

Гидродинамические характеристики полимерно-солевых композиций

Hydrodynamic characteristics of polymeric-salt compositions

Амерханова Ш.К., Бельгибаева Д.С., Тажимбетова Н.Ж., Татибаева М.С.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)

Вискозиметрлі және денсиметрлі әдістермен поливинилді спирттің төмен молекулярлық қосылыстармен ассоциация процесі хлорид натрий мысалында зерттелді. 3:1 және 1:1 хлорид натрий қатынастарында поливинилді спиртпен жеткілікті берік комплекстер түзетіні көрсетілді, бұл тұтқырлықтың өзгеруінде көрініс табады. Бірінші рет поливинилді спирт ерітінділерінің күшті электролит қатысымен және қатысынсыз гидродинамикалық қасиеттері анықталды. Поливинилді спирттің күшті электролит иондарымен ассоциация процестерінің кинетикалық қасиеттері есептелді. ПВС:NaCl үшін 1:3 қатынасында макромолекулярлы тізбектердің айналымдары жүреді, нәтижесінде экрандалу процестері өтеді.

The association processes of polyvinyl alcohol with lowmolecular compounds on example of the sodium's chloride have been studied by the viscosimetric and densimetric methods. It is shown that sodium's chloride for correlations 3:1 and 1:1 formed reasonably stable complexes with PVA, that indicate viscosity's changes have been. For the first time hydrodynamic parameters of polyvinyl alcohol solutions have been determined in the presence and in without of strong electrolyte. Kinetic parameters of association's processes of polyvinyl alcohol with strong electrolyte's ions have been calculated. It is shown that in correlation's 1:3 presents for systems PVA:NaCl results the unwinding an macromolecular chains in consideration of run of the screening processes.

Медицина в настоящее время вышла на новый качественный уровень, и это связано, прежде всего, с открытием и более широким применением наночастиц, как металлической, так и органической природы. Это и дезинфицирующие и антибактериальные свойства наночастиц серебра, противоопухолевые препараты на основе наночастиц золота и других благородных металлов [1], а также адресная доставка лекарственных препаратов, в основе которой лежат специфические свойства органических молекул, причем полимеры занимают в этом ряду не последнее место.

Но в то же время необходим учет взаимодействий, происходящих в организме при введении данных препаратов, динамики их распределения и механизма вывода из организма. В этом плане весьма перспективным направлением является моделирование биологических систем, анализ физико-химических параметров при изменении состава изучаемых объектов.

По данным литературных источников [2–4], кровезаменителями являются введенные в кровяное русло кровезамещающие жидкости (водные растворы высокомолекулярных веществ), временно выполняющие роль крови как своеобразного «жидкого органа». Особые требования к полимерам-кровезаменителям: длительно удерживаться в кровяном русле, для чего молярная масса полимера должна быть достаточно высокой; полностью выводиться из организма или вступать в обмен веществ; обладать постоянными физико-химическими свойствами (осмотическим давлением, вязкостью и др.), близкими по значению соответствующим показателям плазмы крови.

Как известно, доставка лекарственных препаратов к пораженному органу в организме производится посредством кровеносной системы или в частном случае — крови, при этом одними из лучших заменителей плазмы крови являются разбавленные растворы поливинилового спирта (как дезинтоксикаторы $M_g = 10000$) либо физиологический раствор (0,9 % раствор хлорида натрия). Все кровезаменители готовят на физиологическом растворе с доведением pH до 5–7 [2]. Поэтому определение гидродинамических параметров смесей полимер — сильный электролит является актуальным не только с химической, но и с медицинской точки зрения.

Экспериментальная часть

Вискозиметрические исследования проводились с использованием вискозиметра марки ВПЖ-2 по следующей методике [5–6]. Используемые реактивы (хлорид натрия (NaCl) «х.ч.», $C = 0,001$ М), поливиниловый спирт ($M = 2,0053 \cdot 10^4$ г/моль), $C = 0,001, 0,1, 10$ г/л. Молекулярная масса поливинилового спирта определялась вискозиметрическим методом [7]. Растворы были приготовлены путем

растворения точной навески в дистиллированной воде. Используемые реактивы имели квалификацию «х.ч.», «ч.д.а.» и «ос.ч.».

Обсуждение результатов

Особое внимание следует уделить физико-химическим свойствам (осмотическое давление, вязкость полимеров), для плазмы крови вязкость в 1,8–2,2 раза больше, чем для воды. Результаты измерения вязкости и плотности растворов поливинилового спирта в интервале концентраций 10^{-2} – 10^{-7} г/л при 298 К приведены в таблице 1.

Таблица 1

Плотность, удельная и относительная вязкость растворов ПВС при 298 К

$C(\text{ПВС}), \%$	$d_{20}^4, \text{г/см}^3$	$\eta/\eta_0, \text{сПз}$	$\eta_{\text{уд}}, \text{сПз}$	$\eta_{\text{уд}}/C$
10^{-2}	0,9112	1,0158	0,0158	1,58
10^{-3}	0,9113	0,9879	-0,0121	-6,05
10^{-4}	0,9112	0,9693	-0,0307	-102,33
10^{-5}	0,9095	0,9647	-0,0353	-883,72
10^{-6}	0,9096	0,9609	-0,0391	-7813,95
10^{-7}	0,9095	0,9581	-0,0419	-69767,40

Из данных таблицы видно, что увеличение концентрации способствует возрастанию вязкости и, как следствие, изменению гидродинамических размеров. Сравнивая полученные данные с вязкостью плазмы крови, можно сделать вывод, что наиболее близкой концентрацией ПВС является 10^{-1} – 10^{-2} г/л.

Авторами [8] методом динамического светорассеяния (ДСР) изучен характер агрегации макромолекул ПВС в растворе в зависимости от концентрации полимера c , температуры раствора T , времени выдержки раствора τ и типа растворителя. Выявлено, что для слабо концентрированных растворов ПВС (> 6 г/л) наблюдается только один пик, отвечающий гидродинамическому радиусу изолированной цепи макромолекулы $R_h = 14,8$ нм.

Как отмечалось ранее [2], все заменители плазмы готовятся на физиологическом растворе, который содержит 0,9 % NaCl (0,156 моль/л). В связи с этим возникает вопрос, как присутствие хлорида натрия в достаточно высокой концентрации сказывается на реологических свойствах растворов плазмозаменителей, и в частности поливинилового спирта. Для ответа на этот вопрос были проведены исследования вязкости и других реологических характеристик растворов поливинилового спирта в присутствии хлорида натрия ($C = 0,001$ М), в качестве варьируемых параметров определены соотношения поливиниловый спирт:раствор электролита 3:1; 1:1; 1:3, концентрация полимера 10; 0,1; 0,001 г/л, температура 298–328 К (табл. 2).

Таблица 2

Удельная и относительная вязкость растворов ПВС в присутствии хлорида натрия при 298 К

	$\tau_{\text{ср}}, \text{с}$	$\eta/\eta_0, \text{сПз}$	$\eta_{\text{уд}}, \text{сПз}$	$\eta_{\text{уд}}/C$
0,0001 % ПВС	2,084	0,9693	-0,0307	-306,98
ПВС:NaCl				
3:1	2,116	0,9842	-0,0158	-210,853
1:1	2,030	0,9442	-0,0558	-1116,28
1:3	2,062	0,9591	-0,0409	-1637,21
0,01 % ПВС	2,184	1,0158	0,0158	1,58
ПВС:NaCl				
3:1	2,156	1,0028	0,0028	0,3721
1:1	2,160	1,0047	0,0047	0,9302
1:3	2,072	0,9637	-0,0363	-14,51
1 % ПВС	3,234	1,5042	0,5042	0,5042
ПВС:NaCl				
3:1	2,548	1,1851	0,1851	0,2468
1:1	2,346	1,0912	0,0912	0,1823
1:3	2,348	1,0921	0,0921	0,3684

Показано, что введение сильного электролита в случае низких концентраций раствора полимера приводит к снижению вязкости раствора, что говорит о незначительном изменении конформаций макромолекулярных цепей во всем интервале соотношений. Следовательно, раствор электролита не взаимодействует с функциональными группами поливинилового спирта.

Обратная картина наблюдается при добавлении электролита (хлорида натрия) к более концентрированному раствору полимера: имеет место повышение вязкости, причем максимальное значение характерно для соотношения ПВС:NaCl, равного 1:1 для 0,01 % ПВС.

Далее по формуле Флори-Фокса [9] были рассчитаны невозмущенные размеры макромолекул. Результаты отражены в таблице 3.

Таблица 3

Изменение гидродинамических характеристик растворов смесей ПВС:NaCl при T = 298 К

Раствор	$[\eta]$, см ³ /г	$M \cdot 10^{-4}$, г/моль	$\langle \bar{h} \rangle^2$, м	$n \cdot 10^{-2}$	$\sin \theta/2$	l	$(\langle \bar{h} \rangle^2)^{1/2}$, нм
Исходн. ПВС	0,16	2,053	$1,00 \cdot 10^{-12}$	4,66	0,2201	0,154	408
ПВС:NaCl							
3:1	0,37	2,053	$1,94 \cdot 10^{-12}$	4,66	0,2201	0,154	1392,347
1:1	0,94	2,053	$3,58 \cdot 10^{-12}$	4,66	0,2201	0,154	1892,664

Показано, что для поливинилового спирта среднеквадратичное расстояние между концами принимает высокие значения, следовательно, макромолекула полимера является жесткой. Это обусловлено наличием боковых заместителей, образующих водородные связи как между собой, так и растворителем, которые увеличивают потенциальный барьер вращения. Расстояние от макромолекулярной цепи до центра тяжести клубка составляет 408 нм.

Как видно из данных таблицы 3, имеет место увеличение невозмущенных размеров макромолекул при добавлении сильного электролита, что говорит о протекании процессов экранирования макромолекулярных цепей за счет электростатических взаимодействий.

Однако указанные выше системы уже являются многокомпонентными, поэтому требуют оптимизирования как во времени, так и в количестве опытов, а следовательно, применения метода математического планирования [10] (табл. 4).

Таблица 4

Изменение реологических свойств растворов смеси поливиниловый спирт:электролит (C(NaCl)=0,001 моль/л)

№ опыта	T, К	C _{ПВС} , г/л	Соотношение ПВС:NaCl	η , сПз
1	298	0	3:1	0,8083
2	298	0,1	1:1	1,0047
3	298	0,001	1:3	0,9591
4	308	0	1:1	0,4148
5	308	0,1	1:3	0,9383
6	308	0,001	3:1	0,9551
7	318	0	1:3	0,0213
8	318	0,1	3:1	0,9633
9	318	0,001	1:1	0,9385

На основании данных по изменению стационарного потенциала систем были получены частные зависимости от каждого фактора. Затем, используя матрицы, осуществляли выборку на каждый уровень фактора. В результате обработки экспериментальных данных получены частные зависимости и обобщенное уравнение. Полученные математические модели позволяют находить величину вязкости при любых задаваемых условиях:

$$y_{об}(\eta_{уд}) = \frac{(-0,014t + 1,273)(-5359C_{ПВС}^2 + 541,5C_{ПВС} + 0,414)(0,538C_{ПВС:NaCl} + 0,508)}{0,778^2}$$

Для оценки адекватности значений функций отклика, полученных экспериментально и расчетным путем, на основе обобщенных уравнений рассчитаны коэффициенты множественной корреляции [10], которые представлены в таблице 5.

Т а б л и ц а 5

Коэффициенты корреляции уравнений для системы ПВС–NaCl

Функция	R	t_R
$\eta = f(T)$	0,998	31,62
$\eta = f(C_{\text{ПВС}})$	0,999	31,62
$\eta = f(\text{соотношение ПВС:электролит})$	0,998	31,62

Анализируя полученные результаты, можем сделать вывод о том, что использование разработанных математических моделей на основе вероятностно-детерминированного подхода вполне правомерно для данных систем. Впервые рассчитаны кинетические параметры процессов ассоциации поливинилового спирта с хлоридом натрия (табл. 6, 7).

Т а б л и ц а 6

Изменение кинетических параметров процессов взаимодействия в растворах смесей полимер-соль

$C_{\text{ПВС}}$, г/л	Соотношение ПВС:NaCl	E_a , кДж/моль	$\ln A$	ΔS^\ddagger , Дж/моль·К			
				278	283	288	293
0,001	3:1	61,49	11,48	188,63	188,61	188,59	188,58
	1:1	63,33	12,11	200,56	200,54	200,53	200,51
	1:3	219,70	41,61	765,41	765,40	765,38	765,36
0,1	3:1	50,87	9,52	151,04	151,02	151,00	150,99
	1:1	53,44	10,24	164,93	164,91	164,90	164,88
	1:3	97,41	18,82	329,10	329,08	329,06	329,05

Т а б л и ц а 7

Изменение энтальпии активаций при влиянии температуры и концентрации полимера

$C_{\text{ПВС}}$, г/л	Соотношение ПВС:NaCl	ΔG^\ddagger , кДж/моль			
		T , К			
		278	283	288	293
0,001	3:1	4,43	3,40	2,38	1,36
	1:1	2,95	1,87	0,79	-0,29
	1:3	2,29	-1,62	-5,52	-9,43
0,1	3:1	4,26	3,42	2,59	1,76
	1:1	2,96	2,06	1,16	0,25
	1:3	1,30	-0,42	-2,15	-3,87

Показано, что увеличение соотношения ПВС и NaCl приводит к повышению энергии активации, что свидетельствует о смене режима кинетического на диффузионный. При избытке ионов натрия происходит резкий скачок энергии активации, уменьшение количества свободных OH групп, т.е. не связанных с ионом металла. Для высоких концентраций ПВС характерен кинетический режим взаимодействия ионов натрия с ПВС. Отсутствие резкого скачка при соотношении 1:3 ПВС и NaCl свидетельствует об образовании донорно-акцепторных комплексов. Повышение концентрации ПВС приводит к снижению энергии активации, это объясняется повышением количества вакантных мест для связывания полимера с ионами натрия.

При повышении температуры происходит увеличение энтропии системы, что говорит о хаотичности расположения макромолекул в растворе. Это объясняется внедрением ионов натрия и разрыванием полимерного клубка, а также взаимным отталкиванием одноименно заряженных полимерных цепей. При повышении концентрации происходит снижение энтропии, что может быть вызвано ограничением количества доступных функциональных групп и непосредственным взаимодействием между полимерными цепями. При повышении температуры наблюдается понижение энтропии сис-

темы, так как увеличивается подвижность иона хлора и натрия, связь между ионами хлора и натрия ослабевает, а также повышается гибкость макромолекулярных цепей. Происходит изменение конформаций макромолекул, которые переходят в положение, обеспечивающее минимум затрат энергии. При повышении концентрации происходит снижение энтропии во всем интервале температур за счет ограниченности движения и образования водородных связей между цепями ПВС. При соотношениях полимер–соль 3:1, 1:1 наблюдается равномерное понижение энтропии активации, значит, электролит не оказывает значительного влияния на структуру растворов ПВС. При соотношении 1:3 происходит резкое понижение энтропии активации. Это говорит об образовании локализованных агломератов NaCl с ПВС, однако отталкивания и разворачивания цепей полимера не происходит вследствие наличия стерических препятствий.

При увеличении доли хлорида натрия в растворе наблюдается некоторая стабилизация переходного состояния, особенно при низких температурах. Для температуры 283 К характерно увеличение стабильности, вплоть до смещения равновесия в сторону прямой реакции. При соотношении ПВС:NaCl 1:3 наблюдается более сильное взаимодействие полимера с ионами электролита. Повышение температуры способствует стабилизации промежуточного комплекса, вследствие чего возможно образование соединений включения, в которых роль «хозяина» выполняет полимер, а «гостем» служат ионы натрия и хлорид ионы, особенно для концентрации полимера 0,1 г/л. Переходное состояние более стабильно в интервале температур 283–293 К для концентрации 0,001 г/л, следовательно, образование прочных комплексов затруднено.

References

1. *Graham D., Faulds K., Smith E., Thompson D., Dougan J., McKenzie F., Stokes R., Ingram A.* Chemistry in the New World of Bioengineering and Synthetic Biology. — 22–24 Sept. 2008. — Said Business School, Oxford, UK, 2008. — P. 109.
2. *Plate N.A., Vasil'ev A.E.* Physiologically aktive polimers. — M.: Chemistry, 1986. — 296 p.
3. *Plate N.A.* Polimers for medicine // Science in USSR. — 1986. — № 1. — P. 2–9.
4. *Manabu S.* Polymers of medical appointment. — M.: Medicine, 1981. — 248 p.
5. *Kurenkov V.F.* Practicum on Polymers' Physic and Chemistry. — M.: Chemistry, 1990. — 300 p.
6. *Karetnikov G.S., Kozyreva N.A., Kudryashov I.V.* Practicum on Physichal Chemistry. — M.: Vysh. shk., 1986. — 495 p.
7. *Gorbachev S.V.* Practicum on Physichal Chemistry. — M.: Vysh. shk., 1974. — 496 p.
8. *Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Nordmeier E., Nierling W., Lechner M.D.* Processes of structure forming in aqueous solutions of polyvinyl alcohol // Highly molecular compounds. Series A. — 1999. — Vol. 41. — № 6. — P. 1035–1039.
9. *Tager A.A.* Polymers' Physico-Chemistry. — M.: Chemistry, 1985. — 253 p.
10. *Malyshev V.P.* Mathematical planning of metallurgical and chemical experiment. — Alma-Ata: Science, 1977 — 37 p.