

УДК.541.122:535.568

PACS: 61.20.Ne, 66.20.+d, 82.60.Lf, 61.25.Hq.

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ФРАКЦИЙ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

С.Р. БАГИРОВА

*Бакинский Государственный Университет,
Институт Физических Проблем
sbagirova2019@gmail.com*

В данной работе исследовалась температурная зависимость характеристической вязкости $[\eta]$, постоянной Хаггинса (k'), характеризующая сопротивляемость макромолекулярных клубков к проникновению в них молекул растворителя и второй вириальной коэффициент (A_2). Как известно, константа Хаггинса k' является ещё одной константой, которая наряду с характеристической вязкостью характеризует реологические свойства разбавленного раствора, причем определяется размером, формой и свойствами сегментов молекул полимера и свойством растворителя.

Ключевые слова: поливинилпирролидон, вязкость, характеристическая вязкость, постоянная Хаггинса.

1. Введение

Как известно, все фракции поливинилпирролидона (ПВП) с различными молекулярными массами хорошо растворимы в воде. Хорошая растворимость ПВП в воде обусловлена водородной связью молекулы воды с эфирными атомами кислорода. ПВП это своеобразный полимер обладающий особенными свойствами в водной среде. Эти характеристики в основном определяются конкуренцией воды и ПВП при образовании водородных связей между молекулами вода-вода и вода- ПВП. С ростом температуры в системе вода-ПВП происходит уменьшение числа водородных связей и взаимодействий между макромолекулярными цепями. Поскольку ПВП обладает многими уникальными свойствами (нетоксичен, не оказывает негативного влияния

на иммунную систему и т.д.), изучение его физико-химических свойств в водных системах играет важную роль в медицине (заменители плазмы крови, биоматериалы), фармакологии (таблетки), в косметике, пищевой промышленности т.д. [1-6].

Вискозиметрия – один из наиболее часто используемых методов для определения многих характеристик полимерных растворов. С помощью вискозиметра можно определить ряд величин (характеристическая вязкость, постоянная Хаггинса, коэффициент набухания и т. д), характеризующих макромолекулы полимеров в растворе (размеров и конформации макромолекул) [7-8].

Как известно, растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) в отличие от растворов низкомолекулярных соединений сильно зависят от температуры и концентрации, обладают аномально большими значениями вязкости [9, 11]

По имеющимся в настоящее время представлениям в разбавленных растворах ВМС длинные гибкие макромолекулы сворачиваются в клубок разной степени проницаемый для растворителя.

При определенном градиенте скорости во время ламинарного потока разные части макромолекулы движутся с разными скоростями. В результате на макромолекулы действует пара сил, которая вызывает ее вращение. Во время вращения макромолекулы между ее сегментами и молекулой растворителя возникает сила трения, которая также увеличивает вязкость раствора относительно растворителя.

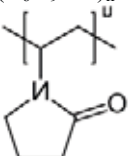
Как известно, константа Хаггинса k' является ещё одной константой, которая наряду с характеристической вязкостью $[\eta]$ определяет реологические свойства разбавленного раствора, причем определяется размером, формой и свойствами сегментов молекул полимера и молекул растворителя.

В конечном итоге k' определяет (характеризует) стремление растворителя в клубок, или сопротивляемость полимерного клубка растворителю [12-13].

В работе исследовалась температурная зависимость характеристической вязкости, постоянная Хаггинса (k'), характеризующая сопротивляемость макромолекулярных клубков к проникновению в них молекул растворителя и второй вириальный коэффициент (A_2) определяющий термодинамическое качество растворителя, т.е. сродство растворителя к полимеру. Использовали поливинилпирролидон (ПВП) различных молекулярно-массовых фракций (10000, 12000, 25000, 44000, 45000) немецкой фирмы Alfa Aesar, которые широко применяются в медицине, фармакологии и т.д.

Некоторая информация о происхождении и чистоте поливинилпирролидона приведены в таблице 1.

Таблица 1

Реактив	№ по каталогу	Фирма	Формула	Форма
Поливинилпирролидон (ПВП)	9003-39-8	Alfa Aesar	$(C_6H_9NO)_n$ 	порошок

Характеристическая вязкость разбавленных водных растворов ПВП определяли из концентрационной зависимости приведенной вязкости, $\left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right)$ от концентрации полимера предложенной Хаггинсом эмпирическим уравнением:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (1)$$

Где c – концентрация полимера в г/100мл, k' – постоянная Хаггинса, $[\eta]$ характеристическая вязкость, определялась выражением

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c} \quad (2)$$

Для определение $[\eta]$ использовали вискозиметр Убеллоде.

3. Результаты

Результаты для одного образца 5%-ного раствора полимера с молекулярной массой 25 000 приведены в таблице 2.

Таблица 2

t, °C	$\rho_{вода}, \text{г/мл}$	$\eta_{вода}, \text{мПа·сек}$	$\tau_{вода}, \text{сек}$	$\rho_{раств}, \text{г/мл}$	$\tau_{раств}, \text{сек}$	$\eta_{раств}, \text{мПа·сек}$
15	0.99862	1.1383	13.36	0.996226	29.1	2.473067
20	0.99823	1.0020	12.36	0.995988	27.2	2.200968
25	0.99681	0.8902	11.34	0.995962	23.5	1.842876
30	0.99568	0.7973	10.51	0.995742	20.8	1.577108
35	0.99372	0.7191	9.6	0.995478	18.8	1.409554
40	0.99225	0.6527	9.15	0.995214	17	1.215227
45	0.98898	0.5961	8.7	0.994906	15.7	1.082167
50	0.9881	0.5471	8.39	0.994599	14.4	0.944504

На рисунке 1 и 2 представлена температурная зависимость характеристической вязкости и постоянной Хаггинса водных растворов ПВП [14]).

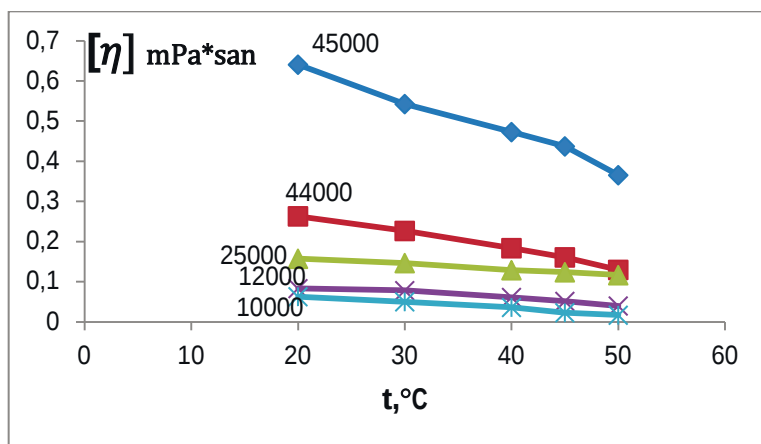


Рис. 1. Температурная зависимость характеристической вязкости водных растворов ПВП различных молекулярных масс

Как видно из рисунков 1 и 2 с ростом температуры характеристическая вязкость для всех исследованных фракций монотонно уменьшается, а постоянная Хаггинса k' увеличивается.

Характер этой зависимости свидетельствует о том, что система ПВП-вода обладает нижней критической температурой расслоения (НКТР). Об этом свидетельствует также монотонное увеличение постоянной Хаггинса характеризующей как уже было отмечено выше сопротивляемость проникновения воды в клубок с ростом температуры (рис 2) [12, 13].

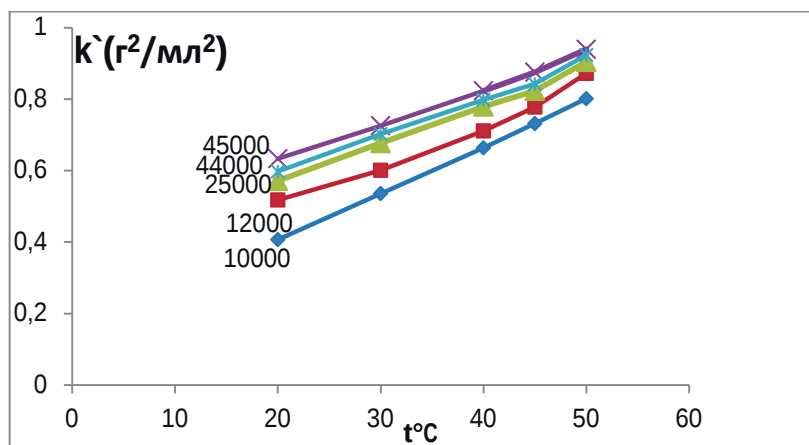


Рис.2. Зависимость постоянной Хаггинса от температуры для различных полимеров

Второго вириального коэффициента A_2 определяли с использованием полуэмпирического уравнения предложенного Кригбаумом [10] для зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы поливинилпирролидона:

$$[\eta] = [\eta]_{\theta} + 0,50 A_2 \cdot M. \quad (3)$$

Здесь $[\eta]_{\theta}$ характеристическая вязкость системы в θ растворителе. Значение второго вириального коэффициента находилось из наклона угла прямолинейной зависимости $[\eta] \propto M$ [15].

В пользу вышеприведенных рассуждений говорит и температурная зависимость второго вириального коэффициента (рис. 3).

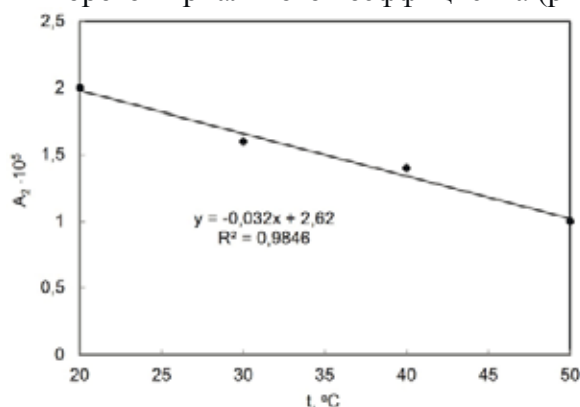


Рис. 3. Температурная зависимость второго вириального коэффициента

Действительно изменение характеристической вязкости от температуры находится в прямой связи зависимости от термодинамического качества растворителя. Если качество растворителя улучшается с ростом температуры (A_2 возрастает), клубок разбухает больше, сопротивление к потоку увеличивается, $[\eta]$ возрастает [14]. А если качество растворителя ухудшается с ростом температуры (A_2 уменьшается) взаимодействие сегментов макромолекулы между собой превалирует над взаимодействием молекул воды с сегментами, тогда проникновение воды в клубок ухудшается (постоянная Хаггинса растет), клубок сжимается, $[\eta]$ уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alkhayatt A.H.O., Al-Azzawi A.H., Alakayash Z. Rheological and optical characterization of Polyvinylpyrrolidone (PVP) - Polyethylene glycol (PEG) polymer blends // IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP). 2016, v. 8, Issue 1, p. 11–18.

2. Hui Q., Shengqiang N., Chong C. and Fen R. Insights into the surface property and blood compatibility of polyethersulfone /polyvinylpyrrolidone composite membranes:toward high-performance hemodialyzer // Polym. Adv. Technol, 2014, <https://doi.org/10.1002/pat.3316>.
3. Marani D., Sudireddy B.R., Kiebach R., Nielsen L., Ndoni S. Rheological properties of poly (vinylpyrrolidone) as a function of molecular weight // Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 2014, v. 22, p. 209.
4. Acosta M., Wiesner V.L., Martinez C.J., Trice R.W., Youngblood J.P. Effect of Polyvinylpyrrolidone Additions on the Rheology of Aqueous, Highly Loaded Alumina Suspensions // J. Am. Ceram. Soc, 2013. v. 96, p. 1372–1382.
5. Fenga Y., Wanga K., Yaoa J., Webleya, P. A., Smartc, S., Wanga H. Effect of the addition of polyvinylpyrrolidone as a pore-former on microstructure and mechanical strength of porous alumina ceramics // Ceram Inter., 2013, v. 39, p.7551–7556.
6. Marijana.J, Igor S., Zoran Z. and Stjepan M. Effect of Polyvinylpyrrolidone on the formation AgBr grains in gelatine Media // Croat. Chem. Acta, 2012, v. 85, p. 269–276.
7. Масимов Э.А., Пашаев Б.П., Гасанов Г.Ш., Гаджиева Ш.Н. Определение конформации и размеров макромолекул полиэтиленгликоля в водных растворах методом вискозиметрии // Журн. Физ. Химии, 2019, т. 93, №6, с. 845-849.
8. Щуляк И.В., Грушова Е.И. Расчет размеров молекул полиэтиленгликоля в растворах по данным вискозиметрии // Журн. Физ. Химии, 2013, т. 87, №12, с. 2079-2084.
9. Усков П.А., Уиллева А.М., Кленин В.П., Раевский В.С.// Журнал ВМС, 1976, т.18 А, №1, с. 243.
10. Kriqbaum W.R. // J. polymer Sci. 1958, v. 28, № 116, p. 213–221.
11. Тагер А.А., Вишнеков С.А., Андреев В.М., Секарева Т.В. // Журнал ВМС. 1994, т. 16 А, №1, с. 9.
12. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press., 1953, p. 266.
13. Huggins M. The Viscosity of Dilute Solutions of Long-chain Molecules. IV. Dependence on Concentration. // J. Am. Chem. Soc. 1942, v. 64, p. 2716–2718.
14. Bagirova S.R. Rheological Properties of Aqueous Based on Polyvinilpyrrolidone, // International Journal of Nanotechnology and Nanomedicine. 2019, v. 4, Issue 2.
15. Masimov E.A., Bagirova S.R., Hasanova H.T. Rheological study of water solutions molekular mass of (PVP) polyvinilpyrrolidone / 1st International congress on natural sciences (ICNAS-2021). Ataturk University Erzurum. 2021, p.453–456.

MÜXTƏLİF MOLEKUL KÜTLƏLİ POLİVİNİLPIRROLİDONUN SULU MƏHLULLARININ REOLOJİ TƏDQIQI

S.R.BAĞIROVA

XÜLASƏ

Təqdim olunan işdə xarakteristik özlülüyün $[\eta]$, polimer məhlulunda həlledicinin molekulyar yumağa nüfuzuna müqaviməti xarakterizə edən k' - Xaqqins sabitinin və A_2 ikinci virial əmsalın temperatur asılılığı tədqiq edilmişdir.

Məlum olduğu kimi k' - Xaqqins sabiti, xarakteristik özlülükə yanaşı, duru

məhlulların reoloji xüsusiyyətini xarakterizə edən, həmçinin həlledici və polimer molekullarının seqmentlərinin ölçü və formasını təyin edən daha bir sabitdir.

Açar sözlər: polivinilpirrolidon, özlülük, xarakteristik özlülük, Xaqqins sabiti.

RHEOLOGICAL STUDY OF WATER SOLUTIONS MOLECULAR MASS FRACTIONS (PVP) OF POLYVINYLPYRROLIDONE

S.R.BAGIROVA

SUMMARY

In this work, we studied the temperature dependence of the intrinsic viscosity, the Huggins constant, which characterizes the resistance of macromolecular coils to the penetration of solvent molecules and the second virial coefficient (A_2) into them. As is known, the Huggins constant K' is another constant that, along with the intrinsic viscosity $[\eta]$, characterizes the rheological properties of a diluted solution, and is determined by the size, shape and properties of segments of polymer molecules and solvent molecules.

Keywords: polyvinylpyrrolidone, intrinsic viscosity, Huggins constant.