

Д. О. Мішуров, В. Л. Авраменко

Вплив структури розчинника на надмолекулярну організацію полівінілового спирту у концентрованих розчинах

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчено)

Вивчено вплив процесів утворення водневих зв'язків у концентрованих розчинах полівінілового спирту в змішаному розчиннику ДМСО — вода на їх надмолекулярну структуру. Методами ЯМР та ІЧ спектроскопії встановлено, що водневі зв'язки, які утворюються, носять переважно міжмолекулярний характер. За допомогою РСА й ДСК встановлено, що склад змішаного розчинника впливає на структуру полівінілового спирту, а також на процеси структуроутворення, які проходять у концентрованих розчинах полімеру. Зроблено висновок про те, що змішаний розчинник ДМСО — вода є ефективним регулятором фізико-хімічних та реологічних процесів, що відбуваються в концентрованих розчинах полівінілового спирту.

Численні дослідження закономірностей процесів структуроутворення в концентрованих розчинах полярних полімерів свідчать про значний вплив на них особливостей міжмолекулярної організації полімеру, а також розчинника, зокрема асоціації гідроксильних груп за рахунок внутрішньо- або міжмолекулярних водневих зв'язків [1–6]. Структуроутворення в концентрованих розчинах полівінілового спирту негативно впливає на їх плинність, знижуючи тим самим життєздатність цих розчинів. Також треба підкреслити, що енергії специфічної і універсальної сольватації є основними чинниками, які визначають характеристики процесів, які проходять у розчинах. Направлено змінити обидва ці фактори для запобігання процесам структуроутворення за допомогою індивідуального розчинника неможливо, тому перспективним, з нашої точки зору, є застосування змішаних розчинників, які дадуть змогу блокувати утворення водневих зв'язків, забезпечуючи тим самим довготривалість концентрованих розчинів ПВС.

З цією метою нами проведено дослідження асоціації ОН-груп ПВС (середньочислова молекулярна маса 62 189, ступінь гідролізу 98,4%) на морфологічні параметри його концентрованих розчинів у бінарному розчиннику диметилсульфоксид — вода (ДМСО — вода) при їх різному співвідношенні.

Як показали дані ІЧ спектроскопії, у досліджених концентрованих розчинах ПВС утворюються такі типи ОН-зв'язків:

1. $\sim \text{O}-\text{H}$ — вільна (3660 см^{-1});
2. $\sim \text{O}-\text{H} \dots \text{O}-\text{H}$ — міжмолекулярна ($\sim 3300 \text{ см}^{-1}$).

При утворенні міжмолекулярних водневих зв'язків між макромолекулами, а також молекулами полімеру з молекулами розчинника в ІЧ-спектрах досліджуваних розчинів ПВС з часом спостерігалися зсуви хвильового числа у бік нижчих значень, а також зростання інтегральної інтенсивності смуги поглинання і сильне її розширення (табл. 1).

На підставі отриманих експериментальних даних встановлено, що зсув хвильового числа має найменшу величину в концентрованих розчинах полівінілового спирту при об'ємному співвідношенні компонентів змішаного розчинника ДМСО — вода 65 : 35.

ЯМР-спектри концентрованих розчинів ПВС складаються з трьох сигналів, які відповідають трьом нееквівалентним групам протонів (табл. 2): метиленової (CH_2), метинової (CH) і гідроксильної (OH). Сигнал протонів гідроксильної групи розташований в області найслабкішого магнітного поля (4,150–5,800 м. ч.). Сигнал протонів метинової групи при кімнатній температурі розташований у сильнішому магнітному полі, ніж сигнал протонів гідроксильної групи (2,275–4,800 м. ч.), проте така структура ЯМР-спектра не може бути прийнята остаточно, оскільки при підвищенні температури в результаті зсуву протонів гідроксильної групи її сигнал частково може накладатися на сигнал метинової групи. І, нарешті, сигнал метиленової групи розташований в найсильнішому магнітному полі (1,375 м. ч.). Наявність НОД у ДМСО- d^6 прямо виявляється в ЯМР-спектрі. Праворуч від основного сигналу H_2O (3,34 м. ч.) є сигнал 3,125–3,275 м. ч., який відноситься до НОД. Після додавання D_2O до ДМСО- d^6 сигнал H_2O зміщується в слабке поле і зліва від основного сигналу 3,64 м. ч., який відноситься до НОД, спостерігається сигнал H_2O 3,825 м. ч.

При кімнатній температурі сигнали CH_2 - і CH -груп мають вигляд нерозв'язаного мультиплету. В ПВС протони метиленової групи вступають в спіно-спінову взаємодію з протонами метинової групи, а також чинять магнітний анізотропний ефект на протони гідроксильної групи. На спектрі полімеру, отриманому в чистому ДМСО лінія OH -групи під дією протонів CH_2 -групи розщеплюється на триплет.

У міру збільшення вмісту D_2O у розчині лінія OH -групи з триплету перетворюється на вузький синглет, який зміщується в більш слабке магнітне поле, що пов'язано, на нашу думку, із збільшенням швидкості протонного обміну, а також процесами комплексоутворення (див. табл. 2). Найвужчий і більш зсунутий в слабке магнітне поле сигнал гідроксильної групи спостерігався при об'ємному співвідношенні компонентів змішаного розчинника

Таблиця 1. Зміна значень хвильового числа

Вміст ДМСО у змішаному розчиннику, % за об'ємом	$\nu_{\text{OH}}^{\text{віль}}$	$\nu_{\text{OH}}^{\text{зв'яз}}$	$\Delta\nu_{\text{OH}}$
0	3660	3350	310
20	3660	3325	435
65	3660	3475	185
80	3660	3250	410

Таблиця 2. Дані ЯМР-спектрів розчинів полівінілового спирту

Кількість ДМСО у змішаному розчиннику, % за об'ємом	ЯМР, d, м. ч.		
	CH_2	CH	OH
0	1,375 (m)	4,800 (m)	5,800 (t)
15	1,375 (m)	4,800 (m)	5,800 (s)
50	1,375 (m)	3,800 (m)	4,250 (s)
65	1,375 (m)	3,275 (m)	4,150 (s)
85	1,350 (m)	3,750 (m)	4,350 (d)
100	1,375 (m)	3,800 (m)	4,300 (t)

Примітка. s — синглет; d — дулет; t — триплет; m — мультиплет.

ДМСО-d⁶ — D₂O 65 : 35 відповідно, що може бути пояснене, впливом донорно-акцепторного комплексу ДМСО — вода, який утворюється при вищезгаданому співвідношенні розчинників і впливає на процес утворення водневих зв'язків у розчині за рахунок стеричних факторів.

Вплив змішаного розчинника ДМСО — вода на надмолекулярну структуру концентрованих розчинів ПВС досліджували ширококутовим РСА при кімнатній температурі з використанням фільтрувальної опромінювальної лампи з мідним анодом в області кутів 2θ від 5 до 50° та методом диференційної сканувальної калориметрії в інтервалі температур 30–250 °С. Швидкість нагрівання та охолодження становила 10 °С/хв.

Використовуючи рівняння з роботи [7], а також рівняння Шеррера, обчислено ступінь кристалічності (S_c) та середні розміри кристалітів досліджених розчинів (табл. 3).

Слід зауважити, що найнижчі значення ступеня кристалічності і розмірів кристалітів спостерігаються у розчинах ПВС з об'ємним співвідношенням корозчинників ДМСО — вода 65 : 35 відповідно, а найвищі для розчинів ПВС у воді. Збільшення ступеня кристалічності у водних розчинах обумовлене, ймовірно, морфологічними змінами, а саме: зростанням кількості міжмолекулярних взаємодій між ПВС та розчинником, які зумовлені наявністю водневих зв'язків між гідроксильними групами полімеру та ОН-групами води. При об'ємному співвідношенні корозчинників ДМСО — вода 65 : 35 між ними утворюється донорно-акцепторний комплекс, який при взаємодії з макромолекулами ПВС стерично блокує утворення водневих зв'язків.

За допомогою експериментальних даних ДСК для зразків, отриманих з концентрованих розчинів ПВС, за рівнянням, запропонованим у роботі [8], визначено їх ступінь кристалічності, а також температурні інтервали та теплота фазових переходів (табл. 4).

З наведених результатів видно, що зі зміною складу змішаного розчинника ДМСО — вода теплота топлення, температура максимуму процесу топлення, а також загальний ступінь кристалічності концентрованих розчинів змінюються. Це, очевидно, свідчить про те, що зміна складу змішаного розчинника, за рахунок перерозподілу та різної кількості міжмолекулярних зв'язків, підвищення обертальної свободи ланцюга зв'язків, призводить до

Таблиця 3. Результати рентгеноструктурного аналізу

Співвідношення ДМСО — вода в плівках, % за об'ємом	Площина	Кут дифракції 2θ , град	Середній розмір кристалітів, мкм	S_c , %
0	(101)	19,94	0,0039	93,5
20	(101)	20,15	0,0030	91,9
65	(101)	20,20	0,0024	63,2
80	(101)	20,42	0,0025	90,4
100	(101)	19,01	0,0033	63,3
ПВС (порошок)	(101)	19,99	0,0033	92,2

Таблиця 4. Параметри фазових переходів у сумішах ПВС — ДМСО — вода

Співвідношення ДМСО — вода в плівках, % за об'ємом	t_m , °С	ΔH , Дж/г	S_c , %
0	225	109,6	69,9
20	220	105,6	67,4
65	180	65,8	42,0
80	217	102,7	65,5
100	185	68,5	43,7

утворення меншої кількості впорядкованих областей, які відіграють роль центрів кристалізації.

Характер залежностей ДСК при нагріванні зразків, отриманих з концентрованих розчинів ПВС, вказує, що в досліджуваних зразках спостерігається чітка зміна температур фазових переходів вихідного полімеру, а також його розчинів зі зміною якісного складу змішаного розчинника ДМСО — вода.

Порівнюючи значення S_c концентрованих розчинів ПВС, отриманих за допомогою ДСК та РСА, бачимо, що вони відрізняються між собою. Це явище, очевидно, спричинене морфологічними змінами полімеру під впливом змішаного розчинника при поступовому підвищенні температури під час проведення ДСК. Найбільша різниця між значеннями S_c спостерігається для вихідного ПВС і зменшується в його розчинах. Ця різниця викликана, ймовірно, зміною рухливості сегментів молекул ПВС спирту під впливом змішаного розчинника та відмінностями у пакуванні макромолекул при їх кристалізації. Таким чином, показано, що фізико-хімічні процеси структуроутворення в концентрованих розчинах ПВС проходять на молекулярному рівні. Їх кінетика і напрям залежать від молекулярної організації полімеру, а сумарна енергія міжмолекулярної взаємодії — від інтенсивності сольватуючої дії розчинника на полімер і визначається термодинамічною спорідненістю між ними. Методом ЯМР-спектроскопії показано, що в ПВС протони метиленової групи вступають у спин-спінову взаємодію з протонами метинові групи, а також чинять магнітний анізотропний ефект на протони гідроксильної групи. Із збільшенням кількості води в розчинах полімеру в бінарному розчиннику ДМСО — вода швидкість протонного обміну збільшується, пришвидшуються процеси комплексоутворення. Вперше встановлено, що при взаємодії донорно-акцепторного комплексу ДМСО — вода і ПВС у концентрованих розчинах відбувається аморфізація кристалічної фази полімеру за рахунок перерозподілу та зменшення кількості міжмолекулярних зв'язків та підвищення обертальної свободи ланцюга зв'язків, що призводить до утворення меншої кількості впорядкованих областей, які відіграють роль центрів кристалізації. Таким чином, нами встановлено, що за допомогою бінарних розчинників можна впливати на напрям і швидкість асоціації ОН-груп, змінювати надмолекулярну структуру концентрованих розчинів, збільшуючи при цьому їх довготривалість.

1. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные: В 2 т. — Москва; Ленинград: Изд-во АН СССР, 1960. — Т. 1. — 866 с.
2. Папков С. П., Диброва А. К. К проблеме самопроизвольного застудневания растворов полимеров // Высокомолекул. соединения. Сер. А. — 1983. — **25**, № 9. — С. 630–635.
3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. — Москва: Химия, 1977. — 439 с.
4. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. — Ленинград: Химия, 1979. — 144 с.
5. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Пер с англ. Ю. К. Годовского под ред. А. Я. Малкина. — Москва: Химия, 1976. — 416 с.
6. Matsumoto M., Ohinagi J. Gelation velocity of aqueous solutions of polyvinyl alcohol // Polym. Sci. — 1957. — **26**, No 114. — P. 389–391.
7. Вундерлих Б. Физика макромолекул. В 3 т. — Москва: Мир, 1979. — Т. 1. — 623 с.
8. Perpas N. A., Tennenhouse D. Semicrystalline poly(vinyl alcohol) films and their blends with poly(acrylic acid) and poly(ethylene glycol) for drug delivery applications // J. Drug. Del. Sci. Tech. — 2004. — **14**, No 4. — P. 291–297.

D. O. Mishurov, V. L. Avramenko

Influence of the structure of a solvent on the supermolecular organization of poly(vinyl alcohol) in concentrated solutions

Influence of processes of hydrogen bonding in poly(vinyl alcohol) concentrated solutions in mixed solvent DMSO – H₂O on their supermolecular structure is studied. By methods of NMR- and IR-spectroscopy, it is established that the formed hydrogen bridges have mainly the intermolecular character. By the X-ray diffraction technique and differential scanning calorimetry, we have found that the composition of a mixed solvent influences the poly(vinyl alcohol) structure and the processes of gelation running in polymer concentrated solutions. It is concluded that the mixed solvent DMSO-water can be an effective regulator of physico-chemical and rheological processes running in poly(vinyl alcohol) concentrated solutions.