

О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ

Полтавський національний педагогічний університет ім. В.Г. Короленка
(Вул. Остроградського, 2, Полтава 36003; e-mail: khorolskiy.alexey@gmail.com)

ЕФЕКТИВНІ РАДІУСИ МАКРОМОЛЕКУЛ У РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

УДК 532.13, 544.777

На основі експериментальних даних в'язкості розбавлених розчинів полівінілового спирту (ПВС) у диметилсульфоксиді (ДМСО) та воді за допомогою теорії зсувної в'язкості розчинів макромолекул Маломужа–Орлова досліджуються температурні та концентраційні залежності ефективних радіусів макромолекул полівінілового спирту. Показано, що в інтервалі температур 293–353 К температурні залежності ефективних радіусів макромолекул ПВС у ДМСО мають лінійний характер, тоді як у водних розчинах ПВС такі залежності є більш складними: за відносно низьких температур і концентрацій величини ефективних радіусів макромолекул залишаються незмінними, а зростання температури і концентрації призводить до нелінійного зменшення ефективних радіусів макромолекул. Концентраційні залежності ефективних радіусів макромолекул в обох розчинниках для інтервалу концентрацій 0,3–3 мас. % носять нелінійний спадний характер.

Ключові слова: розчин полівінілового спирту, ефективний радіус макромолекули, диметилсульфоксид, теорія Маломужа–Орлова.

1. Вступ

У розбавлених розчинах гнучколанцюгових лінійних полімерів макромолекули знаходяться у згорнутих клубкоподібних конформаціях [1]. Радіуси макромолекулярних клубків у розбавлених розчинах полімерів з ростом концентрації зменшуються, що пов'язується з деформацією гнучколанцюгових макромолекул внаслідок взаємного відштовхування та взаємопроникнення клубків [2].

Питання залежності радіуса макромолекулярних клубків від температури для розчинів полімерів не є однозначним. Наприклад, у роботах [3, 4] показано, що радіуси макромолекул у розчині з ростом температури збільшуються; у роботах [5, 6] спостерігається зменшення радіусів макромолекул у розчині з ростом температури. Навіть у межах однієї рідинної системи відсутня згода у питанні температурної залежності радіусів макромолекул: у роботі [7] показано нелінійне зменшення гідродинамічних радіусів декстрану у водних розчинах з ростом температури, у той самий час у роботі [8] ці залежності – лінійні. Можна припустити, що поведінка радіусів макромолекул залежить від кількох

важливих факторів, таких як концентрація, температура, природа полімеру та розчинника тощо.

У зв'язку з цим метою роботи є з'ясування особливостей температурної та концентраційної поведінки ефективних радіусів макромолекул полівінілового спирту у водних та диметилсульфоксидних розчинах за віскозиметричними даними. Розглянемо відносно розбавлені розчини полівінілового спирту, для яких може бути застосована формула Маломужа–Орлова, що обговорюється в роботі [2].

2. Експериментальна частина

Проведені експериментальні дослідження температурних залежностей кінематичної в'язкості та густини розчинів полівінілового спирту (ПВС) у диметилсульфоксиді (ДМСО) та воді в інтервалі температур 293–353 К для концентрацій 0,3; 0,5; 0,7; 1; 1,65; 2,32; 3 мас. %.

Густина вимірювалась пікнометричним методом із похибкою 0,05%, кінематична в'язкість отримана за допомогою капілярних віскозиметрів типу ВПЖ-2 з похибкою 2% за допомогою стандартних методик.

Для досліджень використано полівініловий спирт марки Mowiol 6-98 (Kuraray) зі ступенем гідролізу $(98,4 \pm 0,4)$ мол. % без додаткової очис-

тки. Як розчинники використано двічі дистильовану воду і диметилсульфоксид ((CH₃)₂SO) марки “фарм”, який витримували над NaOH і переганяли при низькому тиску (3–5 мм рт. ст.), збираючи середню фракцію. Розчини готували гравіметрично. Концентрація розчинів обчислювалась за формулою:

$$C = \frac{m_{\text{PVA}}}{m_{\text{PVA}} + m_{\text{S}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де m_{PVA} – маса розчиненої речовини, m_{S} – маса розчинника.

3. Теоретична частина

Із певними застереженнями макромолекулярні клубки наближено можна вважати сферичними частинками, які складаються з відносно твердого кора (ядра) та розрідженої периферії (опушки) [10]. Така структура розподілу речовини у макромолекулі напряду проявляється у поведінці зсувної в'язкості розчинів макромолекул. Так, у роботі [2] показано, що для узгодження концентраційної залежності зсувної в'язкості розчину з формулою Маломужа–Орлова необхідно прийняти, що ефективний радіус макромолекули R_{eff} , який збігається з розміром кору, є суттєво меншим від величини:

$$R = R_0 \sqrt{N}, \quad (2)$$

де $R_0 = 2,5 \text{ \AA}$ – розмір мономеру полівінілового спирту, а N – число мономерів у макромолекулі.

Для знаходження ефективного радіуса макромолекули використовуємо такий алгоритм:

1) ефективний радіус макромолекули визначається за формулою:

$$R_{\text{eff}} = \left(\frac{3M_w}{4\pi\rho CN_A} \varphi_{\text{eff}} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

де M_w – середньомасова молекулярна маса, для ПВС марки Mowiol 6-98 маємо $M_w = 47000 \text{ г/моль}$ [9], ρ і C – густина і масова концентрація розчину; N_A – стала Авогадро.

2) φ_{eff} – ефективна об'ємна концентрація макромолекул у розчині, яка визначається зі збігання зсувної в'язкості розчину η_{sol} зі значенням $\eta_{\text{MO}}[\varphi_{\text{eff}}]$, яке надається формулою Маломужа–Орлова [11–13]:

$$\eta_{\text{sol}} = \eta_{\text{MO}}[\varphi_{\text{eff}}]. \quad (4)$$

Зазначимо, що φ_{eff} є суттєво меншим у порівнянні з величиною: $\varphi = (4\pi R^3 \rho CN_A / 3M_w)$, розрахованою за стандартною методикою. Так, для водного розчину ПВС при температурі 293 К та концентрації 0,3 мас.% ефективний радіус макромолекули R_{eff} дорівнює 65 Å, у той час, як за формулою (2) він повинен дорівнювати 79 Å. Зроблені нами оцінки якісно узгоджуються з результатами роботи [10].

Формула Маломужа–Орлова дозволяє описати поведінку в'язкості розчинів полівінілового спирту в інтервалі значень об'ємної концентрації макромолекул $\varphi \leq 0,5$, що фактично збігається з густиною розчину, яка відповідає контакту всіх макромолекул [2, 12, 13].

4. Обговорення результатів

Використовуючи експериментальні дані та формулу для зсувної в'язкості Маломужа–Орлова, шляхом обробки експериментальних даних за вказаним алгоритмом отримано концентраційні залежності ефективних радіусів макромолекул ПВС вздовж ізотерм для розчинів у воді та ДМСО (див. рис. 1).

Концентраційні залежності ефективних радіусів макромолекул полівінілового спирту у ДМСО являють собою сімейство нелінійних спадних кривих, при цьому величина $\partial R / \partial C$ з ростом температури збільшується (рис. 1, а). Із рис. 2, а видно, що температурні залежності ефективних радіусів макромолекул ПВС у ДМСО в межах похибок експерименту носять лінійний характер, при цьому з ростом концентрації нахил прямих зменшується. На рис. 3, а наведена поверхня $R = f(T, C)$, яка дає уявлення про температурно-концентраційну залежність ефективних радіусів макромолекулярних клубків у розбавлених розчинах ПВС в ДМСО.

Інша картина спостерігається для водних розчинів ПВС (рис. 1, б і рис. 2, б). У межах похибок експерименту в розчинах з концентраціями (0,3–0,7) мас.% ефективний радіус макромолекул залишається незмінним аж до температур $\sim 330 \text{ К}$. У водних розчинах ПВС з концентраціями (1,65–3,0) мас.% ефективний радіус макромолекул нелінійно зменшується з ростом температури. На рис. 3, б спостерігається “плато” ефективних радіусів макромолекул в області відносно низьких температур і концентрацій. Спробуємо дати цьому тлумачення.

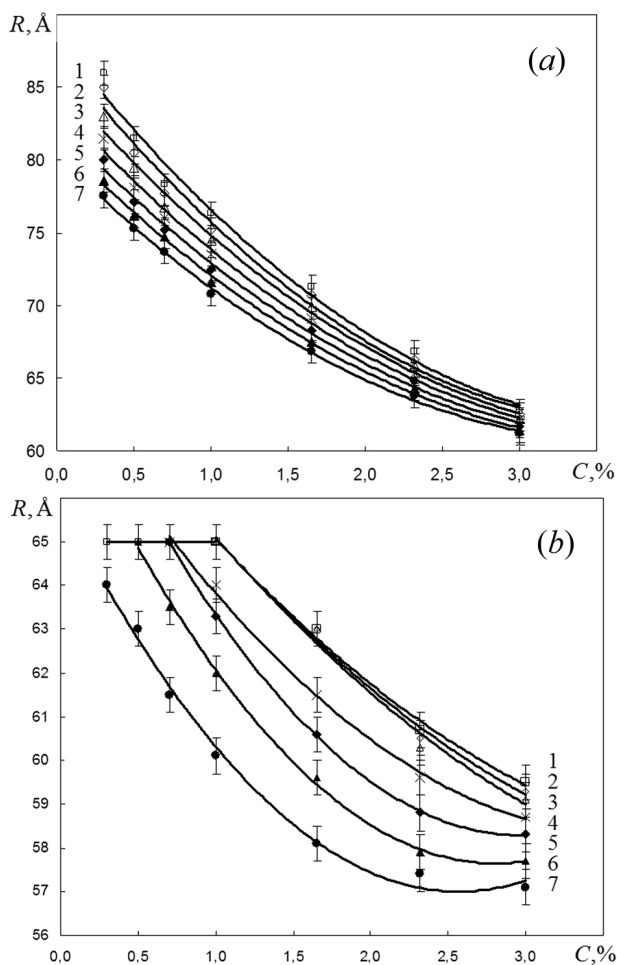


Рис. 1. Концентраційні залежності ефективних радіусів макромолекул полівінілового спирту у ДМСО (а) та воді (б) для температур 293 К (1), 303 К (2), 313 К (3), 323 К (4), 333 К (5), 343 К (6) і 353 К (7)

Таким чином, у розчинах ПВС аж до концентрації перекриття “корів” макромолекулярних клубків роль їх розрідженої периферії є несуттєвою, вона слабо впливає на гідродинамічну взаємодію між частинками. Із ростом концентрації периферії макромолекулярних клубків перетинаються, але слабо впливають на взаємодію між макромолекулами. Подібна поведінка притаманна макромолекулам і при зростанні температури. Тут відбувається активізація сегментного руху периферії з температурою, проте її внесок у в’язкість розчинів ПВС у порівнянні з внеском відносно “твердого” кору є незначним.

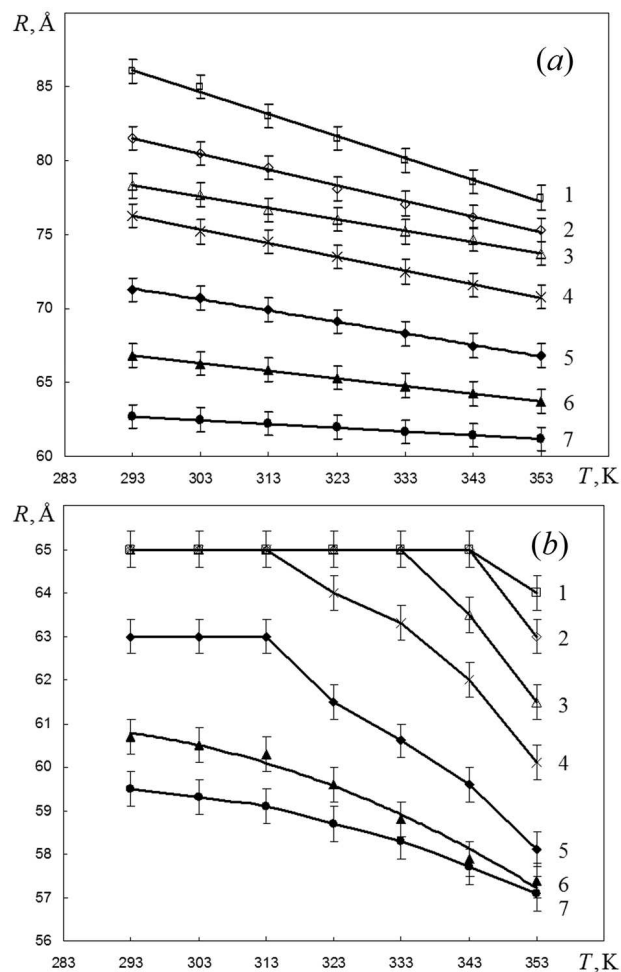


Рис. 2. Температурні залежності ефективних радіусів макромолекул полівінілового спирту у ДМСО (а) та воді (б) для концентрацій 0,3% (1), 0,5% (2), 0,7% (3), 1% (4), 1,65% (5), 2,32% (6) і 3% (7)

Диметилсульфоксид є кращим за воду розчинником для полівінілового спирту, підтвердженням чого є збільшення ефективних радіусів макромолекул ПВС в ДМСО на 15–20% у порівнянні з водними розчинами ПВС (тобто розчинник сприяє збільшенню розміру макромолекулярного клубка). Ці факти добре узгоджуються з висновками роботи [14], де показано, що при внесенні ДМСО як третього компонента у водний розчин ПВС відбувається послаблення міжмолекулярної взаємодії між макромолекулами ПВС і водою та між сегментами ПВС між собою. Це пояснюється кращою спорідненістю ДМСО до ПВС, ніж у випадку води.

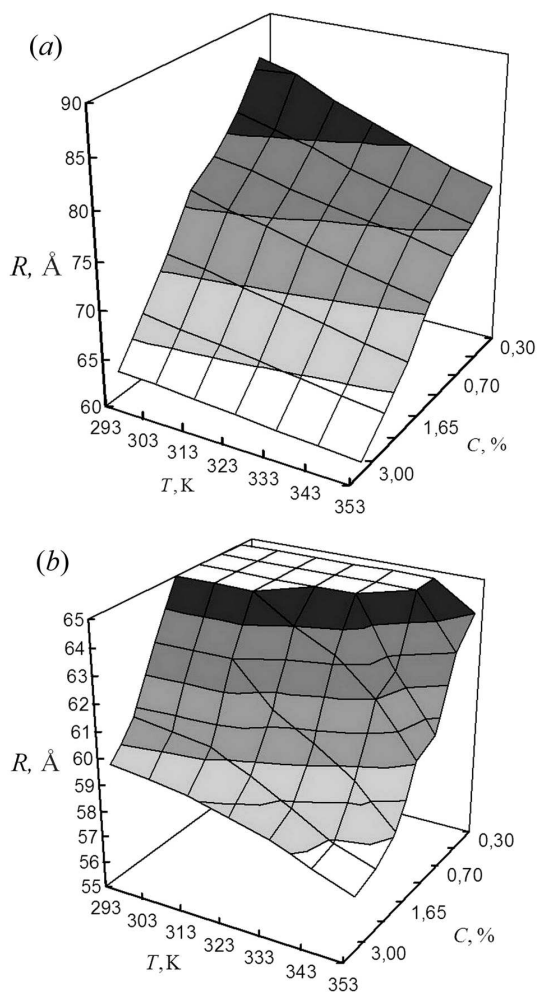


Рис. 3. Поверхні ефективних радіусів макромолекул полівінілового спирту у диметилсульфоксиді (а) та воді (б) як функції температури та концентрації

Доповнимо отримані вище дані залежностями концентрації від температури $C = f(T)|_{R=\text{const}}$, при яких радіус макромолекулярного клубка залишатиметься незмінним (рис. 4). Ці лінії є характеристичними кривими, які дають змогу розрізнити зміни, зумовлені або перекриттям макромолекулярних периферій, або їх деформацією внаслідок теплового руху. Із рис. 4, а видно, що для розчинів ПВС у ДМСО ці залежності мають лінійний спадний характер:

$$C = C_0 - \alpha(T - T_0), \quad (5)$$

де $T_0 = 293$ К, а значення C_0 та α наведені у таблиці.

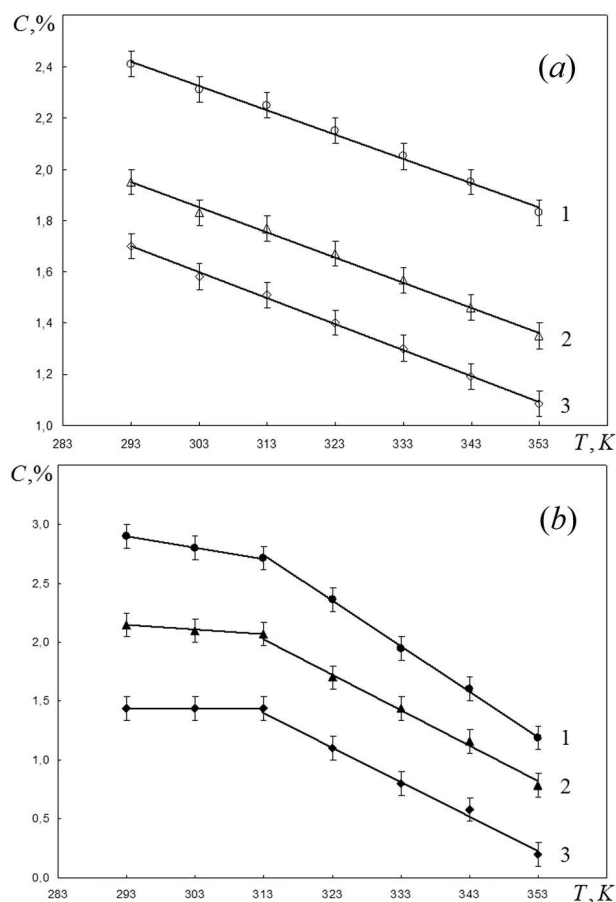


Рис. 4. Залежності концентрації від температури розчинів ПВС у ДМСО (а) при сталому радіусі макромолекулярного клубка: $(65,75 \pm 0,05)$ Å (1), $(68,65 \pm 0,05)$ Å (2), $(70,55 \pm 0,05)$ Å (3) та водних розчинів ПВС (б) при сталому радіусі макромолекулярного клубка: $(59,65 \pm 0,05)$ Å (1), $(61,35 \pm 0,05)$ Å (2), $(63,45 \pm 0,05)$ Å (3)

Значення C_0 та α з рівняння (5) для розчинів ПВС у ДМСО

$R, \text{Å}$	$C_0, \text{мас.}\%$	α, K^{-1}
$65,75 \pm 0,05$	5,204	0,009
$68,65 \pm 0,05$	4,819	0,009
$70,55 \pm 0,05$	4,665	0,010

Здається цілком зрозумілим, що зростання концентрації розчину призводить до зростання взаємодії між макромолекулярними клубками. Така взаємодія спричинює зменшення ефективного радіуса макромолекули. Разом з тим, зміна темпера-

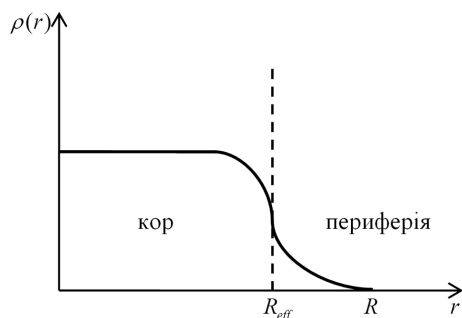


Рис. 5. Схема розподілу густини в макромолекулі полівінілового спирту

тури при фіксованій концентрації призводить до зростання флуктуацій локальної густини в периферійній частині макромолекулярного клубка. Таким чином, одне і те саме зменшення ефективного радіуса макромолекули відбувається як унаслідок регулярного зростання концентрації, так і внаслідок зростання флуктуацій густини сегментів у периферії при підвищенні температури. Додамо, що теплові флуктуації густини сегментів на розрідженій периферії (див. рис. 5) є достатньо суттєвими. Внаслідок чого “прозорість” периферії збільшується, а її вплив на зсувну в’язкість зменшується. Збільшення концентрації системи зумовлено зміною хімічного потенціалу макромолекул, тобто це можна розглядати як реакцію системи на зовнішню силу. Це є своєрідним аналогом флуктуаційно-дисипативної теореми [15], яка пов’язує між собою відгук системи на зовнішню силу з рівноважними флуктуаціями спряженої величини.

Згідно з цими міркуваннями можна сформулювати аналог флуктуаційно-дисипативної теореми для поведінки макромолекули: флуктуації сегментів на периферії макромолекули визначаються відгуком системи на зміну хімічного потенціалу макромолекул.

Такі самі залежності $C = f(T)|_{R=\text{const}}$ для водних розчинів ПВС можна апроксимувати двома прямими з різним кутом нахилу, які перетинаються при температурі 315 ± 2 К. Звідси випливає, що при цій температурі відбувається зміна мікроставностей рідинної системи ПВС–вода. Порівнюючи залежності концентрації від температури при сталому макромолекулярному радіусі для систем ПВС–ДМСО і ПВС–вода, можна припустити, що вказані зміни властивостей системи ПВС–вода зумовлені зміною властивостей розчинника — во-

ди. Як показано у роботах [16, 17], при температурі 42 °С (317 К) у воді відбувається динамічний фазовий перехід, за якого має місце суттєва зміна характеру теплового руху молекул води та перерозподіл водневих зв’язків.

5. Висновки

На основі експериментальних даних в’язкості розчинів полівінілового спирту у диметилсульфоксиді та воді в інтервалі температур 293 – 353 К для концентрацій $0,3$; $0,5$; $0,7$; 1 ; $1,65$; $2,32$; 3 мас.% за допомогою теорії зсувної в’язкості розчинів макромолекул Маломужа–Орлова отримані температурні та концентраційні залежності ефективних радіусів макромолекул полівінілового спирту в розбавлених розчинах.

Показано, що температурні залежності ефективних радіусів макромолекул ПВС у ДМСО в межах похибок експерименту носять лінійний характер. У водних розчинах ПВС подібні температурні залежності ефективних радіусів макромолекул є більш складними: 1) в області відносно низьких температур і концентрацій величини ефективних радіусів макромолекул залишаються незмінними; 2) при більш високих концентраціях у водних розчинах ПВС спостерігається їх нелінійне зменшення зі зростанням температури.

Концентраційні залежності ефективних радіусів макромолекул в обох розчинниках носять нелінійний спадний характер.

Важливим завданням для подальших досліджень є чітке формулювання флуктуаційно-дисипативної теореми для макромолекул у розчині, а також демонстрація її застосувань.

Автор роботи щирою вдячністю дякує академіку Леоніду Анатолійовичу Булавину за постійну увагу до досліджень та всебічну підтримку роботи. Автор висловлює глибоку подяку професору М.П. Маломужу та професору В.Я. Гоцульському за методичну допомогу та ґрунтовне обговорення отриманих результатів.

1. H. Münstedt, F.R. Schwarzl. *Deformation and Flow of Polymeric Materials* (Springer Berlin Heidelberg, 2014).
2. О.В. Хорольський. Природа в’язкості розчинів полівінілового спирту у диметилсульфоксиді та воді. *УФЖ* **62**, 852 (2017).
3. ShaoTang Sun, Izumi Nishio, Gerald Swislow, and Toyochi Tanaka. The coil-globule transition: Radius of gyration

- of polystyrene in cyclohexane. *J. Chem. Phys.* **73**, 5971 (1980).
4. J. Spěváček, J. Dybal, L. Starovoytova, A. Zhigunov and Z. Sedláková. Temperature-induced phase separation and hydration in poly(*n*-vinylcaprolactam) aqueous solutions: A study by NMR and IR spectroscopy, SAXS, and quantum-chemical calculations. *Soft Matter* **8**, 6110 (2012).
 5. Yijie Lu, Kejin Zhou, Yanwei Ding, Guangzhao Zhang and Chi Wu. Origin of hysteresis observed in association and dissociation of polymer chains in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3188 (2010).
 6. F. Rodriguez-Ropero and N.F.A. van der Vegt. Direct osmolyte-macromolecule interactions confer entropic stability to folded states. *J. Phys. Chem. B* **118**, 7327 (2014).
 7. Л.А. Булавин, О.М. Алексеев, Л.М. Гаркуша, Ю.Ф. Забашта, С.Ю. Ткачов. Конфігураційні переходи у водних розчинах декстрана. *Полімерний журнал* **33**, 370 (2011).
 8. M.A. Masuelli. Dextrans in aqueous solution. experimental review on intrinsic viscosity measurements and temperature effect. *J. Polym. Biopolym. Phys. Chem.* **1**, 13 (2013).
 9. *Mowiol Brochure en KSE* (Kuraray Specialities Europe KSE GmbH, 2003).
 10. И.М. Лифшиц, А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. Объемные взаимодействия в статистической физике полимерной макромолекулы. *УФН* **127**, 353 (1979).
 11. Н.П. Маломуж, Е.В. Орлов. Новая версия ячеечного метода определения вязкости взвесей. *Коллоидный журнал* **64**, 802 (2002).
 12. N.P. Malomuzh, E.V. Orlov. Static shear viscosity of a bimodal suspension. *Ukr. J. Phys.* **50**, 618 (2005).
 13. E.V. Orlov. Shear viscosity of dispersions of particles with liquid shells. *Colloid J.* **72**, 820 (2010).
 14. D.J.S. Anand Karunakaran, T. Ganesh, M.M. Sylvester, P. Hudge, A.C. Kumbharkhane. Dielectric properties and analysis of H-bonded interaction study in complex systems of binary and ternary mixtures of polyvinyl alcohol with water and DMSO. *Fluid Phase Equilibria* **382**, 300 (2014).
 15. Д.Н. Зубарев. *Неравновесная статистическая термодинамика* (Наука, Москва, 1971).
 16. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh. Surprising properties of the kinematic shear viscosity of water. *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
 17. L.A. Bulavin, N.P. Malomuzh. Upper temperature limit for the existence of living matter. *J. Mol. Liquids* **124** (1–3), 136 (2006).

Одержано 06.11.17

O. V. Khorolskyi

EFFECTIVE RADII OF MACROMOLECULES IN DILUTE POLYVINYL ALCOHOL SOLUTIONS

S u m m a r y

The temperature and concentration dependences of the effective radii of polyvinyl alcohol (PVA) macromolecules have been studied on the basis of experimental data on the viscosity of dilute PVA solutions in dimethyl sulfoxide (DMSO) and water, as well as using the Malomuzh–Orlov theory of shear viscosity in polymer solutions. The temperature dependences of the effective radii of PVA macromolecules in DMSO are shown to be linear in the temperature interval 293–353 K. At the same time, those dependences are more complicated for aqueous PVA solutions. Namely, the effective radii of macromolecules remain unchanged at relatively low temperatures and PVA concentrations, but they decrease nonlinearly at higher temperatures and concentrations. The concentration dependences of the effective radii of PVA macromolecules in both solvents are found to decrease nonlinearly in the concentration interval 0.3–3 wt.%.