

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИИ И РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ
ВИСКОЗИМЕТРИИ© 2019 г. Э. А. Масимов^а, Б. Г. Пашаев^{а,*}, Г. Ш. Гасанов^а, Ш. Н. Гаджиева^а^аБакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

*e-mail: p.g.bakhtiyar@gmail.com

Поступила в редакцию 18.09.2018 г.

После доработки 05.11.2018 г.

Принята к публикации 11.11.2018 г.

Исследована кинематическая вязкость водных растворов ПЭГ различных молекулярных масс (1000, 1500, 3000, 4000 и 6000) в интервале температур 293.15–323.15 К и концентрации 0–5 г/дл. На основании полученных данных по кинематической вязкости вычислены: характеристическая вязкость, константа Хаггинса, параметр α в уравнении Марка–Куна–Хаувинга, характеристическая вязкость в θ -растворителе, коэффициент набухания макромолекулярного клубка в растворе, среднеквадратическое расстояние макромолекулярной цепи ПЭГ, длина сегмента Куна. Установлено, что макромолекулярный клубок частично проницаем для окружающей жидкости (воды) и что с увеличением температуры клубок несколько раскрывается. Показано, что размеры молекул ПЭГ с увеличением температуры уменьшаются, что характерно для гибкоцепных полимеров.

Ключевые слова: водный раствор, полиэтиленгликоль, характеристическая вязкость, среднеквадратичное расстояние, коэффициент набухания, сегмент Куна

DOI: 10.1134/S0044453719060207

При растворении полимеров, содержащих в своих молекулах полярные группы, как например, полиэтиленгликоль (НО–(–СН₂–СН₂–О–)_n–Н), за счет взаимодействия между молекулами компонентов системы, как структура воды, так и конформации и размеры макромолекул претерпевают изменения. Структурные характеристики раствора сильно зависят от температуры и они характеризуются конформацией и размером макромолекул, гидратацией и другими параметрами [1–10]. Как известно, при растворении полиэтиленгликоля (ПЭГ) в воде, в зависимости от температуры наблюдается, как верхняя критическая температура растворения (ВКТР), так и нижняя критическая температура растворения (НКТР) [1, 2].

Цель настоящей работы – выяснение влияния температуры на структурные параметры (конформации макромолекул, размеры макромолекул и т.д.) водных растворов ПЭГ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Согласно современным представлениям, в разбавленных растворах гибкоцепных полимеров (в том числе в водных растворах ПЭГ), макромолекулы приобретают конформацию клубка. При

течении растворов за счет взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества возникают силы трения, приводящие к увеличению вязкости растворов. Вращательные движения отдельных макромолекул обуславливают характеристическую вязкость раствора, определяющего энергетическую потерю во время течения. Определив величины характеристической вязкости можно судить о ряде параметров растворов (конформации макромолекул, размерах макромолекул и т.д.). Для определения характеристической вязкости ($[\eta]$) сначала находят приведенную вязкость ($\eta_{пр}$) [1, 2]:

$$\eta_{пр} = \frac{v_{раствор} - v_{растворитель}}{c v_{растворитель}}, \quad (1)$$

где $v_{раствор}$ и $v_{растворитель}$ – соответственно кинематические вязкости растворов и растворителей, c – концентрация раствора.

Приведенная вязкость описывается уравнением Хаггинса:

$$\eta_{пр} = [\eta] + K_X [\eta]^2 c, \quad (2)$$

где $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{пр})$ – характеристическая вязкость, K_X – константа Хаггинса, которая характеризует

интенсивность взаимодействия частиц системы [6]. Из зависимости $\eta_{\text{пр}} \sim c$ с помощью выражения (2) определяется характеристическая вязкость и константа Хаггинса. Как известно, характеристическая вязкость полимерных растворов связана молекулярной массой полимера (M) и описывается уравнением Марка–Куна–Хаувинга [1, 2]:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (3)$$

где K – постоянная зависящая от свойств растворенного вещества и растворителя, α – параметр характеризующий конформацию макромолекул в растворе и определяется углом наклона прямой зависимости $\ln[\eta] \sim \ln M$

$$\ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M. \quad (4)$$

Для определения невозмущенных размеров макромолекул обычно (и логично) используется значение характеристической вязкости в θ -растворителях. Следует отметить, что в θ -растворителе всевозможные взаимодействия между всеми частицами компенсируют друг друга. В θ -растворителе образуется термодинамический баланс и молекула полимера остается в невозмущенном состоянии. Однако, выбор θ -растворителя для данного полимера представляет собой большую трудность, хотя теория растворов полимеров создавалась именно в θ -растворителях [8]. В одной из таких теорий – теории Флори [8] характеристическая вязкость растворов полимеров в θ -растворителе ($[\eta]_\theta$) определяется следующим выражением:

$$[\eta]_\theta = \Phi_\theta \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M} = K_\theta M^{1/2}. \quad (5)$$

Здесь Φ_θ – коэффициент Флори, значение которого (в случае когда характеристическая вязкость выражается в единицах дг/г) равно $\Phi_\theta = 2.1 \times 10^{23}$, $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами макромолекул, в том же θ -растворителе K_θ – θ -константа, M – молекулярная масса полимера.

Как видно из выражения (5) для определения $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$ необходимы знания величин K_θ или $[\eta]_\theta$. Отметим, что отсутствие θ -растворителя не позволяет определить значение величины $[\eta]_\theta$. Однако, между характеристической вязкостью растворов, измеренной в “хороших” растворителях (не в θ -растворителях) и константой K_θ существует большое число эмпирических выражений, одним из которых является формула Стокмайера–Фиксманна [9]

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_\theta + 0.51B\Phi_\theta\sqrt{M}. \quad (6)$$

Здесь B – параметр дальнего действия, выраженный в литрах. Для использования выражения (2) при температуре (например при 20°C) определяется характеристическая вязкость $[\eta]$ полимеров различных молекулярных масс. Таким образом, измерив $[\eta]$ в “хорошем” растворителе (не в θ -растворителе) используем выражение (6) и экстраполируем зависимость $\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = f(\sqrt{M})$. При $\sqrt{M} \rightarrow 0$, можно определить параметр K_θ , затем с помощью выражения (5) можно найти значения $[\eta]_\theta$ и $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$. С другой стороны, конформация макромолекул в растворе характеризуется такими параметрами как коэффициент набухания (β) и длина сегмента Куна (A). Полимерная макромолекула в “хорошем” растворителе набухает, объем клубка β увеличивается и характеристическая вязкость принимает значения [8]:

$$[\eta] = \beta^3 \Phi_\theta \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M}. \quad (7)$$

Из (5) и (7) получаем:

$$\beta^3 = [\eta]/[\eta]_\theta. \quad (8)$$

Далее для оценки гибкости макромолекул длина сегмента вычисляется с помощью формулы:

$$A = \frac{(\bar{h}_\theta^2)}{L} = \frac{(\bar{h}_\theta^2)}{nl_0}, \quad (9)$$

где L – длина полностью развернутой макромолекулы, n – степень полимеризации макромолекул, l_0 – контурная длина мономера в ангстремах. В работе [10] для мономера полиэтиленгликоля ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) найденное значение параметра оказалось равным $l_0 = 2.36 \text{ \AA}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовались плотность и кинематическая вязкость водных растворов полиэтиленгликолей молекулярно-массовых фракций 1000, 1500, 3000, 4000 и 6000 в интервале температур 293.15–323.15 К и концентрации 0–5 г/дл. Исследованные ПЭГ были химически чистыми и растворы готовились с использованием бидистиллированной воды. Измерения вязкости производились на вискозиметре ВПЖ-2. Время течения жидкости определялось с точностью ± 0.01 с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения приведенной вязкости в изученной области концентрации и температуры находились по экспериментально измеренным данным плотности и кинематической вязкости с помощью выражения (1). Характеристическая вяз-

Таблица 1. Зависимости характеристических вязкостей водных растворов ПЭГ от температуры ($[\eta]$, дл/г)

T , К	ПЭГ-1000	ПЭГ-1500	ПЭГ-3000	ПЭГ-4000	ПЭГ-6000
293.15	0.0341	0.0471	0.0675	0.0837	0.1343
298.15	0.0331	0.0467	0.0674	0.0824	0.1325
303.15	0.0310	0.0466	0.0672	0.0817	0.1299
308.15	0.0301	0.0465	0.0670	0.0803	0.1277
313.15	0.0273	0.0463	0.0666	0.0794	0.1257
318.15	0.0266	0.0463	0.0665	0.0780	0.1240
323.15	0.0255	0.0460	0.0663	0.0774	0.1216

Таблица 2. Зависимости константы Хаггинса (K_X) водных растворов ПЭГ от температуры

T , К	ПЭГ-1000	ПЭГ-1500	ПЭГ-3000	ПЭГ-4000	ПЭГ-6000
293.15	5.269	3.627	1.998	1.431	1.117
298.15	5.284	3.546	1.983	1.407	1.111
303.15	5.001	3.534	1.926	1.391	1.114
308.15	4.832	3.523	1.831	1.382	1.112
313.15	4.699	3.485	1.786	1.349	1.083
318.15	4.471	3.411	1.740	1.332	1.079
323.15	4.274	3.395	1.717	1.322	1.053

кость определялась экстраполяцией к нулевой концентрации зависимости $\eta_{\text{пр}} \sim c$, а значение константы Хаггинса вычислялось с помощью угла наклона указанной зависимости (2). Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

Как следует из табл. 1 значения характеристической вязкости растворов при постоянной температуре растут с увеличением молекулярной массы полимера, а для данной молекулярной массы слабо уменьшаются с ростом температуры. Увеличение характеристической вязкости растворов с ростом молекулярной массы полимера, безусловно, обуславливается увеличением размеров макромолекул и увеличением интенсивности ее взаимодействия с растворителем (с водой), приводящим к увеличению силы трения между макромолекулой и растворителем при вращении макромолекулы в растворе. Что касается уменьшения характеристической вязкости раствора данной молекулярной массы с ростом температуры, то оно свидетельствует о том, что с увеличением температуры в данной системе сродство растворителя к полимеру уменьшается и макромолекулярные клубки меньше разбухают. Следует отметить, что такое поведение системы характерно для гибкоцепных полимеров с нижней критической температурой растворения (НКТР).

Как следует из табл. 2, константа Хаггинса, характеризующая так же как и характеристическая вязкость, реологические свойства полимерных растворов, при $T = \text{const}$ она уменьшается с ро-

стом молекулярной массы полимера и незначительно уменьшается с ростом температуры для раствора полимера с данной молекулярной массой. Если учесть физический смысл константы Хаггинса, который характеризует деформируемость макромолекул и проницаемость растворителя во внутрь макромолекулярного клубка, то полученные результаты можно трактовать следующим образом: с увеличением молекулярной массы полимера макромолекулярный клубок деформируется под действием растворителя, при этом клубок отклоняется от сферической формы сопротивляясь проникновению растворителя и константа Хаггинса уменьшается.

Параметр α в уравнении Марка–Куна–Хаувинга (табл. 3), является количественным показателем, определяющим форму молекулы полимера и его значение варьируется от нуля до двух ($0 \leq \alpha \leq 2$). В случае когда макромолекула имеет форму сферы, окружающая среда не может проникнуть в нее, параметр α равняется нулю. Для стержневидной конформации жесткой макромолекулы значение параметра равняется двум ($\alpha = 2$). Для конформации полностью проницаемого клубка, $\alpha = 1$ [1]. Полученные результаты для величины параметра α в водных растворах ПЭГ в интервале 0.7–0.8 (табл. 3) свидетельствуют о том, что макромолекулы ПЭГ в водных растворах имеют конформацию полупроницаемого клубка. Из табл. 3 следует, что параметр увеличивается частично за счет повышения температуры. Это указывает на то, что при повышении температуры

Таблица 3. Температурная зависимость α параметра в уравнении Марка–Куна–Хаувинга в системе вода–ПЭГ

T, K	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
α	0.715	0.722	0.741	0.744	0.779	0.781	0.791

Таблица 4. Зависимость θ -констант (K_θ) водных растворов ПЭГ от температуры

T, K	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
$K_\theta \times 10^4$, дл/г	6.69	6.48	6.04	5.98	5.24	5.21	5.03

клубок макромолекулы ПЭГ раскрывается немного.

Далее, на основании полученных значений характеристической вязкости, используя выражения (6), были вычислены значения θ -констант (K_θ) при различных температурах (табл. 4).

По полученным значениям констант K_θ (табл. 4) были вычислены значения характеристической вязкости растворов ПЭГ в θ растворителе (табл. 5). Данные табл. 5 показывают, что при данной температуре значение характеристической вязкости растворов ПЭГ в θ растворителе возрастает с увеличением молярной массы ПЭГ, а с увеличением температуры $[\eta]_\theta$ уменьшается незначительно. Зависимость характеристической вязкости

ПЭГ в θ -растворителе от температуры и молекулярной массы полимера имеет одинаковый характер.

Макромолекулярный клубок макромолекулы в неидеальном растворителе набухает в β раз больше чем в θ -растворителе. С помощью выражения (8) по найденным значениям $[\eta]$ и $[\eta]_\theta$ были вычислены коэффициент набухания (β) макромолекулы ПЭГ. Полученные значения β в зависимости от M и T приведены в табл. 6. Как следует из табл. 6 параметр β растет с увеличением молекулярной массы полимера, но практически не изменяется с температурой.

В табл. 7 приведены значения среднеквадратичных расстояний между концами макромолекул, вычисленные с использованием значения θ константы K_θ . Как видно из табл. 7 величина $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ увеличивается с ростом молекулярной массы полимера и незначительно уменьшается с ростом температуры, что можно объяснить увеличением подвижности сегментов молекулы, которая способствует пространственным сближениям ее концов.

Жесткость и подвижность макромолекулярной цепи играют важную роль в формировании конформации полимерной макромолекулы. Как известно, одной из характеристик жесткости и гибкости макромолекул является длина сегмента Куна макромолекулы (A , Å). В случае очень гибкой молекулы длина сегмента Куна практически

Таблица 5. Характеристическая вязкость растворов ПЭГ при θ -растворителе ($[\eta]_\theta$, дл/г)

T, K	ПЭГ-1000	ПЭГ-1500	ПЭГ-3000	ПЭГ-4000	ПЭГ-6000
293.15	0.0212	0.0259	0.0366	0.0423	0.0518
298.15	0.0205	0.0251	0.0355	0.0410	0.0502
303.15	0.0191	0.0234	0.0331	0.0382	0.0468
308.15	0.0189	0.0232	0.0328	0.0378	0.0464
313.15	0.0166	0.0203	0.0287	0.0331	0.0406
318.15	0.0165	0.0202	0.0285	0.0329	0.0404
323.15	0.0159	0.0195	0.0276	0.0318	0.0390

Таблица 6. Коэффициенты набухания (β) макромолекул ПЭГ в растворе

T, K	ПЭГ-1000	ПЭГ-1500	ПЭГ-3000	ПЭГ-4000	ПЭГ-6000
293.15	1.173	1.220	1.226	1.255	1.373
298.15	1.173	1.230	1.238	1.262	1.382
303.15	1.175	1.258	1.266	1.288	1.405
308.15	1.167	1.261	1.269	1.285	1.402
313.15	1.181	1.317	1.325	1.338	1.458
318.15	1.173	1.319	1.326	1.333	1.454
323.15	1.170	1.331	1.340	1.345	1.461

Таблица 7. Среднеквадратичные расстояния между концами цепи молекул ПЭГ в растворе ($(\bar{h}_0^2)^{1/2}$, Å)

<i>T</i> , К	ПЭГ-1000	ПЭГ-1500	ПЭГ-3000	ПЭГ-4000	ПЭГ-6000
293.15	21.6	26.5	37.4	43.2	52.9
298.15	21.4	26.2	37.0	42.7	52.3
303.15	20.9	25.6	36.2	41.8	51.1
308.15	20.8	25.5	36.0	41.6	51.0
313.15	19.9	24.4	34.5	39.8	48.8
318.15	19.9	24.3	34.4	39.7	48.7
323.15	19.6	24.1	34.0	39.3	48.1

Таблица 8. Длина сегментов Куна (*A*) в водном растворе ПЭГ при разных температурах

<i>T</i> , К	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
<i>A</i> , Å	8.70	8.51	8.13	8.07	7.39	7.36	7.19

равна длине мономерной единицы, а в случае очень жесткой молекулы она равна длине полностью разветвленной цепи. В табл. 8 приведены значения длины сегмента Куна для водных растворов ПЭГ вычисленные по формуле (7).

Как видно из табл. 8, с увеличением температуры длина сегмента Куна уменьшается с 8.70 до 7.19 Å. Отметим, что длина сегмента Куна не зависит от молекулярной массы полимера. Поскольку длина сегмента Куна в водном растворе ПЭГ < 100 Å, то ПЭГ можно рассматривать как подвижный полимер. Уменьшение длины сегмента Куна в зависимости от температуры можно объяснить изменением параметра $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ от температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А., Вишневков С.А., Андреева В.М., Секачова Т.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16. А. № 1. С. 9.
2. Усков И.А., Цылляева А.М., Кленин В.И., Раевский В.С. // Там же. 1976. Т. 18. А. № 1. С. 243.
3. Тагер А.А. // Там же. 1972. Т. 14. А. № 12. С. 2690.
4. Bailey F.E., Callard R.W. // J. Appl Polym. Sci. 1959. V. 1. P. 56, 373.
5. Boucher E.A., Hines P.M. // J. Polym. Sci. Phys. Ed. 1976. V. 14. P. 2241.
6. Сибилева М.А., Тарасова Э.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1240.
7. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Мусаева С.И. // Там же. 2013. Т. 87. № 12. С. 2151.
8. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. // Под ред. В.В. Коршака. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
9. Stokmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. 1963. Part C. № 1. P. 137.
10. Шуляк И.В., Грушова Е.И. // XI международная конференция "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Тез. докл. Иваново, 2011. С. 200.