

SUMMARY. Permolecular structure of polyvinylchloride—polyurethane elastomers blends are investigated. Influence of a chemical structure polyurethane elastomers synthesized based on crystallisable polyester in PVC ore plasticized PVC blends on formation of a nanostructure and physical-mechanical properties of composites are studied. New nanostructurized thermoplastic elastomers with heightened strength characteristics are created.

1. Штаркман Б.П. Получение и свойства поливинилхлорида. -М.: НИИТХИМ, 1978.
2. Тиниус Р. Пластификаторы. -М.: Химия, 1964.
3. Омельченко С.И., Кадурина Т.И. Модифицированные полиуретаны. -Киев: Наук.думка,1983.
4. Huang Chenydi, Chen Jiong // Polym.-Plast. Technol. and Eng. -1994. -33, № 5. -P. 615—625.
5. Kim Yiyeon, Won-Yei Cho, Chang-Sik Ha // J. Appl. Polym. Sci. -1999. -71, № 3. -P. 415—422.
6. Chang-Sik Ha, Yiyeon Kim, Won-Ki Lee et al. // Polymer. -1998. -39, № 20. -P. 4765—4772.
7. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. -Алма-Ата: Наука, 1977.
8. Мальшева Т.Л. // Композиционные полимерные материалы. -1998. -20, № 1. -С. 32—37.
9. Xiao F., Shen D., Zhang X. // Polymer. -1987. -28, № 13. -P. 2335—2345.
10. Мальшева Т.Л., Матюшов В.Ф., Синельников С.И. // Композиц. полимер. материалы. -1995. -№ 57. -С. 18—24.
11. Мальшева Т.Л., Головань С.В. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 63—68.
12. Мальшева Т.Л., Головань С.В., Климчик Д.О. // 29 междунар. конф. "Композиционные материалы в промышленности", 1–5 июня, Ялта, 2009. -С. 274—277.
13. Лунатов Ю.С., Шилов В.В., Близнюк В.Н. // Высокомолекуляр.соединения. Сер. А. -1986. -28, № 8. -С. 1712—1718.
14. Тагер А.А. // Композиц. полимер. материалы. -1987. -Вып. 33. -С. 3—9.
15. Garcia D. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. -1986. -27, № 1. -P. 259—260.
16. Gifford K.R. // Plast.and Rubber: Mater and App1.-1980. -5, № 4. -P. 161—164.
17. Пат. России 2049096, МКИ5 С 08G 18/08, 18/82, С 08J 3/03, C08L 75/02. -Опубл. 27.03.95.
18. Ziska J.J., Barlow J.W., Paul D.R. // Polymer. -1981. -22, № 7. -P. 918—923.
19. Chacatran P.H., Kiseleva R.S., Zelenev J.V. // Acta polym. -1986. -№ 8. -P. 483—486.
20. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. -М.: Химия, 1976.
21. Ватулев В.Н., Лантий С.В., Керча Ю.Ю. // Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1987.
22. Киселева Р.С., Миндияров Х.Г., Ионкин В.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1972. -14, № 9. -С. 2078—2083.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 18.02.2010

УДК 678.746.744-13

В.Є. Левицький, А.В. Ганчо, В.С. Моравський, О.В. Суберляк

ВПЛИВ ПРИРОДИ РОЗЧИННИКА НА СТРУКТУРНІ ПАРАМЕТРИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛІВІНІЛПРОЛІДОНУ

Проведено віскозиметричні дослідження водних і спиртових розчинів полівінілпролідону з метою встановлення впливу природи розчинника, температури та молекулярної маси полімеру на конформаційні перетворення макромолекул. Встановлено структурні параметри макромолекул та їх залежність від температури, природи розчинника та молекулярної маси полівінілпролідону.

ВСТУП. На даний час розчини високомолекулярних сполук знаходять широке використання для створення сучасних матеріалів з унікальними властивостями, розроблення і вдосконалення прогресивних технологій та методів у різноманітних галузях тощо. Поширеним методом керованого

регулювання властивостей полімерних матеріалів є їх модифікація внаслідок сорбції різноманітних речовин, у тому числі і високомолекулярних, з розчину на полімерній поверхні [1—3]. Насамперед, велику увагу приділяють сорбції високомолекулярних речовин, що містять функціонально-активні

© В.Є. Левицький, А.В. Ганчо, В.С. Моравський, О.В. Суберляк, 2011

групи, яскравим представником яких є полівінілпіролідон (ПВП). При цьому виникає ряд технологічних та фізико-хімічних питань, пов'язаних з впливом деяких чинників на процес сорбції [4, 5]. Насамперед, слід відзначити суттєвий вплив температури процесу, природи розчинника та поверхневих характеристик сорбенту на конформаційні зміни, що відбуваються в макромолекулах ПВП як в розчині, так і в приповерхневій області сорбенту під час модифікації. Поряд з цим під час дослідження процесу сорбції полімерних молекул з розчинів слід звернути увагу на конформаційні зміни макромолекул залежно від температури, їх концентрації в розчині, ступеня взаємопроникнення та агрегації клубків [6–9]. При цьому широкого використання набули водні і спиртові розчини ПВП та його розчини в натрієвому рідкому склі [7, 8, 10].

Метою роботи було встановлення впливу природи розчинника, молекулярної маси полімеру, температури на структурні параметри макромолекул ПВП у водних та спиртових розчинах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для встановлення впливу природи розчинника і температури на структурні параметри макромолекул ПВП і міжмолекулярні взаємодії між компонентами проведені віскозиметричні дослідження водних та спиртових розчинів ПВП, а також розчинів полімеру в натрієвому рідкому склі.

Для характеристики взаємодії макромолекул з розчинником використовували константу Хаггінса (K_x). Термодинамічні властивості розчинника регулювали створенням бінарних систем: у випадку водних — додаванням бутанолу або натрієвого рідкого скла (НРС), а у випадку спиртових — толуолу. Отримані результати подані в табл. 1, з якої видно, що значення константи Хаггінса істотно залежать від природи розчинника, температури і молекулярної маси ПВП. Також слід зазначити, що толуол приводить до значного покращення термодинамічних характеристик спиртових розчинників у широкому діапазоні температур, оскільки, як при 25, так і при 70 °С спостерігається істотне зменшення величини K_x порівняно з чистим бутанолом. Поряд з цим при підвищенні температури у випадку суміші бутанол—толуол для ПВП з меншою молекулярною масою значно покращуються термодинамічні характеристики розчинника, а для ПВП з більшою молекулярною масою вплив температури на ці харак-

Т а б л и ц я 1

Залежність константи Хаггінса від природи розчинника і молекулярної маси ПВП

Середовище	$M_{\text{ПВП}} = 2.8 \cdot 10^4$		$M_{\text{ПВП}} = 3.6 \cdot 10^5$	
	298 К	343 К	298 К	343 К
Вода	-3.37	-3.90	0.60	0.70
Бутанол	-0.77	-0.50	0.68	0.45
Вода (91 %)/бутанол (9 %)	-2.10	-1.50	0.16	1.71
Вода (74 %)/НРС* (26 %)	1.52	—	0.03	—
Бутанол (95 %)/толуол (5 %)	-0.94	-2.22	0.27	0.34
Бутанол (90 %)/толуол (10 %)	-1.39	-2.18	0.17	0.17

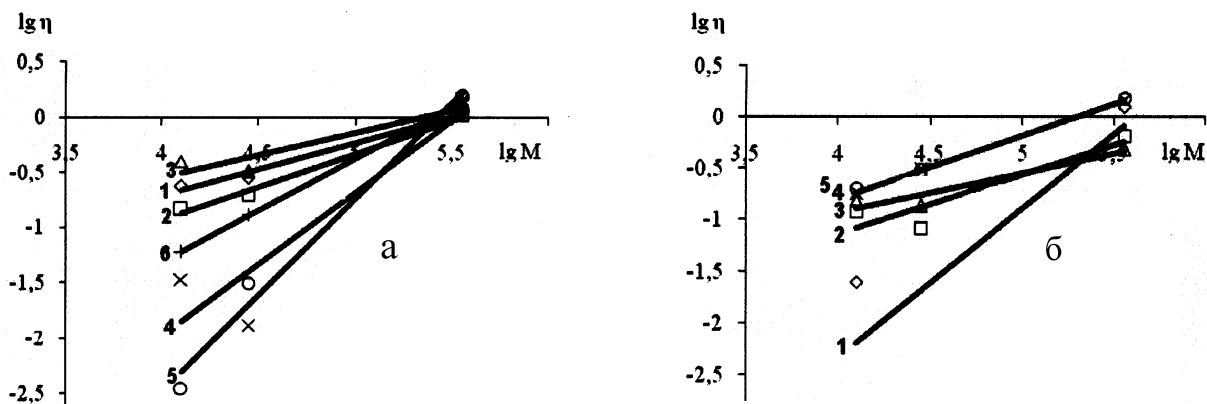
* Концентрація 1 моль/л; модуль рідкого скла 3.25.

теристики відсутній.

Дещо інші закономірності спостерігаються для сумішей вода—бутанол. Особливо це проявляється при підвищенні температури для ПВП з молекулярною масою $3.6 \cdot 10^5$. Як бачимо, при низькій температурі розчинник вода—бутанол має кращі термодинамічні показники, ніж компоненти суміші, а при підвищенні температури спостерігається їх істотне погіршення. Це, очевидно, обумовлено характером міжмолекулярних взаємодій у системі вода—бутанол—ПВП внаслідок перерозподілу водневих зв'язків між макромолекулами ПВП і компонентами розчинника при підвищенні температури. Різде погіршення термодинамічних властивостей системи вода—бутанол при 343 К можна пояснити підвищенням рухливості компонентів системи, що призводить до руйнування водневих зв'язків між полярними молекулами води і бутанолу. Водночас із збільшенням молекулярної маси ПВП закономірно погіршується термодинамічна якість майже всіх досліджуваних розчинників, за винятком натрієвого рідкого скла, в широкому інтервалі температур.

Характер взаємодій у системі макромолекула ПВП—розчинник залежно від температури і природи розчинника впливає на конформацію і гнучкість макромолекул ПВП у розчині, а, отже, і на процес сорбції ПВП у вказаних розчинах на твердій поверхні [1].

Оскільки конформацію і гнучкість макромолекул ПВП у розчині можна охарактеризувати за допомогою коефіцієнтів K та α з рівняння Марка—Куна—Хаувінка, були побудовані залежності ха-



Логарифмічна залежність характеристичної в'язкості від молекулярної маси ПВП, температури (*a* — 293 К, *б* — 343 К) і природи розчинника: 1 — бутанол; 2 — вода; 3 — вода (91 %)/бутанол (9 %); 4 — бутанол (95 %) толуол (5 %); 5 — бутанол (90 %)/толуол (10 %), 6 — вода (74 %)/НТР (26 %).

рактеристичної в'язкості розчинів від молекулярної маси ПВП (рисунок). Як бачимо, температура та природа розчинника суттєво впливають на характер залежностей, а, отже, і на конформацію макромолекул.

На підставі цих залежностей були визначені коефіцієнти K та α , значення яких, залежно від природи розчинника і температури, наведені в табл. 2.

Т а б л и ц я 2

Залежність коефіцієнтів K та α від природи розчинника і температури

Середовище	293 К		343 К	
	α	K	α	K
Вода	0.60	$4.6 \cdot 10^{-4}$	0.58	$3.5 \cdot 10^{-4}$
Бутанол	0.48	$2.4 \cdot 10^{-3}$	0.76	$6.1 \cdot 10^{-5}$
Вода (91 %)/бутанол (9 %)	0.41	$6.9 \cdot 10^{-3}$	0.38	$3.5 \cdot 10^{-3}$
Вода (74 %)/НПС (26 %)	0.95	$7.96 \cdot 10^{-6}$	—	—
Бутанол (95 %)/толуол (5 %)	0.65	$4.1 \cdot 10^{-4}$	0.62	$5.6 \cdot 10^{-4}$
Бутанол (90 %)/толуол (10 %)	0.73	$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.61	$5.9 \cdot 10^{-4}$

Коефіцієнт α для ПВП у воді має значення, характерне для гнучких макромолекул у хороших розчинниках [11], і не змінюється з підвищенням температури. Очевидно, молекули води гідратовані навколо карбаматних груп ПВП настільки сильно [12], що підвищення температури не впливає на характер взаємодій між молекулами (це підтверджується і значеннями K_x (табл. 1), які майже не змінюються в широкому інтервалі температур).

У випадку бутанолу, на відміну від води, значення α істотно збільшуються з підвищенням температури, досягаючи значень, характерних для жорстких макромолекул, тобто клубків, які „протікають”. На нашу думку, це пов'язано зі зміною характеру міжмолекулярних взаємодій під дією температури. Разом з цим слід зазначити, що толуол по-різному впливає на міжмолекулярні взаємодії, а, отже, і на конформацію макромолекул ПВП у суміші бутанол—толуол залежно від температури. При низьких температурах макромолекули ПВП „розгортаються”, оскільки взаємодії полімер—розчинник під впливом толуолу підсилюються (табл. 2), а при високих температурах макромолекули „згортаються”, оскільки ці взаємодії послаблюються. Очевидно, що такі процеси відбуваються і при використанні в якості розчинника натрієвого рідкого скла.

На підставі проведених досліджень встановлено, що бутанол при 296 К є Θ -розчинником для ПВП. Це дало можливість розрахувати незбурені розміри макромолекул ПВП і їх структурні параметри.

Вплив температури і молекулярної маси ПВП на структурні параметри макромолекул ПВП у бутанолі можна простежити з результатів досліджень, наведених у табл. 3. Як бачимо, при підвищенні температури коефіцієнт набрякання α_H і середня статистична відстань між кінцями макромолекули $(h^2)^{1/2}$ для ПВП з нижчою молекулярною масою зменшуються, що є наслідком погіршення якості розчинника для макромолекул ПВП, про

Т а б л и ц я 3

Структурні параметри макромолекул ПВП у бутанолі

T, K	$M_{\text{ПВП}} \cdot 10^4$	α_H	$\Phi \cdot 10^{-21}$	$(h^2)^{1/2} \cdot 10^8$	$b \cdot 10^9$	n_s
203	1.2	1.012	2.072	1.13	8.95	35.8
296		0.93	2.22	1.008	7.13	28.5
333		0.64	3.55	0.59	2.47	9.88
343		0.55	4.75	0.46	1.48	5.9
363		0.37	1.17	0.23	0.38	1.5
293	2.8	1.007	2.09	1.56	7.66	30.6
296		0.92	2.25	1.39	6.11	24.4
333		0.89	2.32	1.33	5.59	22.3
343		0.87	2.38	1.28	5.21	20.8
363		0.82	2.54	1.18	4.41	17.6
293	36	1.005	2.093	5.78	8.21	32.8
296		0.98	2.14	5.58	7.63	30.5
333		0.93	2.23	5.23	6.70	26.8
343		1.04	2.04	6.06	9.01	36
363		1.05	2.03	6.10	9.14	36.5

це також свідчить і збільшення константи Хаггіна (табл. 1). При цьому, очевидно, зростає гнучкість макромолекул, на що вказують скорочення довжини статистичного термодинамічного сегменту b та кількості мономерних ланок у сегменті n_s .

Збільшення гнучкості макромолекул ПВП, очевидно, викликане зростанням рухливості молекул розчинника з підвищенням температури, руйнуванням утворених зв'язків між макромолекулою полімеру та молекулою розчинника і може приводити до того, що молекули розчинника "покидають" об'єм, який займає макромолекулярний клубок, і, як наслідок цього, відбувається стиснення такого клубка. У випадку високомолекулярного ПВП велика довжина макроланцюга дозволяє утворити менш щільний макромолекулярний клубок, для якого вплив якості розчинника на коефіцієнт набрякання і середню ста-

тистичну відстань між кінцями макромолекули стає помітним лише при температурах вище 343 К. При цих температурах покращується термодинамічна якість розчинника відносно макромолекул ПВП, збільшується довжина статистичного термодинамічного сегменту і кількість мономерних ланок у ньому.

Поряд з впливом температури на структурні параметри макромолекул ПВП достатньо суттєвим є вплив і природи розчинника. Структурні параметри макромолекул ПВП залежно від природи розчинника при 296 К наведені в табл. 4.

Як бачимо, при додаванні до бутанолу води і толуолу спостерігаються зміни в структурних параметрах макромолекул ПВП. Очевидно, ці зміни відбуваються внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій між молекулами розчинника і макромолекулами ПВП. Слід зазначити, що подібного роду зміни яскравіше проявляються при додаванні толуолу до бутанолу для ПВП з більшою молекулярною масою. При цьому довжина статистичного термодинамічного сегменту збільшується більш ніж в 1.5 рази. На нашу думку, це пов'язано з сильнішими взаємодіями між молекулами толу-

Т а б л и ц я 4

Структурні параметри макромолекул ПВП у розчинниках

Середовище	$M_{\text{ПВП}} \cdot 10^4$	α_H	$\Phi \cdot 10^{-21}$	$(h^2)^{1/2} \cdot 10^8$	$b \cdot 10^9$	n_s
Бутанол	1.2	1	2.11	1.10	8.54	34.2
	2.8	1	2.10	1.54	7.53	30.1
	36	1	2.11	5.75	8.11	32.4
Вода	1.2	0.86	2.41	0.90	5.73	22.9
	2.8	0.87	2.36	1.29	5.31	21.2
	36	0.97	2.15	5.55	7.55	30.2
Вода (91 %)/бутанол (9 %)	1.2	1.07	2.01	1.19	10.04	40.2
	2.8	1.04	2.04	1.63	8.36	33.4
	36	1.05	2.03	6.09	9.10	36.4
Бутанол (95 %)/толуол (5 %)	1.2	0.99	2.10	1.10	8.51	34.0
	2.8	0.98	2.12	1.52	7.27	20.1
	36	1.15	1.92	6.79	11.34	45.4
Бутанол (90 %)/толуол (10 %)	1.2	0.88	2.34	0.94	6.19	24.8
	2.8	1.03	2.05	1.61	8.18	32.7
	36	1.16	1.92	6.87	11.57	46.3
Вода (74 %)/НПС (26 %)	1.2	0.64	3.54	0.59	2.48	9.9
	2.8	0.78	2.69	1.11	3.84	15.4
	36	1.09	1.985	6.37	9.95	39.8

олу і гідрофобним макроланцюгом ПВП, які приводять до його “розгортання”. Це підтверджується як значеннями константи Хаггінса (табл. 1), так і значеннями коефіцієнтів K та α (табл. 2).

Водночас вода значно менше, ніж бутанол, впливає на структурні параметри макромолекул високомолекулярного ПВП у бутанольних розчинах. У випадку ПВП з меншою молекулярною масою ($2.8 \cdot 10^4$) вплив води і толуолу практично однаковий. Натрієве рідке скло приводить до покращення якості розчинника відносно ПВП та зменшення гнучкості макромолекул полімеру.

Отже, структурні параметри макромолекул ПВП у водних та спиртових розчинах значною мірою визначаються міжмолекулярними взаємодіями між компонентами системи і суттєвий вплив на них мають природа розчинника, температура і молекулярна маса ПВП.

РЕЗЮМЕ. Определены такие структурные параметры ПВП в растворе, как коэффициент набухания, размер статистического сегмента и количество мономерных звеньев в сегменте в зависимости от температуры, молекулярной массы и природы растворителя. Установлены значения коэффициентов K и α по уравнению Марк-Куна-Хаувинка и константы Хаггинса для ПВП в водных и спиртовых растворителях, а также растворах натриевого жидкого стекла. Показано, что структурные параметры макромолекул ПВП в протондонорных растворителях можно регулировать в широких пределах, изменяя температуру и природу растворителя.

SUMMARY. The structural parameters of PVP macromolecules in solution: swelling coefficient, size of statistical segment, number of monomers units in a segment, depending on a temperature, molecular mass and nature of solvent are determined. Values of K and α of Mark-Kun-Hauvink's equation, also Huggins constant value

for PVP in water, alcoholic solvents and sodium liquid glass solutions are defined. It is set that structural parameters of PVP macromolecules in proton-donor solvents in wide ranges possible to regulate by the temperature and nature of solvent.

1. *Левицький В.Е., Моравський В.С., Суберляк О.В.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2007. -№ 3. -С. 100—103.
2. *Моравський В.С., Левицький В.Е., Тарнавський А.Б.* // Вісн. націон. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технол. речовин та їх застосування. -2007. -№ 590. -С. 360—363.
3. *Парфит Г., Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Пер. с англ. -М.: Мир, 1986.
4. *Suberlak O., Lewicki W., Morawski W. et al.* // Postępy w przetworstwie materialow polimerowych. -2006. -P. 263—267.
5. *Суберляк О.В., Левицький В.Е., Моравський В.С.* // Хімічна промисловість України. -2006. -№ 6. -С. 13—16.
6. *Melad Omar, Abu-Tiem Omar, Baraka Rajai* // Chin. J. Polym. Sci. -2005. -23, № 4. -P. 367—371.
7. *Molyneux A.* Water-Soluble Syntetic Polymers: Properties and Behavior. -Boca Raton (Florida): CRC Press, 1984.
8. *Bohdanecky M., Kovar J.* Viscosity of Polymer Solutions, Polymer Science Library 2. -Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier Scient. Publ. Comp., 1982.
9. *Danuta U.S.* Teoretyczne i praktyczne aspekty fizykochemicznych wlasciwosci poli(winylopirolidonu). -Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikoiaja Kopernika: Torun, 1993.
10. *Ганчо А.В., Левицький В.Е.* // Вісн. націон. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технол. речовин та їх застосування. -2010. -№ 667. -С. 448—451.
11. *Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б.* Введение в физикохимию растворов полимеров. -М.: Наука, 1978.
12. *Суберляк О.В., Левицький В.Е., Годій А.Б.* // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 12. -С. 114—117.