^2 = 0.75$ (1), 3.10 (2), 6.26 (3) и $6.10 \text{ г}/\text{см}^3$ (4).

всех образцов принимали величину, полученную при $\approx 10 \text{ c}^{-1}$. Значения относительной вязкости $\eta_r = \eta/\eta_0$ (η_0 – вязкость растворителя) для четырех образцов хорошо аппроксимируются полиномами второй степени по концентрации полимера: $\ln \eta_r = a_1 c + a_2 c^2 + \dots$ ($a_0 \approx 0$) (рис. 4а). Параметры полиномов приведены в табл. 2. Коэффициент при концентрации в первой степени соответствует значению характеристической вязкости.

Наблюдается хорошее согласие между результатами капиллярной вискозиметрии в области разбавленных растворов, когда $\eta_r < 2.5$, $G \approx 700 \text{ c}^{-1}$, и полученными из измерений в области умеренных концентраций, когда $\eta_r \leq 450$. Это означает, что молекулярные клубки ГПМЦ в области умеренно концентрированных растворов занимают практически тот же объем, что и в предельно разбавленных растворах. Безразмерный параметр $k'' = a_2/a_1^2$ слабо меняется при изменении ММ, его среднее значение $k'' = -0.040 \pm 0.003$.

Известно, что обобщенные координаты для описания зависимости вязкости от концентрации раствора и ММ обычно ищут в виде $\eta = Kc^n M^n$ [14, 15]. В случае полужестких макромолекул наилучшим аргументом для получения единой зависимости вязкости от концентрации и ММ является безразмерный параметр $c[\eta]$, характеризующий степень разбавленности растворов и(или)

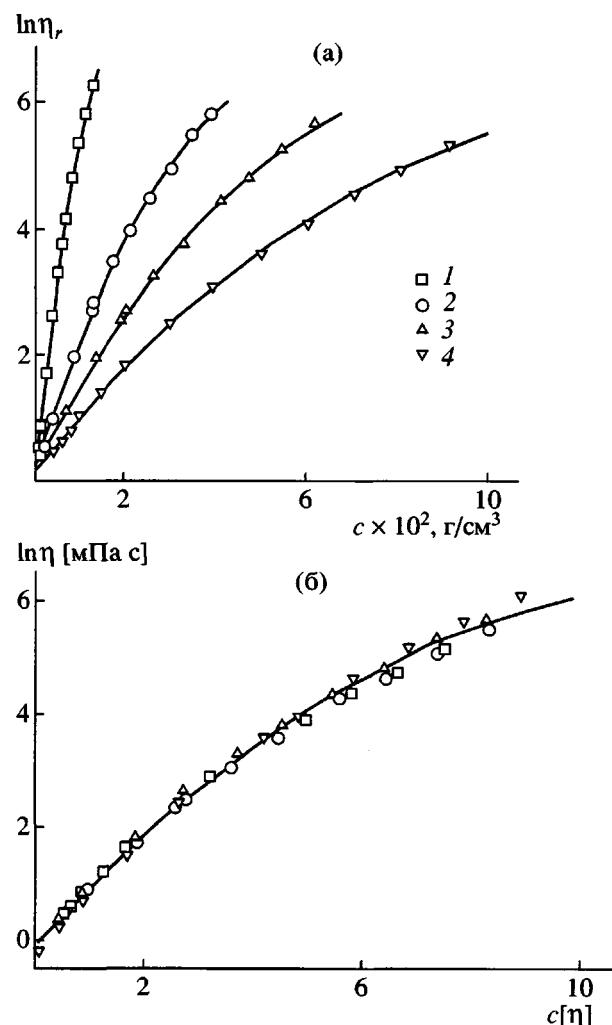


Рис. 4. Зависимости $\ln \eta_r$ от концентрации ГПМЦ в растворе (а) и $\ln \eta$ от безразмерного параметра $c[\eta]$ (б). Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1.

перекрывания клубков в растворе [16, 17]. Анализ полученных экспериментальных результатов для растворов ГПМЦ разных ММ показывает также, что результаты измерений вязкости могут

Таблица 2. Параметры полинома $\ln \eta_r = a_1 c + a_2 c^2 + \dots$, описывающего зависимость относительной вязкости η_r водных растворов ГПМЦ от концентрации раствора

Образец, №	$a_1 \equiv [\eta], \text{ см}^3/\text{г}$	$a_2 \times 10^{-2}$	$k'' = a_2/a_1^2$
1	660	-150	-0.035
2	215	-18.8	-0.041
3	130	-7.1	-0.041
4	86	-3.3	-0.045

Примечание. Ньютона вязкость изменялась в пределах 1.3–440 мПа с, при этом $c[\eta]$ менялась в пределах 0.3–9.

быть сведены в единую кривую в координатах: $\ln \eta$ в зависимости от параметра $c[\eta]$ (рис. 4б). Это также является подтверждением того, что размеры цепей ГПМЦ практически не изменяются вплоть до концентраций, которым соответствуют величины $c[\eta] \approx 10$.

Авторы благодарят М. Ринодо (Гренобль, Франция) за предоставленную возможность проведения реологических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Werbowyi R.S., Gray D.G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 69.
2. Haque A., Morris E. // Carbohydr. Polym. 1993. V. 22. P. 161.
3. Hussain S., Keary C., Craig D.Q.M. // Polymer. 2002. V. 43. P. 5623.
4. Korneeva E.V., Shtennikova I.N., Shibaev V.P., Kleinin S.I., Kolbina G.F., Ekaeva I.V., Didenko S.A. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 7. P. 781.
5. Shtennikova I.N., Kolbina G.F., Shibaev V.P., Ekaeva I.V. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 7. P. 787.
6. Павлов Г.М., Михайлова Н.А., Корнеева Е.В., Смирнова Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1582.
7. Pavlov G.M., Kolbina G.F., Shtennikova I.N., Michailova N.A., Korneeva E.V. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 12. P. 1219.
8. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. Л.: Наука, 1964.
9. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
10. Цветков В.Н. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 9. С. 1674.
11. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
12. Бушин В.С., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
13. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974. Т. 1, 2.
14. Виноградов Г.В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
15. Будтов В.П. Физическая химия полимеров. СПб.: Химия, 1992.
16. Malkin A.Ya. // Rheol. Acta. 1973. V. 12. P. 486.
17. Milas M., Roure I., Breey G.S. // J. Rheol. 1996. V. 40. № 6. P. 1155.

Hydrodynamic and Molecular Characteristics of Hydroxypropylmethyl Cellulose and Rheology of Its Aqueous Solutions

G. M. Pavlov, I. I. Zaitseva, and N. A. Mikhailova

Fock Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

Abstract—The hydrodynamic characteristics of aqueous solutions of hydroxypropylmethyl cellulose with substitution degrees of 0.26 and 1.90 with respect to hydroxypropyl and methyl groups, respectively, were studied in the molecular mass range $(17\text{--}270) \times 10^3$. Scaling relationships connecting molecular mass with intrinsic viscosity and velocity sedimentation and translational diffusion coefficients were determined. The equilibrium rigidity and hydrodynamic diameter of hydroxypropylmethyl cellulose chains were estimated. The rheological properties of aqueous solutions of hydroxypropylmethyl cellulose solutions were examined over a wide range of parameter $c[\eta]$ values (0–9); this allows one to obtain a common dynamic viscosity relationship for polymers with different molecular masses. It was found that, in the region of moderately concentrated solutions, the coils of hydroxypropylmethyl cellulose occupy almost the same volume as in dilute solutions.