

О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ, О.П. РУДЕНКО

Полтавський національний педагогічний університет ім. В.Г. Короленка
(Вул. Острозградського, 2, Полтава 36003)

ДОСЛІДЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ РЕЖИМІВ РОЗЧИНІВ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ВІСКОЗИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

УДК 539.551, 539.193

Проведено експериментальні дослідження концентраційних і температурних залежностей кінематичної в'язкості та густини розбавлених і напіврозбавлених розчинів полівінілових спиртів зі ступенями гідролізу $85,2 \pm 1,0$ мол.% і $98,4 \pm 0,4$ мол.% у диметилсульфоксиді та воді. Розраховані критичні концентрації переходу від розбавленого розчину до більш концентрованих режимів. Розрахунки показують, що для розчинів полівінілового спирту в диметилсульфоксиді критичні концентрації кросоверу нижчі, ніж для водних розчинів полівінілового спирту. Отримані температурні залежності ефективних гідродинамічних радіусів макромолекул у розбавлених розчинах полівінілового спирту вказують на те, що зі збільшенням температури ефективні гідродинамічні радіуси макромолекул зменшуються.

Ключові слова: полівініловий спирт, віскозиметрія, концентрація кросоверу, розчин.

1. Вступ

Дослідження фізичних властивостей розчинів полівінілового спирту (ПВС) перспективні завдяки їх використанню у різних галузях промисловості [1], сільському господарстві [1, 2], фармакології та медицині. Зокрема, розчини полівінілового спирту застосовуються в медицині для контрольованої доставки лікарських форм, білків [3] і детоксикації організму [4]; використовуються як гідрогелі, згущувачі та поживні середовища [5], як плівкоутворювачі для покриття таблеток і при пересадці тканин [6, 7], як пролонгатори в краплях для очей і в офтальмології [8, 9], входять до складу мембран для діалізу [10, 11]. Використання ПВС для біомедичних потреб зумовлене його здатністю до біодеградації (мікробної чи ензимної) до простіших сполук з подальшим виведенням організмом [4, 11]. З іншого боку, дослідження поведінки рідинних систем, в міжмолекулярній взаємодії яких провідну роль відіграють водневі зв'язки, є важливою проблемою фізики конденсованого стану речовини [12–14]. З ростом концентрації полівінілового спирту розчини змінюються від розбавлених до напіврозбавлених, а далі і до концентрованих розчинів (тобто спостерігаються різні концентраційні режими), при цьому структура розчинів також змі-

нюється, переходячи від ізольованих макромолекул в розчині до агрегатів і утворення просторових міжмолекулярних сіток. Тому системні дослідження фізичних властивостей, зокрема концентраційних режимів водних і неводних розчинів полівінілового спирту у широкому діапазоні концентрацій і температур, є актуальними для розв'язання технічних завдань, дослідження способів таргетної доставки лікарських форм, створення композицій із заданими характеристиками.

2. Матеріали і методи досліджень

Без додаткової очистки використано полівініловий спирт марки Mowiol 3-85 (Kuraray) зі ступенем гідролізу $85,2 \pm 1,0$ мол.%, а також марки Mowiol 4-98 (Kuraray) зі ступенем гідролізу $98,4 \pm 0,4$ мол.%. Як розчинники використано двічі дистильовану воду і диметилсульфоксид $((\text{CH}_3)_2\text{SO})$ марки "фарм", який витримували над NaOH і переганяли при низькому тиску (3–5 мм рт. ст.), збираючи середню фракцію, відповідно до [15].

Експериментально досліджені кінематична в'язкість і густина розчинів полівінілового спирту у воді та диметилсульфоксиді з концентраціями від 0,2 до 20 мас.% в інтервалі температур 293–363 К з використанням стандартних методик. Розчини готували гравіметрично. Кінематична в'язкість ν досліджувалась за допомогою капілярних віскозиме-

© О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ, О.П. РУДЕНКО, 2015

трів з капілярами різних діаметрів, причому похибка вимірювань не перевищувала 2%. Густина ρ визначалась пікнометричним методом з похибкою 0,05%.

3. Результати експерименту та їх модельне представлення

Полівініловий спирт відноситься до гнучколанцюгових полімерів аліфатичного ряду і містить у макромолекулярному ланцюзі гідроксильні групи, які відповідальні за внутрішньо- і міжмолекулярні взаємодії, що здійснюються за рахунок водневих зв'язків. З ростом концентрації полімеру в розчині зменшується середня відстань між макромолекулами, ускладнюється сегментарний рух, що призводить до виникнення агрегатів і просторових молекулярних сіток. Крім того, спостерігається зростання в'язкості концентрованих водних розчинів полівінілового спирту у часі – відбувається незворотний процес гелеутворення [16, 17], який у водних розчинах полівінілового спирту аналогічний процесові кристалізації [18–20]. Тому експериментальні дослідження проводилися відразу після розчинення полімеру з подальшим охолодженням до температур вимірювань [21].

У результаті проведених експериментів отримані температурні та концентраційні залежності густини $\rho = \rho(T, C)$ і кінематичної в'язкості $\nu = \nu(T, C)$ розчинів полівінілового спирту у воді або диметилсульфоксиді. Зсувну в'язкість розраховували за відомою формулою:

$$\eta = \rho\nu. \quad (1)$$

Отримані експериментальні дані свідчать про те, що в дослідженому температурному інтервалі температурні залежності густини розчинів полівінілового спирту в диметилсульфоксиді мають лінійний характер на відміну від аналогічних залежностей водних розчинів полівінілового спирту, температурні залежності густин яких зі зменшенням концентрації все більш подібні температурній залежності густини води (рис. 1). Необхідно зауважити, що збільшення концентрації полівінілового спирту у воді приводить до того, що радіус кривизни температурних залежностей густини водних розчинів полівінілового спирту збільшується. Густина усіх розчинів лінійно зростають з ростом концентрації полівінілового спирту у всьому

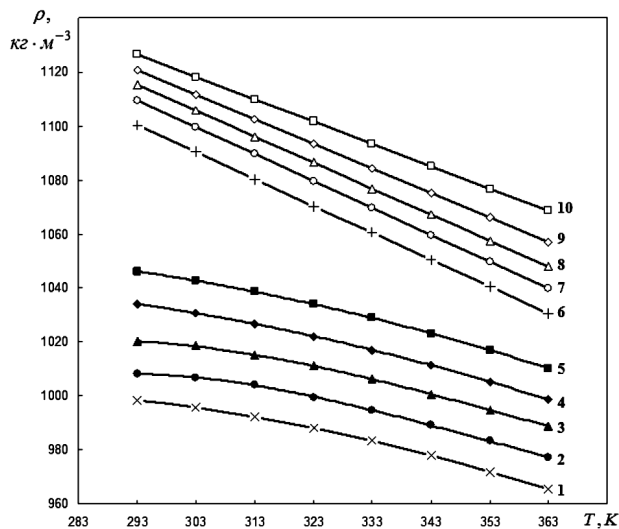


Рис. 1. Температурні залежності густини розчинів полівінілового спирту зі ступенем гідролізу $85,2 \pm 1,0$ мол.% у воді (нижня серія кривих) та диметилсульфоксиді (верхня серія кривих) для масових часток розчиненої речовини: 1 і 6 – 0%; 2 і 7 – 5%; 3 і 8 – 10%; 4 і 9 – 15%; 5 і 10 – 20%

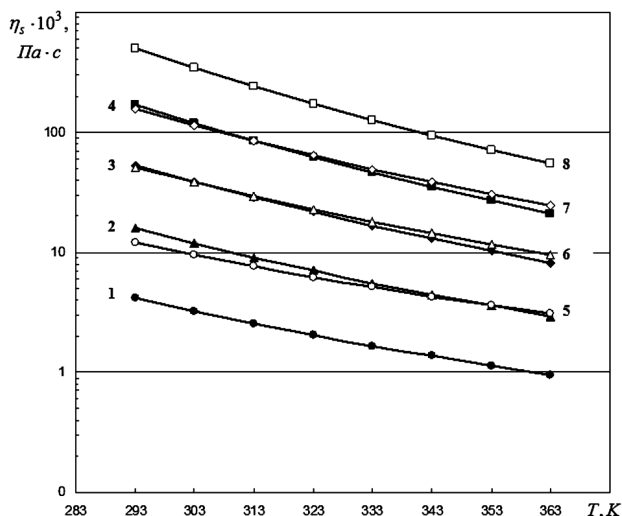


Рис. 2. Температурні залежності зсувної в'язкості розчинів полівінілового спирту зі ступенем гідролізу $85,2 \pm 1,0$ мол.% у воді для концентрацій 5% (1), 10% (2), 15% (3), 20% (4), а також у диметилсульфоксиді для концентрацій 5% (5), 10% (6), 15% (7), 20% (8)

температурному інтервалі в межах похибок експерименту. На рис. 2 зображено температурні залежності зсувної в'язкості розчинів полівінілового спирту у воді та у диметилсульфоксиді. Аналіз рис. 2 показує, що зсувна в'язкість 5% роз-

чину полівінілового спирту в диметилсульфоксиді в межах похибок експерименту має таку саму величину і температурну залежність, як 10% розчин полівінілового спирту у воді. Те саме спостерігається для 10% розчину полівінілового спирту в диметилсульфоксиді та 15% розчину у воді, 15% розчину в диметилсульфоксиді та 20% розчину полівінілового спирту у воді. Аналіз залежностей зсувної в'язкості від концентрації розчинів полівінілового спирту вказує на зменшення радіуса кривизни концентраційних залежностей зсувної в'язкості розчинів полівінілового спирту в диметилсульфоксиді у порівнянні з аналогічними залежностями водних розчинів полівінілового спирту.

Для обробки експериментальних даних розчинів полівінілового спирту у воді та диметилсульфоксиді були розраховані характеристичні в'язкості, які залежать лише від природи полімеру і не залежать від його концентрації. Екстраполюючи концентраційну залежність приведеної в'язкості до нульової концентрації, отримуємо характеристичну в'язкість полімеру [22]:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \right), \quad (2)$$

Значення характеристичної в'язкості $[\eta]$, середньов'язкісної молекулярної маси \bar{M}_η , критичної концентрації кросоверу C^* і радіуса інерції полімерного клубка R_C при критичній концентрації кросоверу

Розчин	$[\eta]$, дл/г	\bar{M}_η , кг/моль	C^* , мас.%	R_C , нм
Полівініловий спирт зі ступенем гідролізу $85,2 \pm 1,0$ мол.% у воді	0,27	12,2	3,64	5,10
Полівініловий спирт зі ступенем гідролізу $85,2 \pm 1,0$ мол.% у диметилсульфоксиді	0,44	12,2	2,27	5,97
Полівініловий спирт зі ступенем гідролізу $98,4 \pm 0,4$ мол.% у воді	0,34	17,2	2,93	6,15
Полівініловий спирт зі ступенем гідролізу $98,4 \pm 0,4$ мол.% у диметилсульфоксиді	0,58	17,2	1,74	7,32

де η – в'язкість розчину полімеру, η_0 – в'язкість розчинника, C – концентрація розчину у масових частках.

За значеннями характеристичної в'язкості згідно з рівнянням Марка–Куна–Хаувінка [22] для розбавлених розчинів полівінілового спирту віскозиметричним методом у межах концентрацій 0,2–0,8 мас.% визначали середньов'язкісну молекулярну масу \bar{M}_η :

$$[\eta] = K_\eta \bar{M}_\eta^\alpha, \quad (3)$$

де K_η – константа системи полімер–розчинник, яка залежить від температури, полідисперсності, розгалуженості тощо; α – величина, пов'язана з жорсткістю ланцюгів, конформацією макромолекул і термодинамічним станом розчинника. Згідно з [22], при температурі 303 К для водних розчинів полівінілового спирту маємо $K_\eta = 6,66 \cdot 10^{-4}$ дл/г і $\alpha = 0,64$, а для розчинів полівінілового спирту в диметилсульфоксиді – $K_\eta = 0,26 \cdot 10^{-4}$ дл/г і $\alpha = 0,79$. Шукані величини подані у таблиці. Отже, використані об'єкти є низькомолекулярними полівініловими спиртами з середніми ступенями полімеризації $\bar{p} \sim 300$ для полівінілового спирту зі ступенем гідролізу $85,2 \pm 1,0$ мол.% і $\bar{p} \sim 600$ для полівінілового спирту зі ступенем гідролізу $98,4 \pm 0,4$ мол.%, що добре корелює з відомою закономірністю $\bar{M}_n < \bar{M}_\eta < \bar{M}_w$ і значеннями для використаних об'єктів, заявлених виробником (Mowiol 3-85 – $\bar{M}_w = 14000$ г/моль, Mowiol 4-98 – $\bar{M}_w = 23000$ – 27000 г/моль), а спосіб отримання полімеру визначає $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$ [23], де \bar{M}_n – середньочислова молекулярна маса і \bar{M}_w – середньомасова молекулярна маса.

У теорії розбавлених розчинів полімерів характеристична в'язкість використовується як критерій для оцінки концентраційного режиму розчину. Оскільки від розміру макромолекули у розчині залежить те, чи є він розбавленим чи помірно концентрованим, а характеристична в'язкість пропорційна об'єму макромолекули у розчині, то розчин називають розбавленим, якщо його об'єм, зайнятий макромолекулами, значно менше загального об'єму розчину. Як правило, у розбавлених розчинах гнучколанцюгових полімерів обособлені макромолекули знаходяться у згорнутих клубкоподібних конформаціях [24]. Зі зростанням концентрації полімеру структура розчину змінюється, переходячи від ізольованих макромолекул до агрегатів

і міжмолекулярної сітки зачеплень при досягненні критичної концентрації перекриття макромолекулярних клубків C^* – початку так званої області кросоверу. Для гнучколанцюгових полімерів критичну концентрацію кросоверу C^* можна визначити експериментально віскозиметричним методом [25]:

$$C^* = \frac{1}{[\eta]}. \quad (4)$$

Критичну концентрацію кросоверу можна розраховувати згідно з рівнянням [26]:

$$C^* = \frac{3M}{4\pi N_A R_C^3}, \quad (5)$$

де M – молекулярна маса полімеру, N_A – число Авогадро, R_C – радіус інерції полімерного клубка при критичній концентрації кросоверу.

Для концентрацій нижче концентрації кросоверу застосуємо модельну теорію Ейнштейна, яка дозволяє за віскозиметричними даними визначити розмір молекули розчиненої речовини і згідно з якою молекула розчиненої речовини розглядається як тверда сфера, а розчинник – як суцільне середовище [27, 28]. З певними застереженнями модельна теорія Ейнштейна дозволяє оцінити зміну розмірів макромолекули в розбавленому розчині зі зміною температури. Для зсувної в'язкості розчину було отримано формулу [27]:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \frac{4\pi R^3}{3} n \right), \quad (6)$$

де R – радіус модельної сфери або ефективний гідродинамічний радіус молекули; n – кількість молекул розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину. Приклади температурних залежностей ефективних гідродинамічних радіусів макромолекул у водних розчинах полівінілового спирту зі ступенем гідролізу $85,2 \pm 1,0$ мол.% і у розчинах полівінілового спирту зі ступенем гідролізу $98,4 \pm 0,4$ мол.% у диметилсульфоксиді наведені на рис. 3.

4. Обговорення результатів

Аналіз таблиці показує, що перехід від розбавленого до напіврозбавленого розчину полівінілового спирту у диметилсульфоксиді відбувається при нижчих концентраціях, ніж пере-

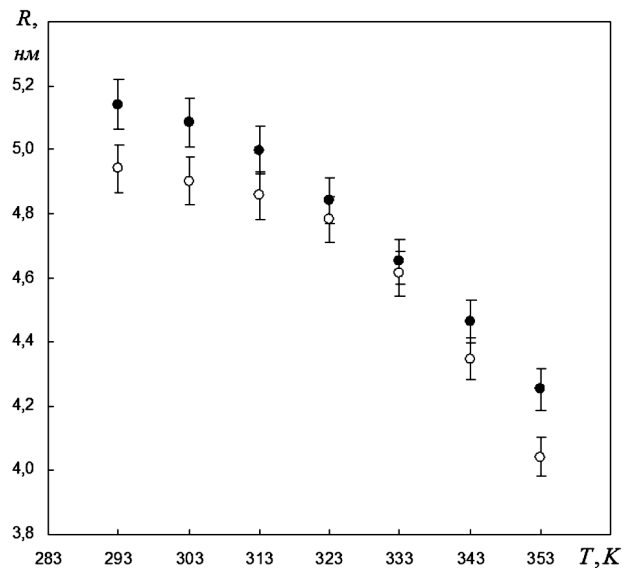


Рис. 3. Температурні залежності ефективних гідродинамічних радіусів макромолекул у водних розчинах полівінілового спирту зі ступенем гідролізу $85,2 \pm 1,0$ мол.% (—●—) і у розчинах полівінілового спирту зі ступенем гідролізу $98,4 \pm 0,4$ мол.% у диметилсульфоксиді (—○—) при концентраціях нижче критичної концентрації кросоверу C^*

хід від розбавленого до напіврозбавленого розчину полівінілового спирту у воді. На нашу думку, така поведінка зумовлена тим, що взаємодії між макромолекулами полівінілового спирту менш ймовірні, ніж взаємодії між молекулами полівінілового спирту і молекулами розчинника. Зроблені висновки підтверджуються результатами роботи [29], де проведений аналіз термодинамічних параметрів в'язкої течії концентрованих розчинів полівінілового спирту згідно з модельною теорією Ейрінга і вказано на високу якість диметилсульфоксиду як розчинника для полівінілового спирту з термодинамічної точки зору.

Порівняння концентраційних режимів розчинів полівінілового спирту зі ступенем гідролізу $98,4 \pm 0,4$ мол.% і розчинів полівінілового спирту зі ступенем гідролізу $85,2 \pm 1,0$ мол.%, який у макромолекулярному ланцюзі містить крім гідроксильних також ацетатні групи, показує, що зі зростанням ступеня гідролізу, а тим самим зі зменшенням числа ацетатних груп у полімерному ланцюзі, зменшується критична концентрація перекриття макромолекулярних клубків. Ефективні гі-

гидродинамічні радіуси макромолекул полівінілового спирту зростають у диметилсульфоксиді і зростають при збільшенні довжини ланцюга макромолекул, а також зменшуються для усіх розчинів з ростом температури.

5. Висновки

Проведено експериментальні дослідження концентраційних і температурних залежностей кінематичної в'язкості та густини розбавлених і напіврозбавлених розчинів низькомолекулярних полівінілових спиртів зі ступенями гідролізу $85,2 \pm 1,0$ мол.% і $98,4 \pm 0,4$ мол.% у диметилсульфоксиді та воді. Розраховані критичні концентрації переходу від розбавленого розчину до більш концентрованих режимів.

Розрахунки показують, що для розчинів полівінілового спирту в диметилсульфоксиді критичні концентрації кросоверу нижчі, ніж для водних розчинів полівінілового спирту. Результати вказують на те, що диметилсульфоксид є кращим розчинником у термодинамічному сенсі та формує більш молекулярно дисперсні розчини полівінілового спирту, ніж вода. Збільшення молекулярної маси та ступеня гідролізу полімеру також призводять до зниження критичних концентрацій кросоверу.

Отримані температурні залежності ефективних гідродинамічних радіусів макромолекул у розбавлених розчинах полівінілового спирту. Показано, що зі збільшенням температури ефективні гідродинамічні радіуси макромолекул зменшуються.

Сердечно вдячні академіку Леоніду Анатолійовичу Булавину за всебічну підтримку роботи.

1. С.Н. Ушаков, *Поливиниловый спирт и его производные* (Изд-во АН СССР, Москва–Ленинград, 1960).
2. F.W. Harris and L.K. Post, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **13**, 225 (1975).
3. A.K. Vajpai, S.K. Shukla, S. Bhanu, and S. Kankane, *Prog. Polym. Sci.* **33**, 1088 (2008).
4. J. Koreček and K. Ulbrich, *Prog. Polym. Sci.* **9**, 1 (1983).
5. T. V. Chirila, Ye Hong, P.D. Dalton, I.J. Constable, and M.F. Refojo, *Prog. Polym. Sci.* **23**, 475 (1998).
6. Е.Т. Жилиякова, О.О. Новиков, М.А. Халикова, Н.Н. Попов, Н.Н. Сабельникова, Л.М. Даниленко, На-

учные ведомости Белгородского государственного ун-та. Серия: Медицина. Фармация **93**, 47 (2010).

7. D.L. Deskins, Sh. Ardestani, and P.P. Young, *J. Vis. Exp.* **62**, 3885 (2012).
8. А.А. Рябцева, Шейх М.Х. Рахман, *Клиническая офтальмология* **2**, 70 (2001).
9. Siddaramaiah, T.M. Pramod Kumar, and V. Ravi, *J. Macromol. Sci. A* **44**, 229 (2007).
10. D. Paul, *Prog. Polym. Sci.* **14**, 597 (1989).
11. J.H. Braybrook and L.D. Hall, *Prog. Polym. Sci.* **15**, 715 (1990).
12. I.I. Adamenko, L.A. Bulavin, V. Ilyin, S.A. Zelinsky, and K.O. Moroz, *J. Mol. Liq.* **127**, 90 (2006).
13. L.A. Bulavin, A. I. Fisenko, and N.P. Malomuzh, *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
14. N.A. Atamas, A.M. Yaremko, L.A. Bulavin V.E. Pogorelov, S. Berski, Z. Latajka, H. Ratajczak, and A. Abkowitz-Bieńko, *J. Mol. Struct.* **605**, 187 (2002).
15. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика* (Мир, Москва, 1976).
16. Yu.B. Mel'nichenko, V.V. Klepko, V.V. Shilov, V.B. Ivani-tskij, and L.A. Bulavin, *Vysokomolek. Soedin. A* **33**, 1849 (1991).
17. Yu.B. Mel'nichenko and L.A. Bulavin, *Polymer* **32**, 3295 (1991).
18. L.A. Bulavin, N.L. Sheiko, Y.F. Zabashta, and T.Y. Nikolayenko, *Ukr. J. Phys.* **55**, 1045 (2010).
19. L.A. Bulavin, E.Yu. Aktan, and Yu.F. Zabashta, *Polymer Sci. B* **47**, 109 (2005).
20. L.A. Bulavin, E.Yu. Aktan, and Yu.F. Zabashta, *Vysokomolek. Soedin. Kratk. Soobshch.* **44**, 1536 (2002).
21. П.Г. Бабаевский, П.А. Козлов, Е.Б. Тростянская, *Высокомолекулярные соединения. Серия А* **28**, 426 (1986).
22. Б.Э. Геллер, А.А. Геллер, В.Г. Чиртулов, *Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: учебное пособие для вузов* (Химия, Москва, 1996).
23. M. Matsumoto and Y. Ōtanagi, *J. Polymer Sci.* **46**, 441 (1960).
24. M. Kawaguchi, A. Sano, and A. Takahashi, *Polymer J.* **13**, 1019 (1981).
25. C. Meng Kok and A. Rudin, *Europ. Polym. J.* **18**, 363 (1982).
26. Q. Ying and B. Chu, *Macromolecules* **20**, 362 (1987).
27. A. Einstein, *Ann. Phys.* **19**, 289 (1906).
28. Н.С. Клименко, А.В. Шевчук, С.А. Пелешанко, М.Я. Вортман, Є.Г. Привалко, В.В. Шевченко, В.В. Цукрук, *Полімерний журнал* **28**, 42 (2006).
29. А.В. Хорольський, А.П. Руденко, *Вісник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* **192**, 101 (2015).

Одержано 08.06.15

А.В. Хорольский, А.П. Руденко

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ
РЕЖИМОВ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО
СПИРТА ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Резюме

Проведены экспериментальные исследования концентрационных и температурных зависимостей кинематической вязкости и плотности разбавленных и полуразбавленных растворов поливинилового спирта со степенями гидролиза $85,2 \pm 1,0$ мол.% и $98,4 \pm 0,4$ мол.% в диметилсульфоксиде и воде. Рассчитаны критические концентрации перехода от разбавленного раствора к более концентрированным режимам. Расчеты показывают, что для растворов поливинилового спирта в диметилсульфоксиде критические концентрации кроссовера ниже, чем для водных растворов поливинилового спирта. Полученные температурные зависимости эффективных гидродинамических радиусов макромолекул в разбавленных растворах поливинилового спирта указывают на то, что с увеличением температуры эффе-

ктивные гидродинамические радиусы макромолекул уменьшаются.

O. V. Khorolskyi, O. P. Rudenko

VISCOMETRIC RESEARCH OF CONCENTRATION
REGIMES FOR POLYVINYL ALCOHOL SOLUTIONS

S u m m a r y

Experimental researches are carried out for the concentration and temperature dependences of the kinematic viscosity and the density of diluted and semidiluted solutions of polyvinyl alcohols (PVAs) with hydrolysis degrees of 85.2 ± 1.0 mol.% and 98.4 ± 0.4 mol.% in dimethyl sulfoxide and water. Critical concentrations of the transition from the diluted solution to more concentrated regimes are calculated. The results of calculations show that the critical crossover concentrations for PVA solutions in dimethyl sulfoxide are lower than that for PVA aqueous solutions. The obtained temperature dependences of the effective hydrodynamic radii of macromolecules in the diluted PVA solutions testify that this parameter decreases, as the temperature grows.