

УДК 54-126

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ – ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДА НА
ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

© 2013 г.

*М.С. Румянцев^{1,2}, А.В. Гуцин¹*¹ Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского² НИИ полимеров им. В.А. Каргина, Дзержинск

rumih@mail2k.ru

Поступила в редакцию 10.01.2013

Для изучения различий между растворами поливинилового спирта в воде и гексамети́лфосфор-триамиде была применена вискозиметрия. Установлено, что параметр K , описывающий изменение наклона зависимости приведенной вязкости от концентрации при переходе от разбавленных растворов к более концентрированным, является эффективным показателем для определения качества растворителя. На основании рассчитанных значений $[\eta]$ и ϕ_m , было показано, что с термодинамической точки зрения гексамети́лфосфор-триамид является более хорошим растворителем для ПВС по сравнению с водой.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, вискозиметрия, характеристическая вязкость, раствор.

Поливиниловый спирт (ПВС) является важным синтетическим полимером, на основе которого получают водорастворимые пленки и гидрогели [1, 2]. При химической модификации ПВС бутаналем образуется поливинилбутираль (ПВБ), применяемый в качестве связующей пленки при производстве безосколочных ламинированных стекол [3]. Известно, что на протекание полимераналогичных превращений в жидкой фазе большое влияние может оказать конформация макромолекул, которая, в свою очередь, зависит от качества применяемого растворителя. Вода является не очень хорошим растворителем для ПВС с термодинамической точки зрения [4]. В водном растворе цепи ПВС сжимаются, что приводит к затруднению диффузии низкомолекулярного реагента к ОН-группам ПВС и уменьшению скорости реакции [5]. Поэтому для оптимизации синтеза ПВБ целесообразно использовать растворители, в которых цепи ПВС более развернуты. Выбор растворителя осложнен тем, что ПВС не растворим в большинстве органических растворителей. Однако в ряде работ было показано, что апротонные растворители, например диметилсульфоксид (ДМСО), являются подходящими для ПВС. В статье [6] на основании данных по светорассеянию авторы заключают, что ПВС в растворе ДМСО является молекулярно-диспергированным и, как следствие – не подвержен старению. Другими словами, ДМСО является хорошим растворителем для ПВС с термодинамической точки зрения. В данной работе в качестве альтернативы воде предлагается использовать гексамети́лфосфор-триамид (ГМФТА), который наряду с известным ДМСО

характеризуется высокой полярностью.

Цель работы заключается в сравнении качества ГМФТА и воды как растворителей для ПВС.

**Результаты эксперимента и их
обсуждение****1. Влияние концентрации ПВС на вязкость растворов. Качество растворителя и параметр K**

Растворители, обладающие электронодонорными группами, облегчают ионизацию, сольватацию и диссоциацию веществ с протонодонорными группами. В наибольшей мере это относится к ГМФТА, являющемуся самым сильным донором электронов среди обычно применяемых апротонных растворителей [7]. В табл. 1 собраны значения приведенной вязкости $\eta_{пр}$, полученные для растворов ПВС–вода и ПВС–ГМФТА в интервале концентраций полимера от 2 до 7 г/дл. Как и следовало ожидать, наблюдалось возрастание приведенной вязкости с ростом концентрации ПВС в воде и особенно в ГМФТА. Рис. 1 иллюстрирует зависимость $\eta_{пр}/C$ для упомянутых растворов в более узком диапазоне концентраций 0.2–2 г/дл при температуре 20°C. Начальные точки в обоих растворителях ложатся на прямую линию до точки C^* , после чего происходит все возрастающее отклонение от этой прямой.

В достаточно разбавленных растворах полимерные клубки сжимаются (становятся более плотными), что приводит к уменьшению гидродинамического объема полимера в растворе. При концентрациях выше критической (C^* – концентрация перекрытия) полимерные

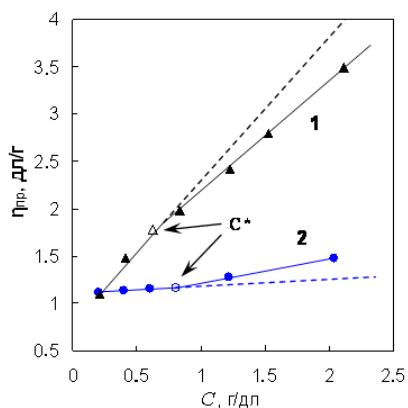


Рис. 1. Зависимость $\eta_{пр}/C$ для растворов ПВС при 20°C. Растворитель: 1 – ГМФТА, 2 – вода. Пунктирные линии указывают на характер отклонения от линейности после достижения системами критических концентраций (C^*). Точки на кривых, соответствующие C^* , не закрашены

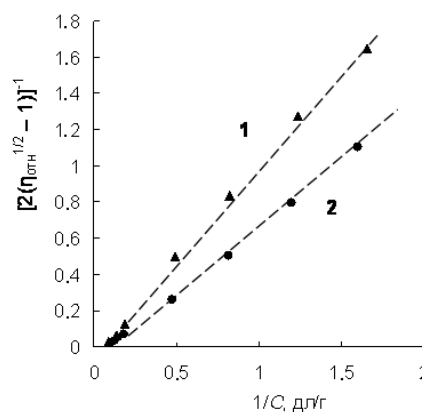


Рис. 2. Зависимость $[2(\eta_{отн}^{1/2} - 1)]^{-1}$ от $1/C$ для растворов ПВС при 20°C. Растворитель: 1 – вода, 2 – ГМФТА

Таблица 1

Значения $\eta_{пр}$ для растворов ПВС, полученные при 20°C и разных концентрациях полимера

		Система							
		ПВС–вода							
C , г/дл		0.2	0.4	0.6	0.8	1.2	2.0	5.3	7.3
$\eta_{пр}$, дл/г		1.12	1.14	1.16	1.16	1.27	1.48	4.63	10.76
		ПВС–ГМФТА							
C , г/дл		0.21	0.42	0.63	0.84	1.2	2.1	5.5	7.8
$\eta_{пр}$, дл/г		1.1	1.47	1.78	1.98	2.41	3.49	11.37	25.9

клубки начинают перекрывать и взаимодействовать, что приводит к их деформации [8, 9]. Для разбавленного раствора значения $\eta_{пр}$ должны плавно возрастать вплоть до достижения C^* , после чего, как правило, наблюдается более резкое возрастание $\eta_{пр}$. Эффективность полимер–полимерного взаимодействия в полуразбавленном растворе зависит от термодинамического качества растворителя. Если энергия взаимодействия между полимером и растворителем значительно выше энергии полимер–полимерного взаимодействия, тогда такой растворитель можно считать термодинамически хорошим для данного полимера. Теоретически, в очень хорошем растворителе критическая концентрация перекрывания C^* для данного полимера должна быть смещена в область меньших концентраций, так как в такой среде полимерные клубки имеют больший гидродинамический объем. Выше C^* отклонение от линейности должно быть меньше, так как дополнительное взаимодействие между полимерными группами является менее благоприятным по сравнению с взаимодействием полимер–растворитель. Используя наклоны ($tg\alpha$) линейных участков вискозиметрических зависимостей до и после критической концентрации

перекрывания, можно записать следующее выражение:

$$K = k_0/k, \tag{1}$$

где k_0 – наклон зависимости $\eta_{пр}/C$ в разбавленном режиме ($C < C^*$), а k отражает наклоны на разных участках той же зависимости при $C > C^*$ (более концентрированные растворы). В представленном уравнении k_0 является постоянной величиной для определенной полимерной системы при заданной температуре, а k – динамическая величина, изменяющая свое значения на разных отрезках кривой $\eta_{пр}/C$. K – параметр, определяющий изменение наклона начального участка при увеличении концентрации, он может быть использован для количественного определения термодинамического качества растворителя. Чем ближе K к единице, тем лучше растворитель. Как видно по данным табл. 2, для системы ПВС–ГМФТА характерно уменьшение значения k при переходе к концентрационному режиму 0.8–2.0 г/дл, вследствие чего рассчитанная величина K превосходит единицу и принимает значение, равное 1.2. Данный эффект обусловлен тем, что полимер–полимерные взаимодействия оказываются менее благоприятными по сравнению с взаимодействиями полимера с растворителем в ГМФТА. Согласно зависимостям,

Наклоны линейных участков зависимости $\eta_{пр}/C$ в условиях разбавленных (k_0) и более концентрированных растворов (k), а также параметр отклонения K для различных растворов ПВС при 20°C
(значения $\eta_{пр}$ и C приведены в табл. 1)

Концентрационный режим, г/дл	Параметр	Растворитель	
		Вода	ГМФТА
0.2–0.8	k_0	0.07	1.41
0.8–2.0	k	0.25	1.18
	K	0.28	1.20
2.0–5.0	k	0.97	2.36
	K	0.07	0.60
5.0–7.0	k	3.04	6.20
	K	0.02	0.23

изображенным на рис. 1, критическая концентрация перекрывания для раствора ПВС в ГМФТА проявляется при более низких значениях $\eta_{пр}$, что, как и предполагалось выше, свидетельствует об очень хорошем качестве данного растворителя.

2. Расчет характеристической вязкости $[\eta]$ и параметра ϕ_m для концентрированных растворов ПВС

Помимо хорошо известных уравнений Хаггинса, Мартина, Кремера, Шульце-Блашке и др. [10], позволяющих определять характеристическую вязкость $[\eta]$ в условиях разбавленного раствора, известны и другие подходы, основанные на нахождении $[\eta]$ для более концентрированных растворов. В данной части работы используются методы расчета $[\eta]$, предложенные в работах Федорса [11] и Рао [12]. На рис. 2 изображены зависимости $[2(\eta_{отн}^{1/2} - 1)]^{-1}$ от $1/C$ для растворов ПВС–вода и ПВС–ГМФТА, по которым были рассчитаны значения $[\eta]$ и ϕ_m .

В своей работе Рао показал, что параметр, характеризующий максимальную объемную долю частиц в растворе, может быть использован для определения качества растворителя. Было установлено, что его низкие значения указывают на низкое качество растворителя с термодинамической точки зрения и склонность полимерных молекул к агрегации в растворе. В то же время в условиях очень хорошего растворителя параметр должен принимать значения, равные или близкие к единице. В результате расчетов было установлено, что для раствора ПВС в ГМФТА характерно более высокое значение ϕ_m по сравнению с водным раствором (0.88 и 0.81 соответственно). Полученные результаты указывают на то, что ГМФТА является более хорошим растворителем для ПВС, так как для системы ПВС–ГМФТА характерны более высокие значения не только ϕ_m , но и $[\eta]$ ($[\eta]_{\text{ПВС-ГМФТА}} = 1.47$ дл/г; $[\eta]_{\text{ПВС-ВОДА}} = 0.83$ дл/г). Этот вывод соответствует результатам,

полученным в предыдущем разделе в ходе оценки параметра K . Таким образом, на основании результатов вискозиметрических экспериментов, проведенных в концентрационном диапазоне 0.2–7.0 г/дл, было установлено, что ГМФТА является более хорошим растворителем для ПВС, чем вода.

Экспериментальная часть

Для приготовления растворов использовали коммерческий ПВС (степень омыления 99%, $M_w = 5.2 \cdot 10^4$), ГМФТА и дистиллированную воду. Коммерческий ГМФТА перед применением сушили над молекулярными ситами 4 Å. Растворы ПВС в концентрационном диапазоне 2–7% готовились гравиметрически. Полимер растворяли при перемешивании в соответствующем растворителе при 80–90°C. Растворы с меньшей концентрацией ПВС были приготовлены разбавлением 2%-го раствора. Плотности полимерных смесей, а также растворителей измеряли при помощи калиброванных пикнометров. Перед измерением вязкости приготовленные растворы фильтровали через капроновые или бумажные фильтры. Вязкость отфильтрованных растворов измеряли на вискозиметре Гепплера (Hörppler V3).

Приведенную вязкость ($\eta_{пр}$) рассчитывали по следующим соотношениям:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C} = \frac{\eta_{отн} - 1}{C} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \frac{td - t_0 d_0}{t_0 d_0 C}, \quad (2)$$

здесь $\eta_{уд}$ – удельная вязкость; $\eta_{отн}$ – относительная вязкость; t и t_0 – время падения шара между двумя метками при заданных условиях; η и η_0 , d и d_0 – вязкости и плотности полимерного раствора и растворителя соответственно, C – концентрация полимера в смеси.

Связь между относительной вязкостью и характеристической вязкостью $[\eta]$ в полуразбавленных (умеренно концентрированных раство-

Характеристическая вязкость $[\eta]$ (дл/г), и максимальная объемная доля, которую могут занимать полимерные частицы в растворе (ϕ_m), рассчитанные по зависимостям, представленным на рис. 2

Параметр	Растворитель	
	Вода	ГМФТА
$[\eta]$	0.83	1.47
ϕ_m	0.81	0.88

рах) можно записать как [11]:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + \left(\frac{[\eta]C/2}{1 - ([\eta]C/2.5)(1/\phi_m)} \right)^2, \quad (3)$$

после перегруппировки получим:

$$\frac{1}{2(\eta_{\text{отн}}^{1/2} - 1)} = \frac{1}{[\eta]C} - \frac{(a-1)}{2.5}, \quad (4)$$

где $a = 1/\phi_m$, а ϕ_m – максимальная объемная доля, занимаемая взвешенными в растворе частицами. Изобразив в виде линейной зависимости $[2(\eta_{\text{отн}}^{1/2} - 1)]^{-1}$ как функцию обратной концентрации ($1/C$) по наклону и пересечению с ординатой определяются $[\eta]$ и ϕ_m соответственно.

Выводы

1. Определены значения приведенной вязкости разбавленных растворов ПВС–вода и ПВС–ГМФТА. Установлено, что при растворении в ГМФТА значения приведенной вязкости выше.

2. Рассчитаны значения характеристической вязкости и параметра, характеризующего максимальную объемную долю полимерных частиц в полуразбавленных растворах. На основании полученных данных установлено, что ГМФТА является более хорошим растворителем для ПВС, чем вода.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, соглашения № 14.В37.21.0254, № 14.В37.21.2039.

Список литературы

1. Komatsu M., Inoue T., Miyasaka K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1986. V. 24. P. 303–311.
2. Wu L.W., Shibayama M., Roy S., Kurokawa H., Coyane L.D., Nomura S., Stein R.S. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 2245–2251.
3. Румянцев М.С., Гушин А.В., Зеленцов С.В. // Высокомолек. соед. 2012. Т. 54. № 9. С. 1497–1504.
4. Lamatic I.E., Bercea M., Morariu S. // Revue Roumaine de Chimie. 2009. V. 54. P. 981–986.
5. Rumyantsev M. // Abstr. 15th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry. 1–30 November. 2011. P. 1–8. [Online]: http://www.usc.es/congresos/ecsoc/15/hall_d_PSC/d003/index.pdf.
6. Tacx J.C.J.F., Schoffeleers H.M., Brands A.G.M., Teuwen L. // Polymer. 2000. V. 41. P. 947–957.
7. Normant H. // Angew. Chem. Internat. Edit. 1967. V. 6. P. 1046–1067.
8. Yang H., Zhu P., Xie Y., Zhang X., Li G. // Polymer. 2000. V. 41. P. 499–504.
9. Narita T., Knaebel A., Munch J.P., Candau S.J. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 8224–8231.
10. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981.
11. Fedors R.F. // Polymer. 1979. V. 20. P. 225–228.
12. Rao M.V.S. // Polymer. 1993. V. 34. P. 592–596.

THE EFFECT OF HEXAMETHYLPHOSPHORAMIDE SOLVENT ON THE VISCOSITY OF POLYVINYL ALCOHOL SOLUTIONS

M.S. Rumyantsev, A.V. Gushchin

Viscometric methods were applied in this work for a comparative study of two binary mixtures, viz., polyvinyl alcohol (PVA)–water and PVA–hexamethylphosphoramide (HMPA). It was established experimentally that the parameter K , which describes the deviation from the linearity of the reduced viscosity versus concentration dependence in concentrated regimes (after crossover concentration), compared with the dilute one, can be used as an effective tool to measure the goodness of solvents. Based on the calculated $[\eta]$ and ϕ_m parameters, it was shown that HMPA is a better solvent for PVA from the thermodynamic point of view if compared with water.

Keywords: polyvinyl alcohol, viscosimetry, intrinsic viscosity, solution.