УДК 532.135+544.015.3

В.Г. Погребняк [а], О.Р. Кондрат [а], І.В. Перкун [а], А.В. Погребняк [б], Т.О. Колісниченко [в], К.А. Сефіханова [г], С.О. Гапоненко [б]

ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ ПОЛІМЕРНОЇ СИСТЕМИ ПОЛІЕТИЛЕНОКСИД–ВОДА

[а] Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ, Україна
[б] Університет митної справи та фінансів, м. Дніпро, Україна
[в] Таврійський державний агротехнологічний університет імені Дмитра Моторного, м. Запоріжжя, Україна
[г] Київський національний університет культури та мистецтв, м. Київ, Україна

В даній роботі експериментально встановлено, що у водних розчинах поліетиленоксиду (ПЕО) на графіках залежності в'язкості від молекулярної маси виділяється специфічна «перехідна» ділянка, характерна тільки для цих розчинів. Результати з в'язкості водних розчинів ПЕО розглянуто з урахуванням нетривіальності термодинаміки цих розчинів. Така нетривіальність зумовлена відносно близьким сусідством нижньої критичної температури змішування із концентраційною ділянкою температур плавлення та кристалізації. Ці обставини часто роблять водні розчини ПЕО кінетично нестабільними, без чого неможливо правильно інтерпретувати їх фізичні властивості. Аналіз фазових рівноваг у системі полімер–розчинник дозволив зробити коректні висновки про структуроутворення та передбачити появу тих чи інших структурних форм розчину на різних ділянках фазової діаграми. Виявлена «проміжна» ділянка на графіках залежності в'язкості від молекулярної маси інтерпретується як флуктуаційна сітка, посилена «другим фактором» (кристалізацією), що виникає завдяки особливій діаграмі стану системи ПЕО–вода. Виходячи з діаграми стану цієї системи показано, що в інтервалі температур 0–90^{0}С у концентраційному діапазоні 0–5% в системі залишаються надмолекулярні частинки (НМЧ), параметри яких залежать від зразка полімеру та способу розчинення. Візуально такі розчини прозорі, а НМЧ виявляються методом спектра мутності на фотоелектроколориметрі або спектрофотометрі. НМЧ мають кристалічну природу і являють собою фрагменти кристалітів полімеру, структура яких, у свою чергу, залежить від способу синтезу, подальшого оброблення та зберігання полімеру.

Ключові слова: розчин полімеру, поліетиленоксид, в'язкість, фазовий аналіз, структуроутворення, кінетична нестабільність, спектр мутності, надмолекулярні частинки.

DOI: 10.32434/0321-4095-2025-163-6-50-56

Вступ

Обговорення властивостей розчинів полімерів, включно з методичними прийомами їх приготування, без врахування відповідної діаграми стану часто породжує безліч непорозумінь та хибних інтерпретацій. Аналіз фазових рівноваг у системі полімер–розчинник дозволяє зробити коректні висновки про структуроутворення та пе-

© В.Г. Погребняк, О.Р. Кондрат, І.В. Перкун, А.В. Погребняк, Т.О. Колісниченко, К.А. Сефіханова, С.О. Гапоненко, 2025

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

V.G. Pogrebnyak, O.R. Kondrat, I.V. Perkun, A.V. Pogrebnyak, T.O. Kolisnychenko, K.A. Sefikhanova, S.O. Gaponenko

редбачити появу тих чи інших структурних форм розчину на різних ділянках фазової діаграми. Наявність різних структурних форм може істотно впливати на експлуатаційні властивості полімерної системи, яку застосовують в якості активного агента при заводнені нафтоносних пластів і промиванні нафтогазових свердловин [1], гідрорізанні матеріалів [2,3], при гідроструминній водополімерній перфорації свердловин нафти і газу [4], для зниження тертя в турбулентних потоках [5,6], при освітленні рідин полімерними флокулянту [7], при локалізації радіоактивних забруднень в літосфері [8] та в інших технологічних процесах [9–11].

Тому метою даної роботи є експериментальне дослідження в'язкості водних розчинів поліетиленоксиду (ПЕО) в широкому діапазоні молекулярних мас і аналіз отриманих результатів з урахуванням нетривіальності термодинаміки цих розчинів. Нетривіальність зумовлена відносно близьким сусідством нижньої критичної температури змішування (НКТЗ) із концентраційною ділянкою температур плавлення та кристалізації. Ці обставини часто роблять водні розчини ПЕО кінетично нестабільними, без чого неможливо правильно інтерпретувати їх фізичні властивості [12–14].

Методика експерименту

Розчини готували шляхом змішування наважок ПЕО молекулярних мас $4{,}3\cdot10^2$, $1\cdot10^3$, $2\cdot10^3$, $3\cdot10^3$, $5\cdot10^3$, $6{,}8\cdot10^3$, $2{,}5\cdot10^4$, $3{,}7\cdot10^4$, $2\cdot10^5$, $5\cdot10^5$, $1\cdot10^6$, $3\cdot10^6$, $4\cdot10^6$ на кг розчину та розчинника при слабкому механічному перемішуванні. Водні розчини ПЕО готували при кімнатній температурі в дистильованій воді. Перед вимірюваннями розчини ПЕО витримували в герметично закритій темній посудині протягом ~24 годин. Молекулярну масу визначали віскозиметричним методом з використанням рівняння Марка-Куна-Хаувінка:

$$[\eta] = 1{,}25\cdot10^{-4}\,M^{0{,}78} \text{ при } M>3000.$$

Вимірювання в'язкості виконували на капілярному віскозиметрі типу Уббелоде з пристроєм для створення різних тисків за яких відбувалося витікання рідини. Діаметри капілярів віскозиметра варіювали від $0{,}3\cdot10^{-3}$ до $5\cdot10^{-3}$ м. Характеристичну в'язкість вимірювали на ротаційному віскозиметрі. Мінімальні швидкості зсуву, при яких проводили вимірювання характеристичної в'язкості, були близько 1 $с^{-1}$. Похибка вимірювань в'язкості не перевищувала 1%.

Діаграму стану системи ПЕО–вода отримано за допомогою методу розсіювання світла та мікрокалориметрії з похибкою ~0,5%. Наявність надмолекулярних частинок (НМЧ) у водних розчинах ПЕО була підтверджена методом реєстрації спектра мутності на фотоелектроколориметрі.

Результати і їх обговорення

На рис. 1 наведено криві, що показують залежність найбільшої ньютонівської в'язкості (η_0) водних розчинів ПЕО різних концентрацій від молекулярної маси ПЕО при 20^0С. Зі збільшенням η_0 тангенс кута нахилу ($tg\varphi_\eta$) лінійних ділянок на ділянці I зростає, наближаючись до одиниці, тоді як на ділянці II він становить 3,2–3,5 незалежно від концентрації ПЕО. Ці дані узгоджуються з результатами, отриманими для великої кількості різних за природою полімерів із гнучкими ланцюгами [9].

Відомо правило для розчинів гнучколанцюгових лінійних полімерів, згідно з яким існує критичний добуток молекулярної маси на концентрацію, нижче і вище якого закон зміни в'язкості залежно від М С або М і С окремо є різним. Зазвичай на білогарифмічних графіках η_0–С, η_0–М або η_0–С ця закономірність добре апроксимується перетином двох прямих ліній із меншим нахилом нижче і більшим нахилом вище «критичних» М, С або МЧС [9].

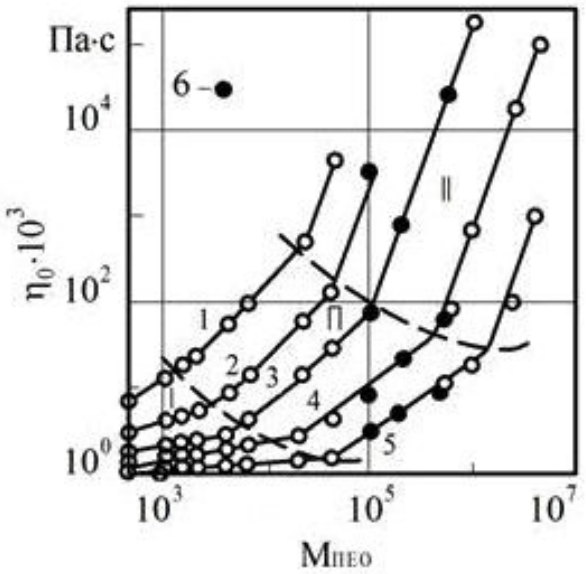

Рис. 1. Залежність найбільшої ньютонівської в'язкості водних розчинів ПЕО різних концентрацій від молекулярної маси при температурі 25^0С. $C_{ПЕО}$: 1 – 40%; 2 – 20%; 3 – 10%; 4 – 3%; 5 – 1%; 6 (■) – [9]

Згідно з існуючими інтерпретаціями, у «закритичній» ділянці розчин має структуру флуктуаційної сітки, вузли якої утворені зачепленнями або перехрестями макромолекул. Оскільки очевидно, що перехід від однієї структури розчину до іншої не може бути дуже різким, «критична» точка перетину двох прямих визначається їх екстраполяцією, і доцільніше говорити про вузьку перехідну ділянку.

Проте для водних розчинів ПЕО ця ділянка, незалежно від того, що саме відкладається на осі абсцис (рис. 1), виявилася настільки широкою, що екстраполяційні процедури, метою яких є заміна ділянки точкою, вже апріорі (хоча це можна строго довести) некоректні. Більше того, «перехідна» ділянка (рис.1, ділянка П,) характеризується настільки малою кривизною, що цілком допустимо замінити дугу хордою; у результаті звичні графіки для молекулярної (або концентраційної) залежності в'язкості замість двох прямих розпадаються на три, які відрізняються нахилом: значення тангенса кута нахилу проміжної прямої лежить між $tg\varphi_{\eta I}$ і $tg\varphi_{\eta II}$, тобто менше значення для асимптотичної прямої завершеної флуктуаційної сітки. Можна було б припустити, що ділянка П обумовлена полідисперсністю зразків ПЕО. Але експерименти з вузькими фракціями, де «проміжна» ділянка зберігається, спростовують це припущення. Усе це може свідчити про те, що у водних розчинах ПЕО на графіках залежності в'язкості від молекулярної маси виділяється специфічна ділянка (рис. 1, ділянка П,), характерна тільки для цих розчинів, а можливо, і для інших полімерів зі схожими властивостями.

Щоб зрозуміти причини існування «проміжної» ділянки, необхідно враховувати особливості фазової діаграми цієї системи. Для неї характерне близьке сусідство «перевернутої» бінодалі (рис. 2,а) та лінії «кристалічного» розділення фаз (рис. 2,б). На рис. 2,а темними точками показані дані, що наведені в літературі [15]. Тому природно пояснити дві ділянки утворення флуктуаційної сітки («проміжну» і «звичайну» – асимптотичну) співіснуванням двох типів флуктуацій: гетерофазних, серед яких домінують кристалізаційні, та швидко зростаючих гомофазних типу зачеплень або міжмолекулярних контактів.

В інших розчинниках (хлороформі, бензолі, ацетоні) «проміжна» ділянка також спостерігається, хоча виражена слабше. В органічних розчинниках фазова діаграма характеризується «звичайною» бінодалю [9], а на ділянці достатніх розведень температура кристалізації розташована значно нижче верхньої критичної температури змішування (ВКТЗ); тому синергізму двох типів гетерофазних флуктуацій бути вже не повинно. Те, що «проміжна» ділянка все ж виникає, можна пояснити кристалізаційними флуктуаціями. Інакше кажучи, домінуючу роль у формуванні «проміжної» ділянки відіграють саме вони, але в водних розчинах їх вплив посилюється. Це підтверджується фактом, що в системі ПЕО–вода (принаймні, для високомолекулярних ПЕО) у концентраційних і температурних ділянках вище лінії ліквідусу спостерігали утворення надмолекулярних частинок (НМЧ), що становлять не більше 5% від маси полімеру. Тобто система ПЕО–вода на ділянці П (рис. 1) не відповідає стану термодинамічно стійких розчинів.

Таким чином, «проміжну» ділянку можна інтерпретувати як флуктуаційну сітку, посилену «другим фактором» (кристалізацією), що виникає завдяки особливій діаграмі стану системи ПЕО–вода. Цей «другий фактор» діє (формально) точно так, як, наприклад, відомий факт про водневі зв'язки в розчинах сополімерів метилметакрилату та метакрилової кислоти в дихлоретані [9].

Звісно, виникає питання: чому «другий фактор» практично перестає діяти на «третій» ділянці (рис. 1, ділянка II,), де величина тангенса кута нахилу дорівнює ~3,4? На цій ділянці в'язкість вже настільки велика, що швидкість нуклеації падає майже до нуля; принаймні, нею тепер можна знехтувати в реальних експериментах, і «другий фактор» зникає: система повертається до «нормальної» ситуації.

Все це стосується рівноважного наближення, яке дозволяє у загальних рисах передбачити структуру на будь-якій ділянці системи, незалежно від способу досягнення відповідної точки.

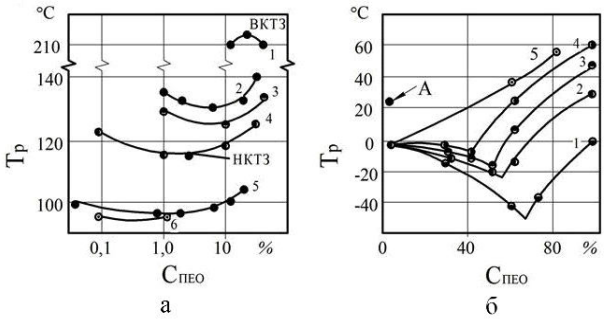

Рис. 2. Діаграма стану системи ПЕО–вода:
а – бінодалі, $M_{ПЕО}$: 1 – $3\cdot10^3$; 2 – $5\cdot10^3$; 3 – $6{,}8\cdot10^3$; 4 – $3{,}7\cdot10^4$; 5 – $2\cdot10^5$; 6 – $3\cdot10^6$;
б – криві «кристалічного» розділення фаз, $M_{ПЕО}$: 1 – $4{,}3\cdot10^2$; 2 – 10^3; 3 – $3{,}8\cdot10^3$; 4 – $3{,}7\cdot10^4$; 5 – $3\cdot10^6$

Однак характер і тривалість життя надмолекулярних структур залежать не тільки від фазового, але й від релаксаційного стану. Відомо, що релаксаційні стани не мають чітко визначених меж, і інтервали переходу між ними значною мірою залежать від способу вимірювання. Відповідно, і структуроутворення в розчині при різних способах досягнення відповідної точки може розвиватися по-різному.

У водних розчинах ПЕО характерна наявність «перевернутої» бінодалі – НКТЗ, вище якої полімер випадає з розчину у вигляді об'ємного гелю. Гранична температура залежить від концентрації та молекулярної маси полімеру (рис. 2,а), і також від наявності в розчині електролітів, що висолюють полімер (рис. 3). Така поведінка узгоджується з припущенням, що розчинність ПЕО у воді зумовлена утворенням водневих зв'язків.

Виходячи з діаграми стану системи ПЕО–вода, можна вважати, що НМЧ мають кристалічну природу і являють собою фрагменти кристалітів полімеру, структура яких, своєю чергою, залежить від способу синтезу, подальшого оброблення та зберігання полімеру.

Крива ліквідусу на діаграмі стану (рис. 2,б) була отримана традиційним методом – диференціальним термічним аналізом і, таким чином, стосується основної маси полімеру, а існування найбільш досконалих кристалітів залишається поза полем зору методики через їх невелику частку в полімері. Водночас, ці кристаліти та їх фрагменти можуть суттєво впливати на властивості водних розчинів ПЕО. По-перше, їх присутність у розчині викликає методичні труднощі визначення молекулярних і термодинамічних параметрів полімеру методом класичного світлорозсіювання та іншими методами, чутливими до НМЧ. По-друге, присутність НМЧ у водних розчинах ПЕО може впливати на техніко-експлуатаційні показники цих розчинів, які широко застосовуються у різних технологічних процесах [1–11]. По-третє, ці кристаліти мають значення «скріпок», які перешкоджають розчиненню полімеру навіть у випадку дуже розбавлених розчинів за звичайних температур. Вони залишаються в розчині після макророзчинення зразка полімеру, коли розчин має візуально однорідний вигляд.

Отже, поряд із кривою «макроліквідусу» (рис. 2,б, ліквідус 1), що стосується основної маси полімеру, має існувати інша крива ліквідусу, відповідальна за НМЧ у розчині. Таку криву «мікроліквідусу» вдалося отримати методом спектру мутності, вимірюючи швидкість розчинення НМЧ залежно від температури та концентрації розчину ПЕО. Сукупність температур, визначених таким чином у певному діапазоні концентрацій, і формує «мікроліквідус» (ліквідус 2). Як видно з рис. 4, крива ліквідусу 2 значно зміщена в зону низьких концентрацій і вищих температур, що свідчить про більш досконалу структуру НМЧ порівняно із загальною масою кристалітів.

У практичному відношенні крива ліквідусу 2 позначає лінію на діаграмі стану, нижче якої не відбувається розчинення НМЧ; однак тут не

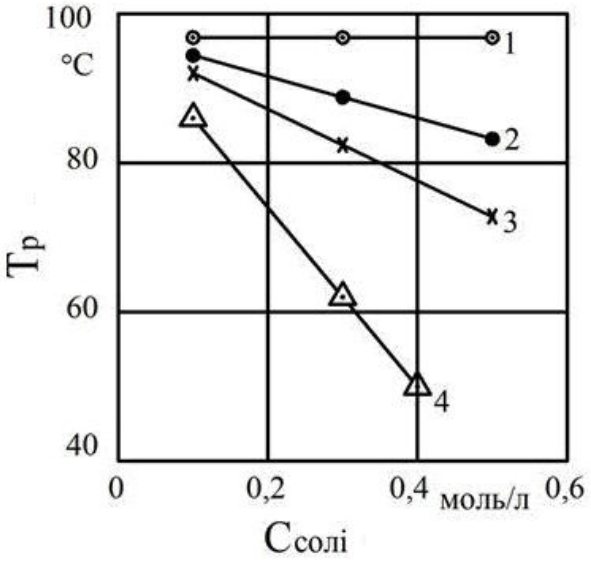

Рис. 3. Залежність температури випадання поліетиленоксиду молекулярної маси 310^6 від концентрації солі: $C_{ПЕО}$=0,65%; 1 – KI; 2 – KCl; 3 – KF; 4 – $MgSO_4$

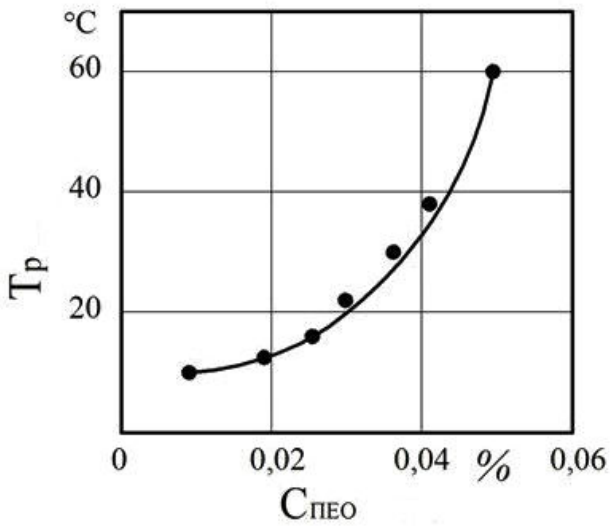

Рис. 4. Крива ліквідусу 2 в системі ПЕО–вода $M_{ПЕО}=3\cdot10^6$

формуватимуться й нові НМЧ, оскільки вони вже присутні в системі. Якщо наявні у розчині НМЧ розплавити або видалити ультрацентрифугуванням, то нижче кривої ліквідусу 2 мають утворюватися нові НМЧ. Вище кривої ліквідусу 2 відбувається плавлення НМЧ у дуже широкому температурному інтервалі, включаючи ділянку аморфного розділення, що становить інтерес у зв'язку з накладенням ділянок фазового розділення різної термодинамічної природи.

Аморфне розділення фаз характеризується дуже короткими часами релаксації, які неможливо кількісно виміряти за допомогою традиційної апаратури. У порівнянні з цим, часи релаксації кристалічних частинок є величезними та вимірюються добами.

Враховуючи характер діаграми стану на рис. 4, можна пояснити складну зміну мутності системи ПЕО–вода при підвищенні температури з подальшим її охолодженням. Плавне зменшення мутності пов'язане з плавленням кристалітів, яке відбувається у широкому температурному діапазоні. Як тільки конфігураційна точка перетинає бінодаль, майже миттєво відбувається фазове розділення рідина–рідина, яке можна спостерігати навіть візуально, оскільки система стає дуже мутною. У цей же час НМЧ, як кристалічні частинки, продовжують плавитися. Після незначного зниження температури, достатнього для виходу конфігураційної точки з ділянки аморфного розділення, гетерогенні ділянки аморфного розділення зникають, і система стає прозорою. При цьому НМЧ виявляються частково розплавленими – тим більше, чим довше система перебувала при високій температурі на ділянці аморфного розділення. Ці спостереження також свідчать на користь незалежності процесів фазового розділення аморфного і кристалічного типу.

Таким чином, у конфігураційних точках, розташованих вище ліквідусу 2, відбувається розчинення частинок, які являють собою фрагменти найбільш досконалих кристалітів вихідного зразка полімеру. Параметри цих частинок, що залишаються в системі після розчинення основної маси полімеру (розміри, чисельна та масово-об'ємна концентрація), залежать від зразка полімеру, а головне – від тривалості його зберігання. Справа в тому, що полімер, як правило, зберігається в умовах переохолодження відносно ліквідусу 1, тому при зберіганні полімер кристалізується, що й приводить до збільшення концентрації частинок після розчинення основної маси полімеру.

Отже, ліквідус 2 характеризує частинки, що сформувалися в зразку полімеру неконтрольованим чином: при виділенні полімеру з розчину після його синтезу, у процесі висушування, зберігання тощо, внаслідок переміщення конфігураційної точки під криву ліквідусу 1 та її перебування там у процесі зберігання повітряно-сухого (5–8% води) зразка полімеру.

Під кривою ліквідусу 2 частинки залишатимуться необмежено довго, що слід враховувати при практичному застосуванні водних розчинів ПЕО, а також при їх дослідженні методами, чутливими до присутності частинок у розчині (світлорозсіювання, динамічне подвійне променезаломлення в потоці тощо). Близькість концентрацій, при яких мутність системи прямує до нуля (відсутність частинок у межах чутливості методу) як при розбавленні системи (переміщення конфігураційної точки справа наліво), так і при концентруванні (переміщення конфігураційної точки зліва направо), свідчить про близькість зафіксованої точки ліквідусу 2 до її рівноважного значення. Таким чином, на досить великій ділянці діаграми стану (правіше ліквідусу 2) у системі співіснують дві фази: розчин полімеру та кристаліти, які становлять незначну частку полімеру (<0,1%).

Досвід показує, що ці кристаліти не впливають на вимірювання характеристичної в'язкості, але значною мірою ускладнюють застосування класичних варіантів методів світлорозсіювання та динамічного подвійного променезаломлення.

Висновки

1. Експериментально показано, що у водних розчинах поліетиленоксиду на графіках залежності в'язкості від молекулярної маси виділяється специфічна «перехідна» ділянка, характерна тільки для цих розчинів. Існування «проміжної» ділянки обумовлено особливістю фазової діаграми системи ПЕО–вода. Для неї характерне близьке сусідство «перевернутої» бінодалі та лінії «кристалічного» розділення фаз. Дві ділянки утворення флуктуаційної сітки («проміжна» і «звичайна» – асимптотична) пов'язані співіснуванням двох типів флуктуацій: гетерофазних, серед яких домінують кристалізаційні, та швидко зростаючих гомофазних типу зачеплень або міжмолекулярних контактів.

2. Доведено, що аналіз фазових рівноваг у системі полімер–розчинник дозволяє зробити коректні висновки про структуроутворення та передбачити появу тих чи інших структурних форм розчину на різних ділянках фазової діаграми.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Recent* advances in polymer flooding in China / Song K., Tao J., Lyu X., Xu Y., Liu S., Wang Z., Liu H., Zhang Y., Fu H., Meng E., Liu M., Guo H. // Molecules. – 2022. – Vol.27. – No.20. – Art. No. 6978.

2. *Influence* of geometric and dynamic parameters of a water-polymer jet on characteristics of food products hydro-cutting process / Pogrebnyak A., Pogrebnyak V., Perkun I., Vasyliv N. // Ukr. Food J. – 2020. – Vol.9. – No.1. – P.197-208.

3. *Thermal* effects in the flow of a polymer aqueous solution through a hydrocutting jet-forming head / Pogrebnyak A.V., Perkun I.V., Pogrebnyak V.G., Shimanskii V.Y. // J. Eng. Phys. Thermophys. – 2021. – Vol.94. – No.1. – P.137-142.

4. *Perforation* of oil and gas wells by a high-velocity jet of polymer solution / Pogrebnyak V.G., Chudyk I.I., Pogrebnyak A.V., Perkun I.V. // Nafta-Gaz. – 2022. – Vol.78. – No. 1. – P.3–12.

5. *Drag-reducing* polyethylene oxide improves microcirculation after hemorrhagic shock / Zeng Z., Zhang Q., Gao Y., Li T., Dai X., Huang Q., Chen Z. // J. Surg. Res. – 2016. – Vol.202. – No.1. – P.118-125.

6. *Povkh I.L., Pogrebnyak V.G., Toryanik A.I.* Relation between molecular structure of polyethylene oxide solutions and drag reduction // J. Eng. Phys. – 1979. – Vol.37. – No.4. – P.1131-1136.

7. *Intensification* of the technological process of fruit juice clarification by the PEO and GPAA flocculants / Perkun I., Pogrebnyak V., Shcholokova H., Pogrebnyak A., Korneyev M., Vishnikina O., Haponenko S. // J. Chem. Technol. – 2024. – Vol.32. – No.4. – P.1098-1108.

8. *Voloshin V.S.* Ecological technology of creating waterproof screens. – Donetsk: Knowledge, 2010. – 482 p.

9. *Kroschwitz J.I., Mark H.F.* Encyclopedia of polymer science and technology. – John Wiley & Sons, Inc., 2002. – 818 p.

10. *Coil-uncoiled* chain transition of polyethylene oxide solutions under convergent flow / Pogrebnyak A., Chudyk L, Pogrebnyak V., Perkun I. // Chem. Chem. Technol. – 2019. – Vol.13. – No. 4. – P.465-470.

11. *Relationship* between the molecular structure of aqueous solutions of polyethylene glycol and the compactness of double-stranded DNA molecules / Salyanov V.I., Pogrebniak V.G., Skuridin S.G., Lortkipanidze G.B., Chidzhavadze Z.G., Toryanik A.I., Yevdokimov Yu.M. // Mol. Biol. – 1978. – Vol.12. – No. 3. – P.485-495.

12. *Pogrebnyak V.G., Ivanyuta Y.F., Frenkel' S.Y.* Structure of the hydrodynamic field and distortions of molecular shape of flexible polymers under free-converging flow conditions // High-Mol. Compd. A. – 1992. – Vol.34. – No. 3. – P.133-138.

13. *Structure* and intermolecular interactions in aqueous solutions of polyethylene glycol / Almasy L., Artykulnyi O.P., Petrenko V.I., Ivankov O.I., Bulavin L.A., Yan M., Haramus V.M. // Molecules. – 2022. – Vol.27. – No. 8. – Art. No. 2573.

14. *Forest M.G., Wang Q., Zhou R.* The weak shear kinetic phase diagram for nematic polymers // Rheol. Acta. – 2004.– Vol.43. – P.17-37.

15. *Bailey F.E., Callard R.W.* Some properties of poly(ethylene oxide)[1] in aqueous solution // J. Appl. Polym. Sci. – 1959. – Vol.1. – No. 1. – P.56-62.

Надійшла до редакції 04.04.2025

PHASE ANALYSIS OF THE POLYETHYLENE OXIDE–WATER POLYMER SYSTEM

V.G. Pogrebnyak [a, *], O.R. Kondrat [a], I.V. Perkun [a], A.V. Pogrebnyak [b], T.O. Kolisnychenko [c], K.A. Sefikhanova [d], S.O. Gaponenko [b]

[a] Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, Ukraine

[b] University of Customs and Finance, Dnipro, Ukraine

[c] Tavria State Agrotechnological University named after Dmytro Motornyi, Zaporizhzhia, Ukraine

[d] Kyiv National University of Culture and Arts, Kyiv, Ukraine

[*] e-mail: vgpogrebnyak@gmail.com

It has been experimentally shown that aqueous solutions of polyethylene oxide (PEO) exhibit a specific «transition» region on viscosity versus molecular-weight plots that is characteristic of these systems. Viscosity data for PEO water solutions are interpreted taking into account the non-trivial thermodynamics of these solutions. This complexity arises from the relatively close proximity of the lower critical mixing temperature to the temperature range for melting and crystallization at relevant concentrations. These circumstances often render aqueous PEO solutions kinetically unstable, and accounting for this instability is essential for correct interpretation of their physical properties. Analysis of phase equilibrium in the polymer–solvent system allowed drawing reliable conclusions about structure formation and predicting the appearance of particular structural forms of the solution in different parts of the phase diagram. The identified «intermediate» region on the viscosity–molecular-weight dependence plots is interpreted as a fluctuation pattern amplified by a «second factor» (crystallization), which originates from the special phase behavior of the PEO–water system. Based on the phase diagram of this system, it is shown that in the temperature range 0–90^{0}C and the concentration range 0–5%, supramolecular particles (SMPs) remain in the solution; the parameters of these SMPs depend on the polymer sample and the dissolution procedure. Visually, such solutions appear transparent, and the presence of SMPs can be detected by turbidity measurements using a photoelectric colorimeter or spectrophotometer. SMPs are crystalline in nature and represent fragments of polymer crystallites; their structure, in turn, depends on the method of synthesis, subsequent processing, and storage of the polymer.

Keywords: polymer solution; polyethylene oxide; viscosity; phase analysis; structure formation; kinetic instability; turbidity spectrum; supramolecular particles.

REFERENCES

1. Song K, Tao J, Lyu X, Xu Y, Liu S, Wang Z, et al. Recent advances in polymer flooding in China. *Molecules*. 2022; 27(20): 6978. doi: 10.3390/molecules27206978.

2. Pogrebnyak A, Pogrebnyak V, Perkun I, Vasyliv N. Influence of geometric and dynamic parameters of a water-polymer jet on characteristics of food products hydro-cutting process. *Ukr Food J*. 2020; 9(1): 197-208. doi: 10.24263/2304-974X-2020-9-1-17.

3. Pogrebnyak AV, Perkun IV, Pogrebnyak VG, Shimanskii VY. Thermal effects in the flow of a polymer aqueous solution through a hydrocutting jet-forming head. *J Eng Phys Thermophys*. 2021; 94: 137-142. doi: 10.1007/s10891-021-02281-1.

4. Pogrebnyak VG, Chudyk II, Pogrebnyak AV, Perkun IV. Perforation of oil and gas wells by a high-velocity jet of polymer solution. *Nafta-Gaz*. 2022; 78(1): 3-12. doi: 10.18668/NG.2022.01.01.

5. Zeng Z, Zhang Q, Gao Y, Li T, Dai X, Huang Q, et al. Drag-reducing polyethylene oxide improves microcirculation after hemorrhagic shock. *J Surg Res*. 2016; 202(1): 118-125. doi: 10.1016/j.jss.2015.12.044.

6. Povkh IL, Pogrebnyak VG, Toryanik AI. Relation between molecular structure of polyethylene oxide solutions and drag reduction. *J Eng Phys*. 1979; 37: 1131-1136. doi: 10.1007/BF00860980.

7. Perkun IV, Pogrebnyak VG, Shcholokova HV, Pogrebnyak AV, Korneyev MV, Vishnikina OV, et al. Intensification of the technological process of fruit juice clarification by the PEO and GPAA flocculants. *J Chem Technol*. 2024; 32(4): 1098-1108. doi: 10.15421/jchemtech.v32i4.307784.

8. Voloshin VS. *Ecological technology of creating waterproof screens*. Donetsk: Knowledge; 2010. 482 p.

9. *Encyclopedia of polymer science and technology*. John Wiley & Sons, Inc.; 2002. doi: 10.1002/0471440264.

10. Pogrebnyak A, Chudyk L, Pogrebnyak V, Perkun I. Coil-uncoiled chain transition of polyethylene oxide solutions under convergent flow. *Chem Chem Technol*. 2019; 13(4): 465-470. doi: 10.23939/chcht13.04.465.

11. Salyanov VI, Pogrebniak VG, Skuridin SG, Lortkipanidze GB, Chidzhavadze ZG, Toryanik AI, Yevdokimov YuM. Relationship between the molecular structure of aqueous solutions of polyethylene glycol and the compactness of double-stranded DNA molecules. *Mol Biol*. 1978; 12(3): 485-495.

12. Pogrebnyak VG, Ivanyuta YF, Frenkel' SY. Structure of the hydrodynamic field and distortions of molecular shape of flexible polymers under free-converging flow conditions. *High Mol Compd A*. 1992; 34(3): 133-138.

13. Almasy L, Artykulnyi OP, Petrenko VI, Ivankov OI, Bulavin LA, Yan M, et al. Structure and intermolecular interactions in aqueous solutions of polyethylene glycol. *Molecules*. 2022; 27(8): 2573. doi: 10.3390/molecules27082573.

14. Forest MG, Wang Q, Zhou R. The weak shear kinetic phase diagram for nematic polymers. *Rheol Acta*. 2004; 43: 17-37. doi: 10.1007/s00397-003-0317-8.

15. Bailey FE, Callard RW. Some properties of poly(ethylene oxide)[1] in aqueous solution. *J Appl Polym Sci*. 1959; 1: 56-62. doi: 10.1002/app.1959.070010110.