

Том 52, Номер 8

ISSN 0507-5475

Август 2010



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия А и Серия Б

<http://www.naukaran.ru>
<http://www.maik.ru>

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



“НАУКА”

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2010, том 52, № 8, с. 1379–1385

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:547.458.82

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИ-N-ВИНИЛФОРМАМИДОМ В ВОДЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

© 2010 г. А. М. Бочек*, Sh. Nishiyama**, Н. М. Забивалова*, И. И. Гаврилова*,
Н. А. Нестерова*, Г. М. Полторацкий**, Е. Ф. Панарин*

** Учреждение Российской академии наук*

Институт высокомолекулярных соединений РАН

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

*** Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров*

198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4

Поступила в редакцию 22.10.2009 г.

Принята в печать 18.01.2010 г.

Изучены реологические свойства разбавленных и умеренно концентрированных растворов смесей метилцеллюлозы с поливинилформамидом в воде и диметилсульфоксиде. Наблюдали отрицательные отклонения вязкости этих растворов от аддитивных величин, обусловленные разным механизмом сольватации макромолекул водой и диметилсульфоксидом. Обнаружена несовместимость полимеров в общем растворителе, приводящая к формированию новой системы водородных связей и перестройке структурной организации растворов.

В настоящее время повышенный интерес вызывают самоассоциированные полимерные системы на основе природных полимеров, которые являются экологически безвредными и биodeградируемыми [1]. К таким полимерам относятся водорастворимые производные целлюлозы: метилцеллюлоза (МЦ), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и ряд других эфиров [2]. МЦ широко используется в качестве загустителя в нефте- и газодобывающей отрасли, в текстильной, бумажной, пищевой и фармацевтической промышленности, строительной индустрии.

Синтетические поли-N-винилформамиды (ПВФА) представляют значительный интерес в отношении широкого применения их в биотехнологии, медицине и других областях науки и техники [3]. Поли-N-винилпирролидон (ПВП) используют при производстве таблеточных лекарственных форм, в качестве плазмозаменителя и дезинтоксикатора, на его основе готовят препараты пролонгированного действия с широким спектром активности [4]. До настоящего времени ПВФА не уделялось достаточного внимания, хотя

этот полимер как основа для получения лекарственных препаратов не менее интересен, чем ПВП.

В зависимости от степени замещения и способа получения МЦ может растворяться в воде и в других растворителях, например в водном растворе щелочей, ДМСО, ДМАА, хлороформе и ацетоне [5, 6]. В воде МЦ растворяется при охлаждении, а при нагревании ее водного раствора образуется физический термообратимый гель. В апротонных растворителях, таких как ДМАА и ДМСО, МЦ растворяется при нагревании, и при охлаждении раствора также образуется термообратимый гель, однако его свойства отличаются от свойств геля в водном растворе [7, 8]. Условия растворения МЦ в воде и ДМАА отражают различия в механизмах сольватации макромолекул полимера и образовании физических термообратимых гелей в указанных растворителях. ПВФА также растворяется в воде и апротонных растворителях.

В этой связи представляет научный и практический интерес получение композиционных материалов, в которых несущей матрицей являются водорастворимые эфиры целлюлозы. Структур-

E-mail: abochek@mail.ru (Бочек Александр Михайлович).

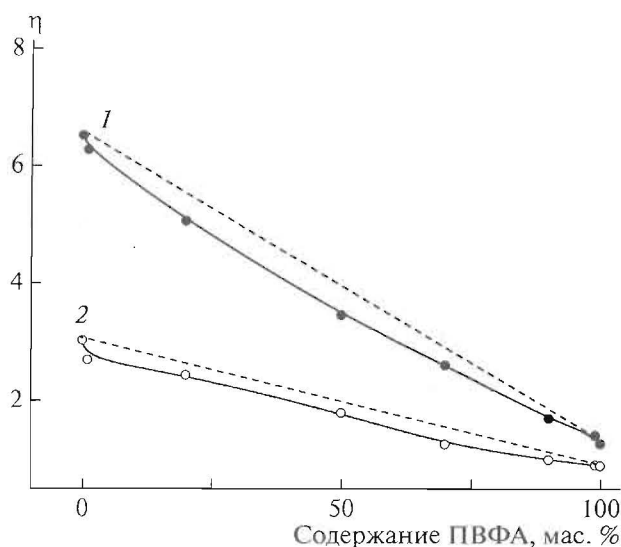


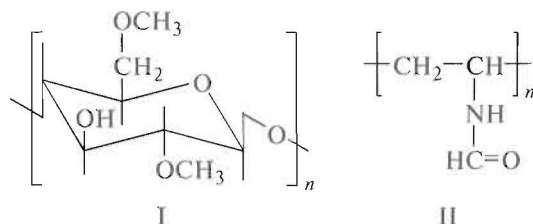
Рис. 1. Приведенная вязкость η 0.2%-ных растворов смеси МЦ-ПВФА в воде (1) при 20 и ДМСО (2) при 60°C в зависимости от состава смеси. Здесь и на рис. 2, 6–8 штриховые линии — аддитивные значения.

ная модификация полимеров различного химического строения путем их совмещения в общем растворителе используется для получения полимерных смесей с регулируемыми свойствами. В зависимости от химического строения, жесткости макромолекул, степени полимеризации и типа растворителя в растворах смесей полимеров могут возникать надмолекулярные образования различной организации и стабильности.

Цель настоящей работы — сравнительное исследование реологических свойств растворов смесей МЦ с ПВФА в воде и ДМСО с учетом особенностей растворения полимеров в указанных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленный образец МЦ (I) со степенью замещения 1.62 и $M = 150000$ и синтезированный в лабораторных условиях ПВФА (II) с $M = 238000$.



Готовили 3 мас. %-ные растворы МЦ и ПВФА в воде. Затем смешивали их в заданных соотношениях. Также готовили в ДМСО 2 мас. %-ные растворы МЦ и ПВФА и смешивали их. Для сравни-

тельного анализа реологических свойств растворов полимеров в воде и ДМСО необходимо было определить интервал температуры, в котором не наблюдалось гелеобразования. Для водных 3%-ных растворов МЦ такой температурный интервал находится в области 20–37°C (выше 37°C происходит гелеобразование), а для 2%-ных растворов МЦ в ДМСО гелеобразование происходит при 40°C и ниже. Вискозиметрическим методом исследовали 0.2 мас. %-ные растворы смесей полимеров, которые получали путем разбавления приготавленных исходных концентрированных растворов.

Водный раствор МЦ готовили путем предварительного набухания полимера в горячей воде при 80–90°C с последующим растворением при охлаждении до 5–10°C и перемешивании в течение 6 ч. ПВФА растворяли при 30°C и перемешивании в течение 3 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. Далее растворы исходных полимеров фильтровали под давлением, а затем подвергали деаэрации в течение 1 ч. Смесей двух полимеров получали путем соединения растворов МЦ и ПВФА с последующим их перемешиванием в течение 4 ч. Растворение МЦ в ДМСО проводили при 60°C, а ПВФА — при 30°C.

Вязкость разбавленных (0.2%) растворов смесей полимеров в воде и ДМСО определяли с помощью капиллярного вискозиметра Уббелодде (в воде при 20°C, в ДМСО при 60°C). Реологические свойства концентрированных растворов исследовали с помощью ротационного вискозиметра "Реотест 2.1" с рабочим узлом "цилиндр-цилиндр" в диапазоне напряжений сдвига 3–600 Па. Водные растворы изучали при повышении температуры от 20 до 40°C. Растворы полимеров в ДМСО исследовали в интервале температуры от 60°C до комнатной, т.е. при охлаждении. Оптическую плотность разбавленных растворов измеряли с помощью фотоколориметра КФК-2 в термостатируемой ячейке (при длине волны $\lambda = 400$ нм) по методике, описанной в работе [7]. Условия гелеобразования в растворах в зависимости от температуры определяли с помощью вискозиметра Гепплера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для характеристики взаимного влияния макромолекул МЦ и ПВФА в растворах изучено изменение приведенной вязкости η 0.2 мас. %-ных растворов смесей полимеров в воде и ДМСО (рис. 1). По характеру изменения вязкости разбавленных растворов смесей полимеров можно предположить возможное взаимодействие макромолекул разного строения в растворе [9–11]. Вязкость водного раствора МЦ в несколько раз больше вязкости ПВФА, что обусловлено различиями в термодинамической жесткости макромо-

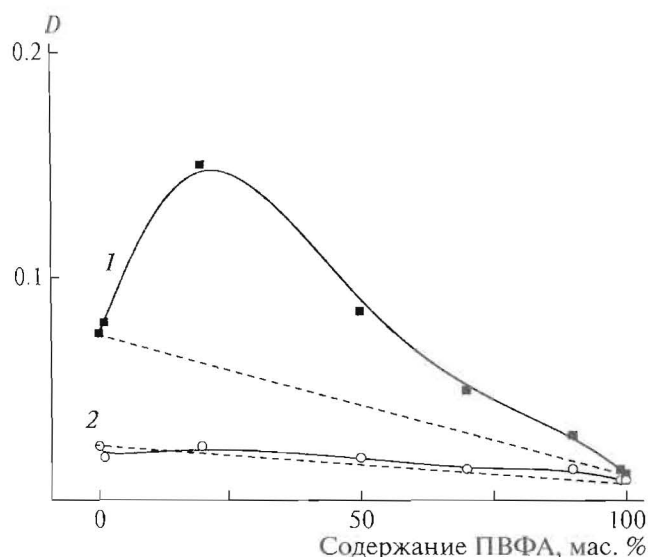


Рис. 2. Оптическая плотность D 0.2%-ных растворов смеси МЦ–ПВФА в воде (1) при 20 и в ДМСО (2) при 60°C в зависимости от состава смеси. Длина волны $\lambda = 400$ нм.

лекул двух полимеров (МЦ является полужесткоцепным полимером, а ПВФА — гибкоцепным). Макромолекулы МЦ в растворе занимают существенно больший гидродинамический объем по сравнению с виниловыми полимерами при той же ММ, что обусловлено существенно большей равновесной жесткостью [12]. Видно, что в разбавленных водных растворах значения приведенной вязкости η смесей полимеров меньше аддитивных величин. Отрицательное отклонение η может быть обусловлено как компактизацией макромолекул полимеров в случае их несовместимости, так и образованием интерполимерных комплексов, имеющих меньший объем по сравнению с гидродинамическими объемами индивидуальных макромолекул полимеров. Следует отметить, что вязкость 0.2%-ного раствора МЦ в воде существенно больше, чем в ДМСО, тогда как значения η для ПВФА в воде и ДМСО достаточно близки. Такие различия вязкости разбавленных растворов МЦ в воде и ДМСО могут быть обусловлены особенностями взаимодействия молекул воды и ДМСО с функциональными группами полимера.

Для выяснения совместимости МЦ с ПВФА в общем растворителе было изучено изменение оптической плотности D разбавленных растворов смесей при вариации их состава (рис. 2). В водных растворах D превышает аддитивные величины во всем изученном интервале составов смесей, что указывает на возможную несовместимость полимеров и фазовое разделение (растворы смесей становятся более мутными) [10]. Для растворов МЦ с ПВФА в ДМСО оптическая плотность мало

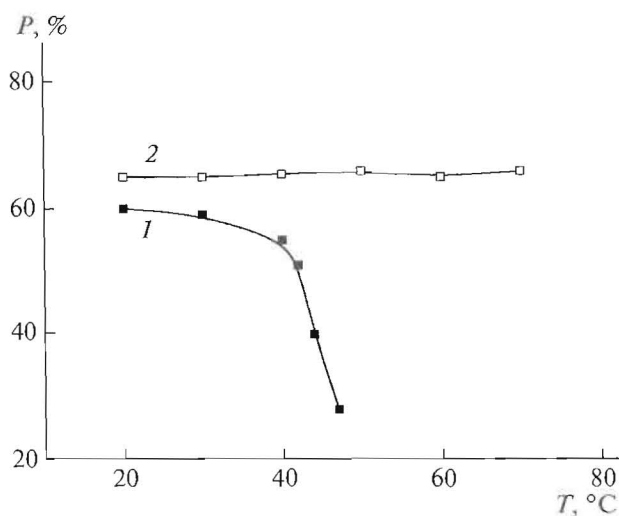


Рис. 3. Спектры пропускания 3%-ного водного раствора МЦ (1) и 2%-ного раствора МЦ в ДМСО (2) в зависимости от температуры при $\lambda = 400$ нм.

отличается от аддитивных значений. Следует отметить, что значения D для растворов МЦ и смесей МЦ–ПВФА в ДМСО существенно меньше аналогичных величин для водных растворов. Это обусловлено тем, что разница между показателями преломления МЦ и ДМСО существенно меньше разницы между показателями преломления МЦ и воды. Для воды $n_D = 1.333$ (при 20°C), для ДМСО $n_D = 1.477$ (при 25°C) [13] и для МЦ $n_D = 1.497$ [14]. В воде и ДМСО разница Δn_D составляет 0.164 и 0.05 соответственно. По этой причине оптическая плотность (или пропускание) раствора МЦ в ДМСО в момент гелеобразования не изменяется (рис. 3). Подобная закономерность наблюдалась ранее для растворов МЦ в ДМАА [7], когда даже при температуре начала гелеобразования не происходило помутнения растворов по причине близости коэффициентов преломления МЦ и ДМАА. Поэтому судить о фазовом разделении в растворах смесей МЦ–ПВФА в ДМСО по изменению оптической плотности весьма затруднительно. Более корректной является регистрация фазового разделения в такой системе методом статического рассеяния поляризованного света (по изменению интенсивности рассеянного света) [5].

При переходе от разбавленных растворов к концентрированным наблюдаются разные кривые течения растворов в зависимости от состава смесей в двух растворителях (рис. 4 и рис. 5). Кривые течения раствора МЦ (в воде при 20 и в ДМСО при 60°C) представляют собой неполные кривые течения неньютоновских жидкостей. Водный раствор МЦ переходит в гелеобразное

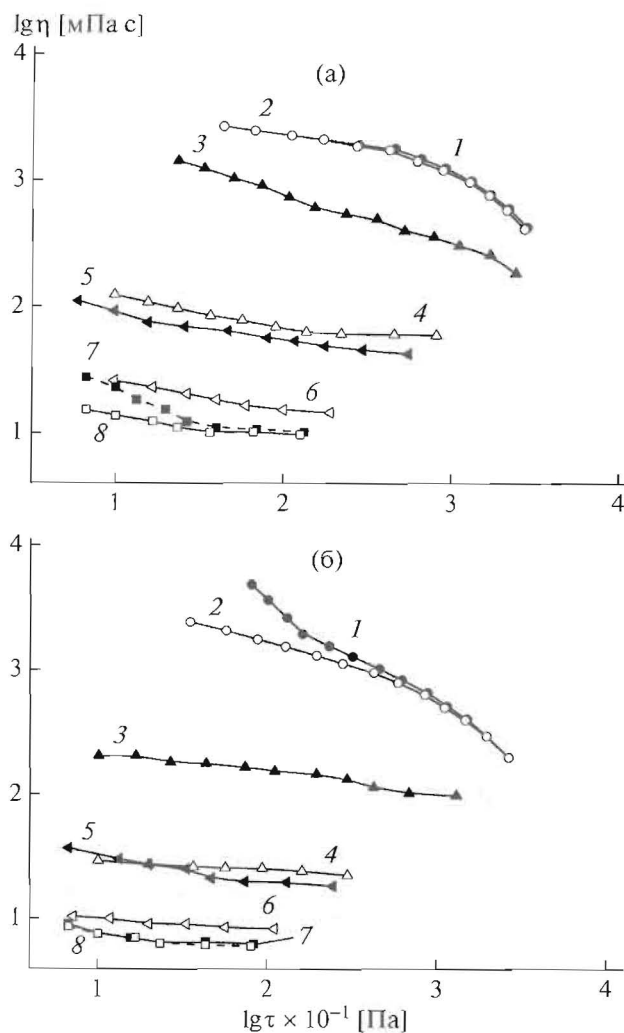


Рис. 4. Кривые течения 3%-ных водных растворов МЦ (1), смесей МЦ–ПВФА (2–7) и ПВФА (8) при 20 (а) и 40°C (б). Содержание ПВФА: 1 (2), 20 (3), 50 (4), 70 (5), 90 (6) и 99 мас. % (7); η – вязкость, τ – напряжение сдвига.

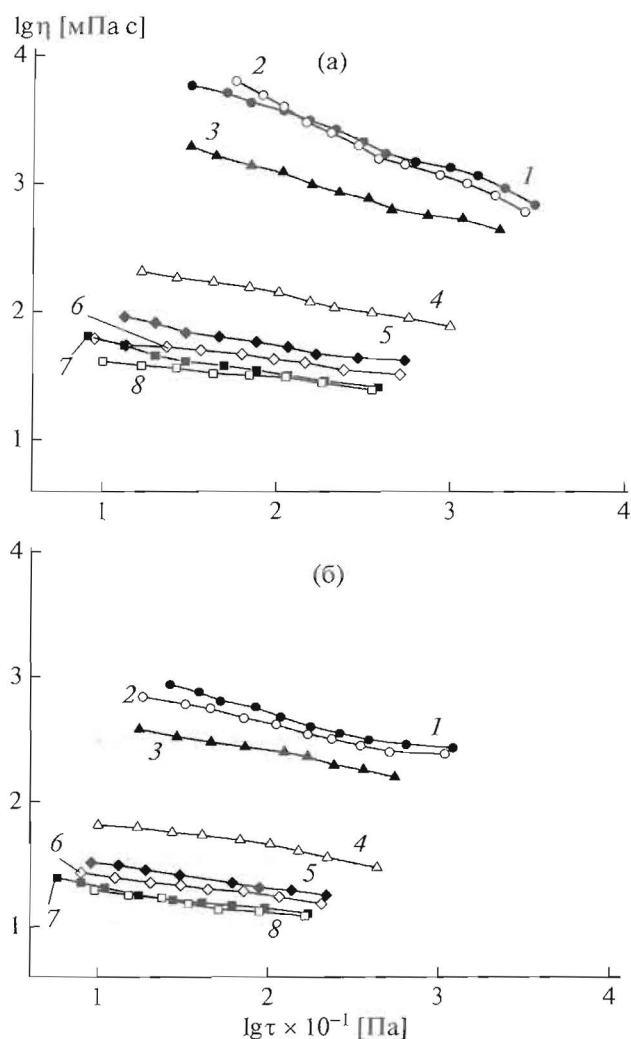


Рис. 5. Кривые течения 2%-ных растворов МЦ (1), смесей МЦ–ПВФА (2–7) и ПВФА (8) в ДМСО при 20 (а) и 60°C (б). Содержание ПВФА: 1 (2), 20 (3), 50 (4), 70 (5), 90 (6) и 99 мас. % (7); η – вязкость, τ – напряжение сдвига.

состояние при температуре выше 37°C, вследствие чего вязкость повышается и изменяется форма кривой течения (рис. 4а и 4б). Для раствора МЦ в ДМСО гелеобразование наблюдается при охлаждении до температуры ниже 40°C (рис. 5а и 5б). В связи с этим водные растворы изучали в процессе нагревания, а растворы в ДМСО – при охлаждении от 60 до 20°C.

На рис. 6 и 7 представлены зависимости вязкости концентрированных растворов смесей от состава (при $\lg \tau = 2$, τ – Па $\times 10^{-1}$) при разной температуре. Для смесей водных растворов при 20°C наблюдается отрицательное отклонение вязкости от аддитивных величин при содержании ПВФА от 20 до 70%. При повышении температуры до 40°C отрицательное отклонение вязкости от аддитивных значений прослеживается во всем изученном

интервале составов. Это может быть связано с гелеобразованием МЦ, что в свою очередь приводит к изменению механизма течения системы (раствор при 20 и гель при 40°C).

Для смесей полимеров в ДМСО при 60°C (рис. 7, кривая 2) также наблюдается отрицательное отклонение вязкости от аддитивных величин. Понижение температуры до 20°C (когда образуется термообратимый гель МЦ) приводит к появлению положительного отклонения вязкости от аддитивных значений только в области малых добавок ПВФА (рис. 7, кривая 1).

На вязкость концентрированных растворов смесей полимеров оказывают влияние многие факторы. В смесях растворов полимеров могут образовываться новые системы более прочных водородных связей, чем в растворах индивиду-

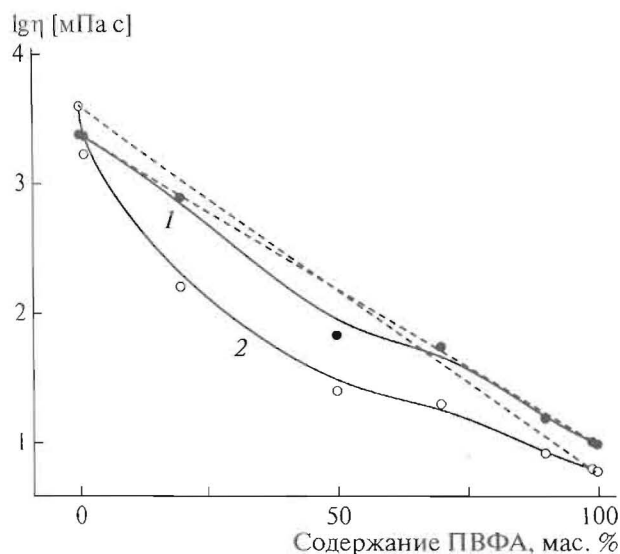


Рис. 6. Зависимость вязкости 3%-ных водных растворов смесей МЦ–ПВФА от состава при 20 (1) и 40°C (2) при $\lg \tau = 2$.

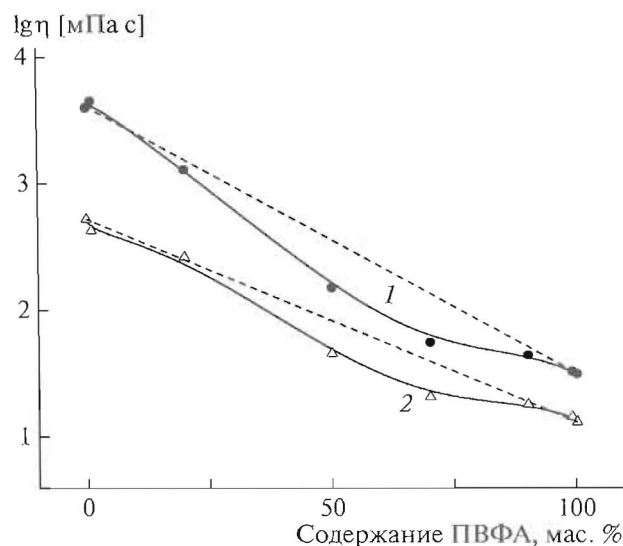


Рис. 7. Зависимость вязкости 2%-ных растворов смесей МЦ–ПВФА в ДМСО от состава при 20 (1) и 60°C (2) при $\lg \tau = 2$.

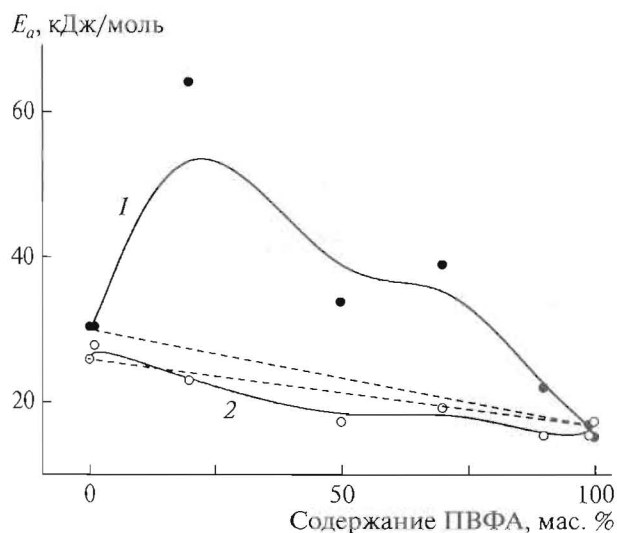


Рис. 8. Теплота активации вязкого течения E_a растворов смесей МЦ–ПВФА в воде (1) и ДМСО (2) в зависимости от состава смеси.

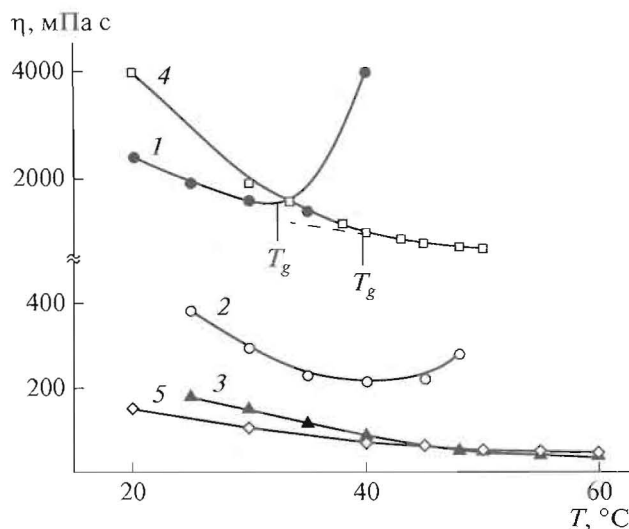


Рис. 9. Зависимость вязкости от температуры для 3%-ных растворов полимеров в воде (1–3) и 2%-ных растворов в ДМСО (4, 5). 1, 4 – МЦ; 2, 5 – смесь МЦ–ПВФА состава 50 : 50; 3 – смесь МЦ–ПВФА состава 30 : 70.

альных МЦ и ПВФА. Добавление к раствору МЦ другого полимера – ПВФА может вызвать изменение термодинамического качества растворителя (воды, ДМСО) по отношению к МЦ. Подобная закономерность будет наблюдаться и при добавлении МЦ к раствору ПВФА.

На изменение структуры водных растворов смесей указывают отклонения теплоты активации

вязкого течения растворов E_a от аддитивных величин (рис. 8). Значения E_a рассчитаны для водных 3%-ных растворов в интервале температуры 20–35°C и для 2%-ных растворов в интервале 40–60°C. Для водных растворов наблюдается положительное отклонение значений E_a от аддитивных величин, указывающее на упрочнение структуры растворов. В растворах ДМСО – только не-

значительные положительные и отрицательные отклонения значений E_a от аддитивных величин. В случае фазового разделения в растворе (гелеобразование МЦ) механизм течения гетерогенной системы отличен от механизма течения гомогенной системы. На вязкость будут оказывать влияние форма, количество и устойчивость (прочность) микрочастиц диспергированной фазы, находящихся в растворе другой фазы — матрицы, что может приводить как к положительным, так и отрицательным отклонениям от аддитивных величин.

По изменению вязкости водных растворов МЦ при вариации температуры легко определить температуру начала гелеобразования T_g (рис. 9). В водном растворе МЦ с повышением температуры протекают два процесса, каждый из которых вызывает уменьшение вязкости разбавленных растворов. Возрастает энергия теплового движения макромолекул, приводящая к снижению их равновесной жесткости. Другой процесс — это ухудшение термодинамического сродства МЦ с водой, в результате чего происходит компактизация макроцепей [8]. В концентрированных растворах вязкость снижается до температуры T_g . Выше нее происходит гелеобразование за счет усиления гидрофобных взаимодействий между фрагментами макромолекул, содержащих преимущественно тризамещенные звенья, которые являются центрами локальной кристаллизации [15]. Для смеси МЦ–ПВФА состава 50 : 50 минимум на температурной зависимости вязкости раствора еще наблюдается. Для смеси с содержанием ПВФА 70% значение T_g можно определить по изменению наклона температурной зависимости вязкости, как в случае раствора МЦ в ДМСО. Значения T_g для 3%-ных водных растворов МЦ и смесей МЦ–ПВФА составов 50 : 50 и 30 : 70 составили 35, 40 и 50°C соответственно.

Иное поведение макромолекул МЦ наблюдается в апротонных растворителях. На примере растворов МЦ в ДМАА показано, что в разбавленных растворах повышение температуры (как и в случае водных растворов) вызывает снижение вязкости вследствие возрастания энергии теплового движения макромолекул. Но термодинамическое сродство МЦ с апротонным растворителем улучшается, что также приводит к снижению вязкости. В отличие от гелеобразования в водных растворах МЦ, гелеобразование в растворах МЦ в ДМАА происходит при снижении температуры и сопровождается выделением в новую фазу фрагментов макромолекул, содержащих преимущественно частично замещенные (возможно, незамещенные) звенья, с последующей их локальной кристаллизацией [7, 16]. Подобная закономерность прослеживается и для растворов МЦ в ДМСО. Наши предварительные исследования ге-

лей МЦ в ДМСО методом рентгеноструктурного анализа показали, что центрами кристаллизации в новой фазе являются частично замещенные звенья (степень замещения равна единице), т.е. гелеобразование происходит не только вследствие усиления гидрофобных взаимодействий, но и за счет взаимодействий через водородные связи. В концентрированных растворах МЦ в ДМСО по мере снижения температуры вязкость возрастает, как и в водных растворах. При температуре ниже температуры начала гелеобразования можно выявить более резкое возрастание вязкости. В случае смесей МЦ–ПВФА в ДМСО эффект гелеобразования выражен в меньшей степени (рис. 9, кривая 5). Значения T_g для 2%-ных растворов МЦ в ДМСО и смеси МЦ–ПВФА состава 50 : 50 оказались равными 40 и 50°C соответственно. В смесях с содержанием ПВФА > 50% значения T_g определить по изменению вязкости не удалось.

Таким образом, в результате исследования реологических свойств растворов МЦ, ПВФА и их смесей в воде и ДМСО установлены отличия в поведении макромолекул МЦ и ПВФА в воде и апротонном растворителе при разной температуре. В разбавленных растворах смесей полимеров в воде и ДМСО вязкость ниже аддитивных величин. Закономерности изменения вязкости умеренно концентрированных растворов МЦ и ПВФА в воде и ДМСО различны. В умеренно концентрированных растворах МЦ в воде при нагревании и в ДМСО при охлаждении происходит формирование физических термообратимых гелей. Для растворов ПВФА в изученных растворителях гелеобразования не наблюдается. Определение температуры фазового разделения в растворах МЦ в ДМСО по изменению оптической плотности растворов не представляется возможным вследствие близких значений коэффициентов преломления полимера и растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочек А.М. // Хим. волокна. 2008. № 3. С. 18.
2. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988.
3. Кириш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М.: Наука, 1998.
4. Панарин Е.Ф., Копейкин В.В. // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. № 12. С. 2340.
5. Бочек А.М., Петропавловский Г.А., Каллистов О.В. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 8. С. 1363.
6. Kondo T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 4. P. 17.
7. Бочек А.М., Забывалова Н.М., Лаврентьев В.К., Лебедева М.Ф., Суханова Т.Е., Петропавловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 8. С. 1322.

8. Бочек А.М. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. С-Пб.: ИВС РАН, 2002.
9. Нудьга Л.А., Петрова В.А., Сергеева С.Н., Бочек А.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 928.
10. Бочек А.М., Шевчук И.Л., Калюжная Л.М. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 12. С. 2031.
11. Куценко Л.И., Сантурян Ю.Г., Каретникова Е.Б., Гофман И.В., Бочек А.М., Панарин Е.Ф. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 5. С. 792.
12. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Ebel C., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1732.
13. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977.
14. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
15. Kato T., Yokoyama M., Takabashi A. // Colloid Polym. Sci. 1978. V. 256. № 1. P. 15.
16. Bochek A.M., Petropavlovsky G.A. // Cell. Chem. Tech. 1995. V. 29. № 5. P. 567.