

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.542.552 + 491.8.547. + 905.12

DOI 10.26456/vtchem2022.2.12

РЕОЛОГИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

М.Л. Ерицян¹, А.М. Арустамян¹, С.В. Царукян²

¹Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна,
г. Ереван, Республика Армения

²Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА, г. Ереван,
Республика Армения

Изучена реология водных растворов поливинилового спирта (ПВС) методом вискозиметрии. Оценены значения вириальных коэффициентов в зависимости как от концентрации ПВС, так и от средней молекулярной массы (M_{sp}) самого ПВС. Показано, что в водном растворе низкомолекулярного ПВС (70-140 kDa) с концентрацией до 0.035% доминирующим является взаимодействие полимерных цепочек с водой (первый вириальный коэффициент), а выше 0.035% ПВС одновременно имеет место и взаимодействие полимерных цепочек между собой (второй вириальный коэффициент).

Ключевые слова: поливиниловый спирт (ПВС), вязкость раствора, взаимодействие растворителя с полимером и полимерных цепочек между собой.

Поливиниловый спирт (ПВС) и его функциональные производные являются малотоксичными полимерами и имеют большое прикладное значение. Свойства (ПВС) и некоторые аспекты его практического применения довольно детально описаны в монографии С.Н.Ушакова [1]. Применению водных растворов ПВС и разработке на его основе композиционных материалов различного предназначения посвящено много работ, среди которых особый интерес представляют работы авторов [2 - 5]. Растворение – это сложный, многостадийный физико-химический процесс. В процессе растворения химических веществ различной природы обязательно имеет место его непосредственный контакт с растворителем.

Растворение полимеров зависит как от молекулярной массы полимера, так и от его функционального состава. Как правило, в процессе взаимодействия полимерных цепочек с растворителем вначале происходит набухание самого полимера под которым следует понимать диффузию и внедрение молекул растворителя в межмолекулярное пространство полимерных макромолекул [6].

Фактически, первичным актом процесса набухания полимеров является взаимодействие растворителя с соответствующими функциональными группами в макромолекуле полимера. Эти взаимодействия оцениваются значениями величин соответствующих вириальных коэффициентов.

Настоящая работа посвящена определению характера взаимодействия между молекулой воды и макромолекулой ПВС в его водном растворе. Исследуемое взаимодействие оценивается значением вириального коэффициента, определяемым [7] уравнением

$$\frac{C}{\eta_{уд}} = \frac{1}{[\eta]} - K_1 C \quad (1)$$

где: K_1 – вириальный коэффициент;

C – концентрация полимера, (%);

$(\eta_{отн.})$ - величина относительной вязкости, равная (t/t_0) т.е.

$[(\eta_{отн.}) = t/t_0]$, причем (t_0) – время истекания воды через капилляр вискозиметра, равное, 31,15 сек.;

(t) – время истекания водного раствора полимера через капилляр вискозиметра;

$(\eta_{уд.})$ – величина удельной вязкости, равная $[(\eta_{уд.}) = \eta_{отн.} - 1]$;

$[\eta]$ – величина характеристической вязкости, равная

$[\eta] = \lim (\eta_{уд.}/C)$, когда $C \rightarrow 0$ [7];

Для получения достоверного значения вириального коэффициента целесообразно использование разбавленных растворов полимера [7].

Экспериментальная часть

Изучение реологии водного раствора ПВС было проведено с помощью вискозиметра типа Уббелоде с диаметром капилляра, равным, 0.5 мм. Независимо от средней молекулярной массы был использован ПВС с остаточными ацетатными группами, не превышающими 0.5%.

Среднюю молекулярную массу ПВС определяли методом вискозиметрии по известному уравнению Марка-Куна-Хаувинка [6]

$$[\eta] = K (\bar{M}_{ср})^\alpha. \quad (2)$$

Для водного раствора ПВС $K = 5.9 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0.7$, соответственно.

Обсуждение результатов

В таблицах и на рисунках 1-5 представлены данные относительно реологических исследований водных растворов поливинилового спирта (ПВС) в зависимости от его концентрации для различных случаев величин средних молекулярных масс полимера (ПВС). На основании этих данных оценены значения вириальных коэффициентов и закономерности их изменения в зависимости от величины молекулярных масс ПВС.

Из сравнения, представленных на рисунках закономерностей, следует, что прямолинейная зависимость $C/(\eta_{уд.})$ от концентрации ПВС сохраняется до значения $C = 0.03\%$ для всех изученных случаев, кроме случая полимера с молекулярной массой, равной, 140 kDa. Видно также, что при концентрациях ПВС больших, чем 0.03% экспериментально установленные закономерности изменения $C/(\eta_{уд.})$ от концентрации ПВС претерпевают отклонения от прямо пропорциональной зависимости, что возможно связано с проявлением вторых вириальных коэффициентов, определяющих взаимодействие полимерных цепей между собой. Указанный эффект более сильно выражен при низких значениях молекулярной массы ПВС из-за того, что они в воде легко “выпрямляются” и легко полиассоциируются между собой.

Таблица 1
Значения величин вязкости водных растворов ПВС (со средней молекулярной массой 70 kDa) от концентрации ПВС ($C_{ПВС},\%$)

$(C_{ПВС}), (\%)$	$(\eta_{отн.}) = t/t_0$	$(\eta_{уд.}) = (\eta_{отн.}) - 1$	$C/(\eta_{уд.})$
0.01	1.16	0.16	0.062
0.02	1.28	0.28	0.072
0.03	1.34	0.34	0.09
0.04	1.41	0.41	0.097
0.05	1.49	0.49	0.1

Таблица 2
Значения величин вязкости водных растворов ПВС (со средней молекулярной массой 80 kDa) от концентрации ПВС ($C_{ПВС},\%$)

$(C_{ПВС}), (\%)$	$(\eta_{отн.}) = t/t_0$	$(\eta_{уд.}) = (\eta_{отн.}) - 1$	$C/(\eta_{уд.})$
0.01	1.24	0.24	0.042
0.02	1.29	0.29	0.069
0.03	1.34	0.34	0.09
0.04	1.41	0.41	0.097
0.05	1.45	0.49	0.11

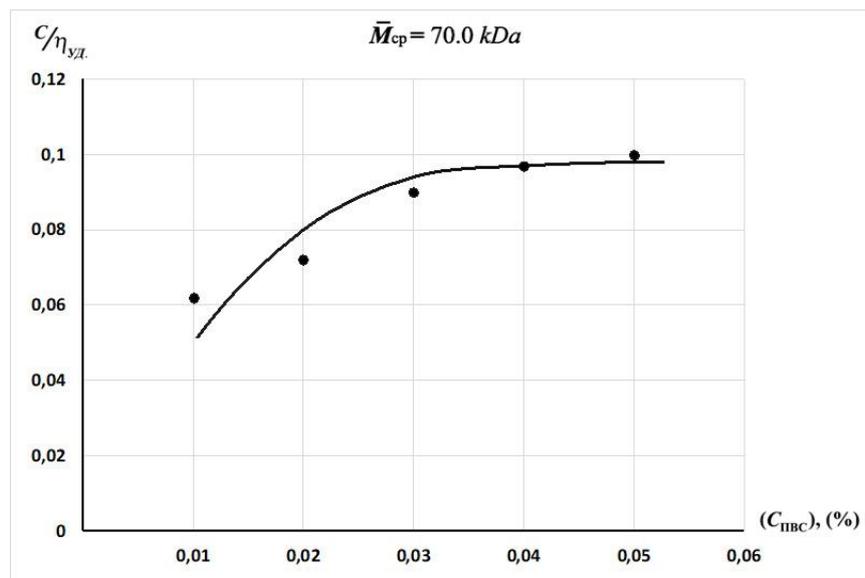


Рис. 1. Зависимость величины $C/(\eta_{уд})$ от концентрации ПВС в водном растворе для случая средней молекулярной массы ПВС, равной, 70 kDa

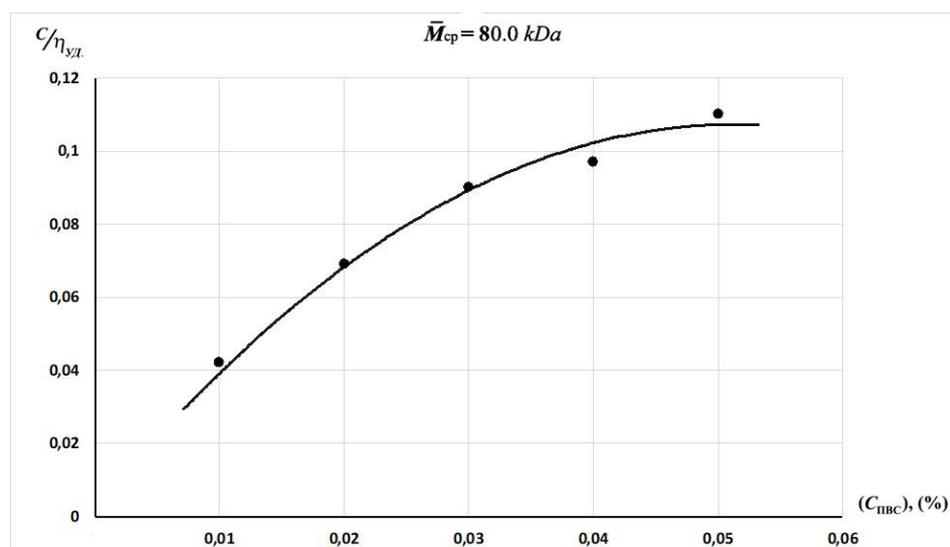


Рис.2. Зависимость величины $C/(\eta_{уд})$ от концентрации ПВС в водном растворе для случая средней молекулярной массы ПВС, равной, 80 kDa

Таблица 3
Значения величин вязкости водных растворов ПВС (со средней молекулярной массой 90 kDa) от концентрации ПВС ($C_{\text{ПВС}}$,%)

$(C_{\text{ПВС}})$, (%)	$(\eta_{\text{отн.}}) = t/t_0$	$(\eta_{\text{уд.}}) = (\eta_{\text{отн.}}) - 1$	$C/(\eta_{\text{уд.}})$
0.01	1.29	0.29	0.034
0.02	1.32	0.32	0.06
0.03	1.36	0.36	0.083
0.04	1.42	0.42	0.096
0.05	1.45	0.45	0.11

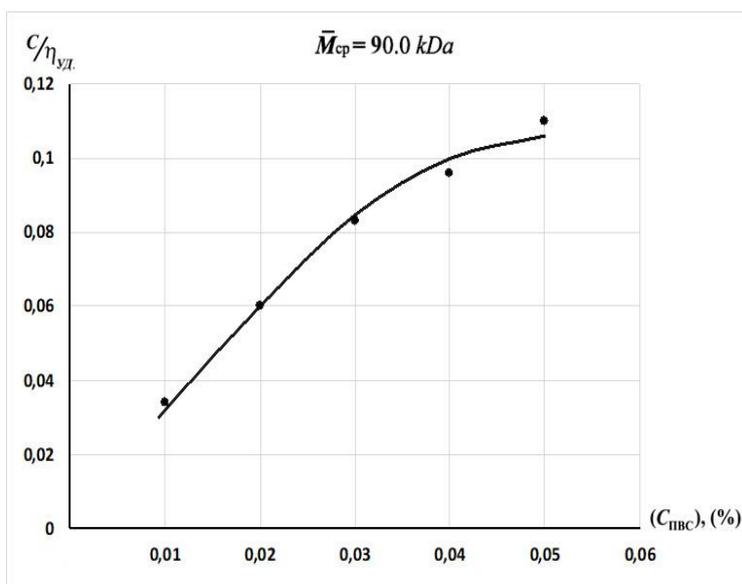


Рис.3. Зависимость величины $C/(\eta_{\text{уд}})$ от концентрации ПВС в водном растворе для случая средней молекулярной массы ПВС, равной, 90 kDa

Таблица 4
Значения величин вязкости водных растворов ПВС (со средней молекулярной массой 120 kDa) от концентрации ПВС ($C_{\text{ПВС}}$,%)

$(C_{\text{ПВС}})$, (%)	$(\eta_{\text{отн.}}) = t/t_0$	$(\eta_{\text{уд.}}) = (\eta_{\text{отн.}}) - 1$	$C/(\eta_{\text{уд.}})$
0.01	1.34	0.34	0.019
0.02	1.41	0.41	0.049
0.03	1.47	0.45	0.066
0.04	1.51	0.55	0.072
0.05	1.54	0.66	0.076

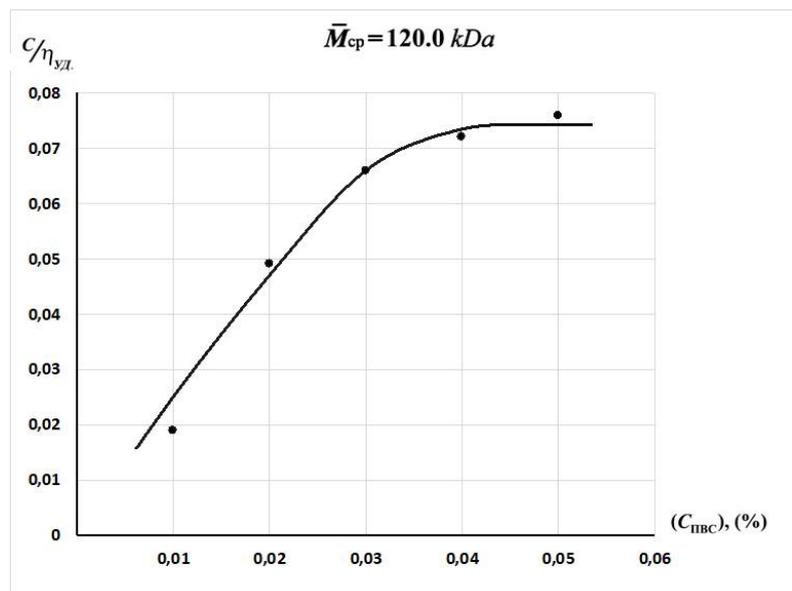


Рис.4. Зависимость величины $C/(\eta_{\text{уд}})$ от концентрации ПВС в водном растворе для случая средней молекулярной массы ПВС, равной, 120 kDa

Таблица 5

Значения величин вязкости водных растворов ПВС (со средней молекулярной массой 140 kDa) от концентрации ПВС ($C_{\text{ПВС}}, \%$)

$(C_{\text{ПВС}}), (\%)$	$(\eta_{\text{отн.}}) = t/t_0$	$(\eta_{\text{уд.}}) = (\eta_{\text{отн.}}) - 1$	$C/(\eta_{\text{уд.}})$
0.01	1.55	0.55	0.018
0.02	1.43	0.43	0.054
0.03	1.55	0.55	0.05
0.04	1.68	0.68	0.059
0.05	1.83	0.83	0.06

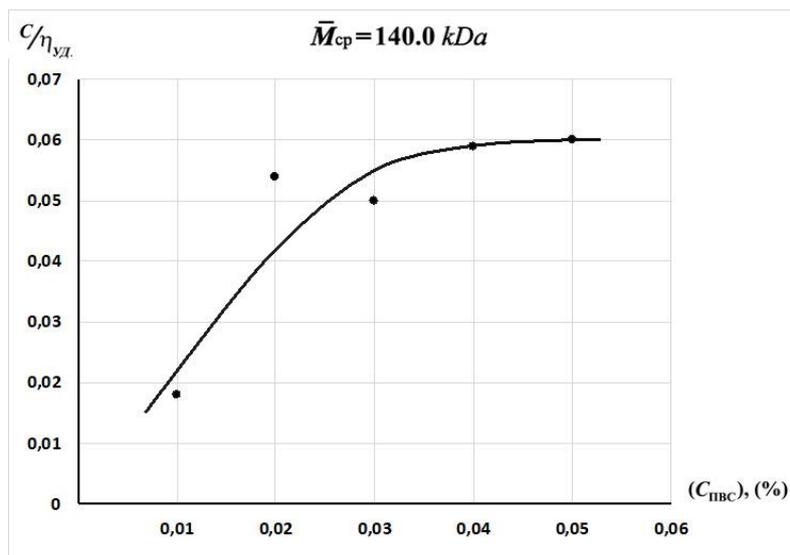


Рис. 5. Зависимость величины $C/(\eta_{уд})$ от концентрации ПВС в водном растворе для случая средней молекулярной массы ПВС, равной, 140 kDa

В табл. 6 приведены численные значения величин вириальных коэффициентов для каждой из изученных средних молекулярных масс ПВС (в kDa). Данные табл.6 приводят к выводу о том, что повышение средней молекулярной массы ПВС приводит к увеличению численных значений величин вириальных коэффициентов, указывая на рост взаимодействия полимерных макроцепей между собой.

Таблица 6

Численные значения величин вириальных коэффициентов для каждой из изученных средних молекулярных масс ПВС (в kDa)

Молекулярные массы ПВС (kDa)	70.0	80.0	90.0	120.0	140.0
Численные значения вириальных коэффициентов	1.45	2.5	2.6	2.8	3.1

Список литературы:

1. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. Изд. АН СССР, М-Л, Т.1.1960. 553 с.; Т.2. 1960. 317 с.
2. Труфакина Л.М, Петренко Т.В., Рябова Н.В. // Свойство полимерных композитов на основе поливинилового спирта с наполнителем – наночастицы меди .Известия Томского политехнического университета. Т. 326. № 6. С.62-68.
3. Казаков Н.А., Оспекова Н.А, Мещевяков К.А. // Исследования водных растворов малотоксичного поливинилового спирта в качестве связующего для стержней. Известия Волгоградского государственного технологического университета. Волгоград 2015 г., С. 142-147.

4. Фуфаева М.С. // Формирование гетерофазных криогенных пенокриогелей на основе водного раствора поливинилового спирта. Диссертация на соискание уч. степени к.х.н. 2013 г. город Томск.
5. Внучкин Л.В. Физико-химические исследования совместимости хитозана с поливиниловым спиртом и полиэтиленоксидом в растворах и пленках. Диссертация на соискание уч. степени к.х.н. 2009 г, город Санкт-Петербург.
6. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М., Научный мир. 2007. 576с.
7. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Тредохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. Москва, Изв. АН СССР. 1963. С. 281.

Об авторах:

ЕРИЦЯН Межлум Левонович – доктор химических наук, профессор кафедры биологии, химии и методики их преподавания армянского государственного педагогического университета им. Х. Абовяна, e-mail: mejlum-yeritsyan@rambler.ru; mejlum.yeritsyan@mail.ru

АРУСТАМЯН Армен Мамиконович – доктор химических наук, профессор армянского государственного педагогического университета им. Х. Абовяна, e-mail: armarustam@gmail.com

ЦАРУКЯН Самвел Ваникович – научный сотрудник Института химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук Республики Армения, e-mail: samvelts@list.ru

RHEOLOGY OF WATER SOLUTION LOW MOLECULAR POLYVINYL ALCOHOL MIXTURES

M.L. Yeritsyan¹, A.M. Arustamyan¹, S.V. Tsarukyan² .

¹ Armenian State Pedagogical University after CH. Abovyan,
Yerevan, Armenia

² A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
Yerevan, Armenia

The rheology of aqueous solutions of polyvinyl alcohol (PVA) was studied by the method viscometry. The values of the verification coefficients were estimated depending on both the concentration of PVA, and on the average molecular weight of the PVA itself. It is shown that in water a solution of low molecular weight PVA (70-140 kDa) with a concentration of up to 0.035% dominant is the interaction of polymer chains with water (the first belief coefficient), and above 0.035% PVA, the interaction of polymer chains between itself (the second confidence factor).

Keywords: *polyvinyl alcohol (PVA), solution viscosity, interaction solvent with polymer and polymer chains together.*