

УДК 541.64:536.7

О.В. Хорольський¹, ст. викл.,
О.С. Свечнікова², к.ф.-м.н., с.н.с.,
О.П. Руденко¹, д.ф.-м.н., проф.

O.V. Khorolskyi¹, Sen. Lecturer,
O.S. Svechnikova², PhD, Sen. Sci. Res.,
O.P. Rudenko¹, Dr. Sci., Prof.

Еволюція властивостей розчинів полівінілового спирту в диметилсульфоксиді

Evolution of properties of polyvinyl alcohol in dimethyl sulfoxide solutions

¹ Полтавський національний педагогічний
університет імені В.Г. Короленка, 36000,
Полтава, вул. Остроградського, 2, e-mail:
khorolskiy.alexey@gmail.com

¹ Poltava V.G. Korolenko National Pedagogical
University, 36000, Poltava, Ostrogradskogo St., 2,
e-mail: khorolskiy.alexey@gmail.com

² Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул.
Володимирська 64/13

² Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,

Робота присвячена обґрунтуванню припущення, що часова еволюція діелектричної проникності у розчинах низькомолекулярного полівінілового спирту в диметилсульфоксиді відповідає процесам встановлення в них рівноважного стану. Останні належать до фази гомогенного розчину ПВС у ДМСО. Досліджена діелектрична проникність розчинів ПВС у ДМСО з концентраціями 5, 10 і 15 мас.%. в частотному інтервалі (0,5 ÷ 200) кГц при температурі (290±1) К

Ключові слова: розчини полівінілового спирту, диметилсульфоксид, фазова діаграма, термодинамічна рівновага.

The paper is devoted to the substantiation of the assumption that the time evolution of dielectric permittivity of polyvinyl alcohol (PVA) in dimethyl sulfoxide (DMSO) solutions corresponds to the process of equilibrium establishing in the polymer solution. PVA in DMSO solutions are in the phase of a homogeneous solution. Dielectric permittivity of PVA in DMSO solutions with concentrations of 5, 10 and 15 wt.% in the frequency range (0,5 ÷ 200) kHz at a temperature of (290 ± 1) K were investigated.

Key words: polyvinyl alcohol solutions, dimethyl sulfoxide, phase diagram, thermodynamic equilibrium.

Статтю представив академік НАНУ, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

Вступ

особливостей зміни у часі фізичних
властивостей розчинів ПВС.

Дослідження динаміки розчинів
полівінілового спирту (ПВС) у залежності від
концентрації, температури та природи
розчинника покликане з'ясувати молекулярні
механізми контрольованої доставки лікарських
форм у тканини людини. Фізичні властивості
розчинів ПВС не є стаціонарними, а зазнають
змін у часі, що може бути обумовленим як
процесами гелеутворення та/або спінодального
розпаду, так і процесом встановлення рівноваги
у розчині. Тому метою роботи було дослідження

Результати та обговорення

Раніше у концентрованих розчинах
полівінілового спирту (Mowiol 4-98 (Kuraray),
ступінь полімеризації $\bar{P} = 600$, ступінь гідролізу
98,4±0,4 мол.%) в диметилсульфоксиді
($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, ДМСО) з концентраціями 5, 10 і
15 мас.% нами експериментально виявлено
довготривалі коливання діелектричної
проникності на частотах (0,5-200) кГц при

сталій температурі (290 ± 1) К, що свідчать про періодичні зміни структури полімерного розчину.

Було висунуто припущення, що осциляції діелектричної проникності концентрованих розчинів полівінілового спирту у диметилсульфоксиді мають флуктуаційну природу та пов'язані з процесами формування та зникнення у розчинах мікронеоднорідної структури [1]. Обґрунтуємо це припущення.

Для цього розглянемо фазову діаграму водних розчинів ПВС. Згідно робіт [2, 3], крива золь-гель переходу та спінодаль поділяють фазову діаграму водних розчинів ПВС на чотири області (рис. 1). Область I відповідає гомогенному розчину. В області II відбувається розділення фаз шляхом спінодального розпаду (spinodal decomposition), але розчин не зазнає гелеутворення. В області III гелеутворення супроводжується фазовим переходом рідина-рідина (liquid-liquid phase separation) за механізмом спінодального розпаду. Область IV притаманне гелеутворення без фазового переходу рідина-рідина.

Під спінодальним розпадом розуміють механізм фазового переходу від гомогенної фази до фаз із розділенням компонентів, який відбувається в усьому об'ємі рідинної системи. Спінодальний розпад визначається дифузійними процесами і відбувається в області фазової діаграми за спінодаллю, де флуктуація системи призводить до фазового переходу.

Як правило, на початкових етапах спінодального розпаду виникають дрібнодисперсні структури, які з часом еволюціонують до масштабніших неоднорідностей – зародків нової фази. Важливою особливістю спінодального розпаду є виникнення складних дисипативних утворень, у тому числі – періодичних, які не притаманні стану термодинамічної рівноваги [4].

Наявність області II на рис. 1 передбачає, що фазовий перехід рідина-рідина за механізмом спінодального розпаду не завжди викликає гелеутворення. Існування області IV означає, що спінодальний розпад не є необхідною умовою для гелеутворення. Проте існує область, в якій гелеутворення супроводжує спінодальний розпад. Навіть у цьому випадку необхідно більше інформації, щоб стверджувати, що основою гелеутворення є

еволюція тримірної структури фази, багатої на полімер.

Як відомо, за нормальних умов ПВС виявляється малорозчинним у більшості розчинників, тому для розчинення потрібне нагрівання та постійне перемішування. Після охолодження до кімнатної температури розчини можуть опинитися у метастабільному стані – спостерігається тенденція до розпаду на фази. Розчин знаходиться на межі рівноваги, а внаслідок широкого молекулярно-масового розподілу ($\overline{M}_w / \overline{M}_n \approx 2$ [5]), якому завдячує метод виготовлення ПВС, відносно низькомолекулярні фракції можуть опинитися за межами термодинамічної сумісності.

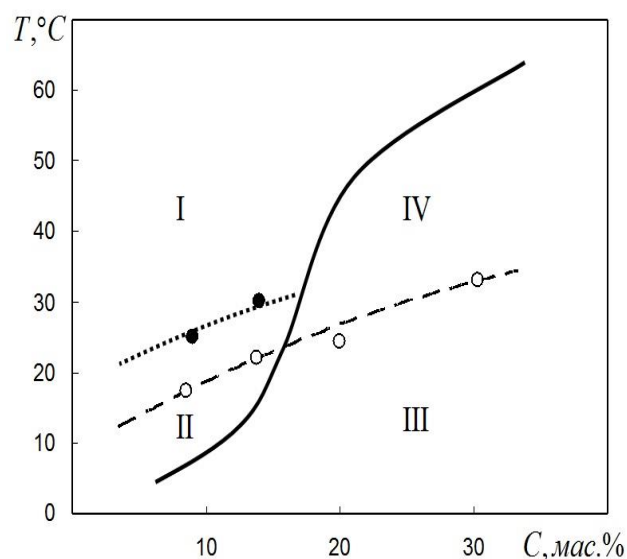


Рис. 1. Фазова діаграма водних розчинів полівінілового спирту (повністю омилений, середній ступінь полімеризації $\bar{p} = 500$).

Суцільна лінія – крива золь-гель переходу, пунктирна лінія – бінодаль, штрихована лінія – спінодаль [2].

У роботі [6] розглянутий вплив води на процес гелеутворення у водно-диметилсульфоксидних розчинах ПВС (ступінь полімеризації $\bar{p} = 2000 \pm 50$, ступінь гідролізу $\geq 99\%$). Зроблені висновки, що вода підсилює здатність розчинів ПВС до гелеутворення та робить рідинну систему полідисперсною під час гелеутворення.

За допомогою методу Вінтера показано [6], що додавання 20% води до розчину ПВС у ДМСО сприяє різкому зростанню температури гелеутворення (T_g) розчину ПВС: так, для системи ПВС-ДМСО отримано $T_g = 6,0^\circ\text{C}$ (279 K), а для системи ПВС-0,8 ДМСО-0,2 вода – $T_g = 17,1^\circ\text{C}$ (290,1 K).

Отримані у цій роботі значення температур гелеутворення добре узгоджуються з фазовою діаграмою для водних розчинів ПВС з роботи [2]. Ми вважаємо, що фазова діаграма для розчинів ПВС у ДМСО є подібною до фазової діаграми водних розчинів ПВС. Більш низька температура гелеутворення для системи ПВС-ДМСО може свідчити, що спінодаль на фазовій діаграмі розчинів ПВС у ДМСО має розміщуватися нижче спінодалі на рис. 1, і при температурі довготривалого діелектричного експерименту $T = (290 \pm 1)$ K розчин ПВС у ДМСО знаходився в області гомогенного розчину.

На користь міркувань про гомогенність розчину ПВС у ДМСО (у сенсі області I на фазовій діаграмі) також свідчать і відсутність помутніння розчинів за час дослідження (близько 3 років), і відсутність візуально помітної зміни їх в'язкості. Очікуваними були однонаправлені процеси зміни з часом діелектричної проникності концентрованих розчинів ПВС у ДМСО.

Зростання діелектричної проникності концентрованого розчину полімеру з часом відповідало б диспергуванню макромолекул у розчиннику, коли макромолекули оточені зв'язаними молекулами ДМСО. Зменшення діелектричної проникності концентрованого розчину полімеру з часом свідчило б про зростання кількості міжмолекулярних зачеплень, що відповідало б процесові формування гелю або іншим часовим змінам полімерного розчину («старіння», фотохімічні процеси тощо).

Що ж є причиною коливань діелектричної проникності з часом, якщо розчини ПВС у ДМСО – гомогенні?

На нашу думку, причиною цього є процес встановлення рівноваги у локально-неоднорідному розчині, який є візуально прозорим. Часи релаксації можуть сягати $(10^{-5} \div 10^{-2})$ с [7]. Під час розчинення макромолекули ПВС повільно дифундують в розчинник –

спостерігається тенденція до переходу до гомогенного однофазного розчину. Але ентропія такої однофазної системи є відносно низькою, тому система буде намагатися перейти до шаруватої структури з різною концентрацією розчиненого компонента.

Із подібною ситуацією ми стикаємось у водних розчинах низькомолекулярних спиртів, зокрема метанолового ряду [7], проте для них є характерним формування сферичних зародків. За рахунок флуктуацій відбувається постійний перехід до гомогенного розчину та його подальше розшарування.

Згідно уявлень, сформульованих у роботах [1, 7], встановлення рівноваги у розчині супроводжується виникненням в ньому мікронеоднорідної структури, яка реалізується у вигляді компактних областей (шарів або краплин) з різною концентрацією ПВС. Причому шарувата структура розчину відповідає максимуму ентропії рідинної системи. Внаслідок флуктуацій спостерігається постійний перехід одних шарів у другі і навпаки. Це означає, що характер релаксації не залежить від конкретної молекулярної структури розчинника і розчиненої речовини. У роботі [1] показано, що характер встановлення рівноваги у розчині ПВС-ДМСО багато у чому є подібним до того, що має місце у водних розчинах спиртів метанолового ряду і гліцерині.

Висновки

Таким чином, концентровані розчини ПВС у ДМСО знаходяться у фазі гомогенного розчину та схильні до утворення нерівноважних шаруватих систем. Ми вважаємо, що довготривалі осциляції діелектричної проникності розчинів полівінілового спирту у диметилсульфоксиді, скоріш за все, не пов'язані ні з гелеутворенням, ні зі спінодальним розпадом, а відбуваються внаслідок процесу встановлення рівноважного стану в розчині полівінілового спирту.

Список використаних джерел

1. Khorolskyi O.V. Peculiarities of Changes in Time of Electrical Properties of Polyvinyl Alcohol in Dimethyl Sulfoxide Solutions / O.V. Khorolskyi, O.P. Rudenko, O.M. Zaymack // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2017. – Vol. 62, № 3. – P. 240-248.
2. Komatsu M. Light-Scattering Studies on the Sol-Gel Transition in Aqueous Solutions of Poly(vinyl alcohol) / Motoko Komatsu, Takashi Inoue, and Keizo Miyasaka // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. – 1986. – Vol. 24, Iss. 2. – P. 303-311.
3. Auriemma F. Time-Resolving Analysis of Cryotropic Gelation of Water/Poly(vinyl alcohol) Solutions via Small-Angle Neutron Scattering / Finizia Auriemma, Claudio De Rosa, Rosa Ricciardi, Fabrizio Lo Celso, Roberto Triolo, and Vitaly Pipich // *J. Phys. Chem. B*. – 2008. – Vol. 112. – P. 816-823.
4. Скрипов В.П. Спинодальный распад (фазовый переход с участием неустойчивых состояний) / В.П. Скрипов, А.В. Скрипов // *УФН* – 1979. – Т. 128. – С. 193-231.
5. Matsumoto M. Viscosity–Molecular Weight Relationship for Polyvinyl Acetate / M. Matsumoto and Y. Ōtanagi // *J. Polym. Sci. Part A*. – 1960. – Vol. 46, Iss. 148. – P. 441-454.
6. Jia E. Influence of Water on Polyvinyl Alcohol Sol-Gel Transition and Gel Spinning / E. Jia, C. Wang, L. Su, P. Liu, J. Xu // *J. Polym. Res.* – 2015. – Vol. 22. – P. 69 (7).
7. Булавин Л.А. Релаксационные и равновесные свойства разбавленных водных растворов спиртов / Л.А. Булавин, В.Я. Гоцульский, Н.П. Маломуж, В.Е. Чечко // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2016. – Т. 4. – С. 851-876.

References

1. KHOROLSKYI, O.V., RUDENKO, O.P. & ZAYMACK, O.M. (2017). Peculiarities of Changes in Time of Electrical Properties of Polyvinyl Alcohol in Dimethyl Sulfoxide Solutions. *Ukrainian Journal of Physics*. 62, № 3. p. 240-248.
2. KOMATSU, M., INOUE, T. & MIYASAKA, K. (1986). Light-Scattering Studies on the Sol-Gel Transition in Aqueous Solutions of Poly(vinyl alcohol). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 24, Iss. 2. p. 303-311.
3. AURIEMMA F., DE ROSA, C., RICCIARDI, R., LO CELSO, F., TRIOLO, R. & VITALY PIPICH (2008). Time-Resolving Analysis of Cryotropic Gelation of Water/Poly(vinyl alcohol) Solutions via Small-Angle Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. B*. 112. p. 816-823.
4. SKRIPOV, V.P. & SKRIPOV, A.V. (1979). Spinodal decay (phase transition involving unstable states) *UFN*. 128. p. 193-231.
5. MATSUMOTO, M. & ŌTANAGI, Y. (1960) Viscosity–Molecular Weight Relationship for Polyvinyl Acetate *J. Polym. Sci. Part A*. 46, Iss. 148. p. 441-454.
6. JIA, E., WANG, C., SU, L., LIU, P. & XU, J. (2015). Influence of Water on Polyvinyl Alcohol Sol-Gel Transition and Gel Spinning. *J. Polym. Res.* 22. p 69 (7).
7. BULAVIN, L.A., GOTSULSKY, V.YA. MALOMUZH, N.P. & CHECHKO, V.E. (2016). Relaxation and equilibrium properties of dilute aqueous solutions of alcohols. *Proceedings of the Academy of Sciences. A series of chemical*. 4. p. 851-876.

Надійшла до редколегії 23.11.17