

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ

© 2019 г. Э. А. Масимов^а, Б. Г. Пашаев^{а,*}, Г. Ш. Гасанов^а

^аБакинский государственный университет, Баку, Республика Азербайджан

*e-mail: p.g.bakhtiyar@gmail.com

Поступила в редакцию 12.06.2018 г.

После доработки 22.06.2018 г.

Принята к публикации 11.09.2018 г.

Изучены динамическая вязкость и плотность водных растворов полиэтиленгликолей (молекулярной массы 1000, 1500, 3000, 4000, 6000) в интервале температур (293.15–323.15 К) и концентраций до 0.001 мольных долей. По результатам полученных экспериментальных данных, вычислены активационные параметры вязкого течения и парциальные мольные объемы полиэтиленгликоля в растворах и проанализированы концентрационные зависимости. Показано, что с ростом концентрации полимера, растворы переходят в более структурированное состояние.

Ключевые слова: водные растворы, полиэтиленгликоль, параметры активации вязкого течения, парциальный мольный объем

DOI: 10.1134/S0044453719050224

Известно, что практически все молекулярно-массовые фракции полиэтиленгликоля (ПЭГ), содержащие как гидрофильные так и гидрофобные группы хорошо растворяются в воде [1]. Термодинамические и структурные характеристики водных растворов ПЭГ изучены в работах [2–5].

Для исследования влияния ПЭГ на структуру воды в данной работе были применены вискозиметрические и пикнометрические методы. Исследования проводились в интервале температур (293.15–323.15 К) и концентрации (0–0.001 мол. доли) с использованием молекулярно-массовых фракций полиэтиленгликолей: 1000, 1500, 3000, 4000, 6000. По полученным экспериментальным данным были определены параметры активации вязкого течения: свободная энергия Гиббса ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), энтальпия ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), энтропия ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$), были вычислены также парциальный мольный объем полиэтиленгликоля в растворе (\tilde{V}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования. Объектами исследования были полиэтиленгликоли марки “х.ч.”, водные растворы молекулярно-массовых фракций полиэтиленгликолей: 1000, 1500, 3000, 4000, 6000. Растворителем служила бидистиллированная вода. Вязкость растворов измеряли с

помощью капиллярного вискозиметра, плотность растворов – пикнометром.

Вычисления. Свободную энергию Гиббса активации вязкого течения ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$) определяли по теории Эйринга [5–10] используя выражение

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1)$$

Значения параметра η_0 брали из теории Эйринга [10]

$$\eta_0 = \frac{N_A h \rho}{M} \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, N_A – число Авогадро, h – постоянная Планка, M – молярная масса раствора, которая определялась как:

$$M = \sum_{i=1}^N x_i M_i \quad (3)$$

Здесь x_i и M_i мольная доля и молярная масса i -го компонента, соответственно. Динамическую вязкость (η) и плотность (ρ) растворов при различных температурах находили экспериментально.

Известное из термодинамики выражение

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = \Delta H_{\eta}^{\ddagger} - T \Delta S_{\eta}^{\ddagger} \quad (4)$$

если учесть в (1), то после преобразования получим:

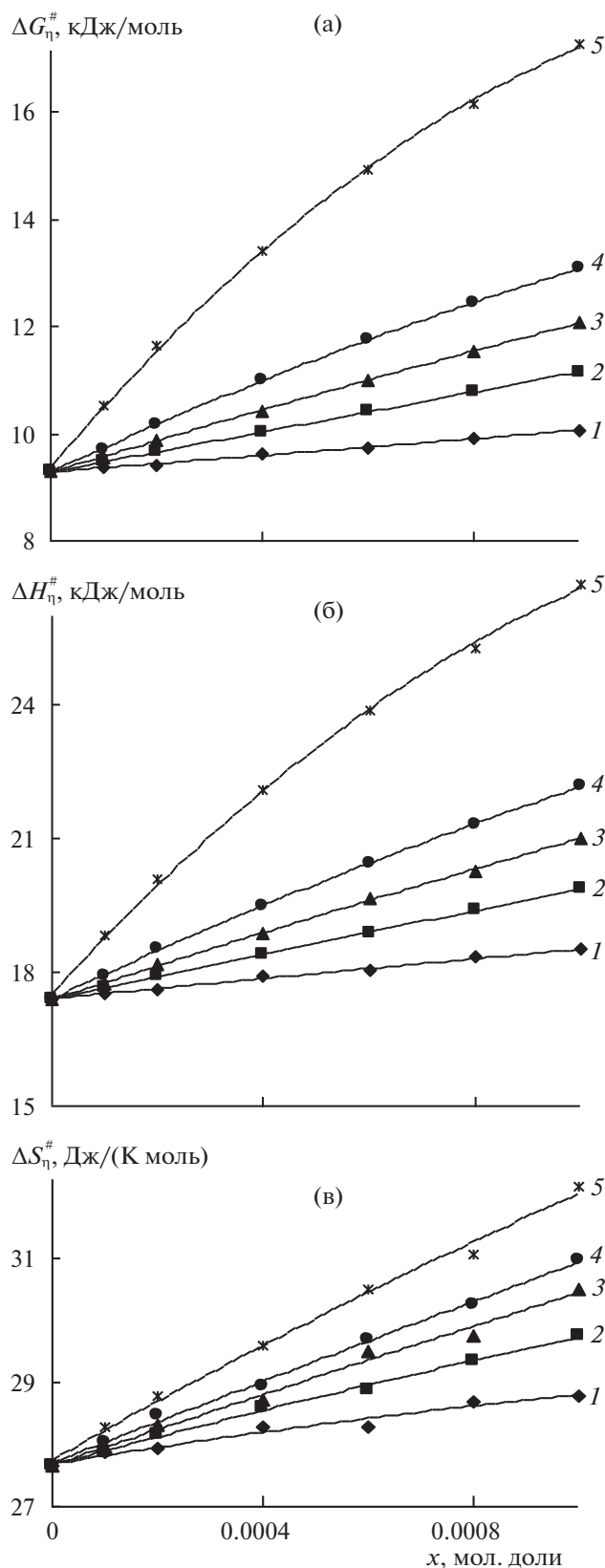


Рис. 1. Концентрационные зависимости свободной энергии Гиббса (а), энтальпии (б) и энтропии (в) активации вязкого течения водных растворов полиэтиленгликолей; 1 – ПЭГ (1000), 2 – ПЭГ (1500), 3 – ПЭГ (3000), 4 – ПЭГ (4000), 5 – ПЭГ (6000).

$$R \ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\Delta H_{\eta}^{\ddagger}}{T} - \Delta S_{\eta}^{\ddagger}. \quad (5)$$

Из выражении (5) для $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ находим:

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = R \frac{\partial \ln(\eta/\eta_0)}{\partial (1/T)}. \quad (6)$$

Далее, определив значения $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ из (1) и значения $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ из (6), из (4) находим значениям $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$.

Согласно [7, 8, 11], парциальный молярный объем (\tilde{V}) ПЭГ в растворе определяется формулой

$$\tilde{V} = V_m + (1-x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T}. \quad (7)$$

Здесь V_m – молярный объем раствора:

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho}. \quad (8)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость активационных параметров ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) вязкого течения водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы при температуре 293.15 К представлены на рис. 1. Как видно из рисунков, активационные параметры при заданной температуре увеличиваются с ростом концентрации полимеров, а при заданных температуре и концентрации полимера увеличиваются с ростом молекулярной массы полимера.

На рис. 1 показано, что все три активационных параметра возрастают с увеличением концентрации и молярной массы. Уместно отметить, что при постоянной температуре и давлении в жидкостях свободная энергия ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$) характеризует условия течения раствора, энтальпия активации ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) – прочность структуры раствора, а энтропия активации ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) – структурные изменения, происходящие при течении раствора. Таким образом, рост этих параметров свидетельствует о переходе раствора в упрочненное и структурированное состояния с увеличением концентрации ПЭГ.

Система вода–ПЭГ считается одной из простейших моделей для исследования молекулярного взаимодействия. Как правило, происхождение бинарных растворов определяется рядом процессов. Эти процессы связаны с взаимодействием между самими молекулами воды, между самими молекулами ПЭГ и между ПЭГ и молекулами воды. Такие межмолекулярные взаимодействия, в первую очередь, влияют на объемные свойства раствора, из-за образования водородной и других видов связей. Объемные свойства раствора характеризуются парциальным молярным

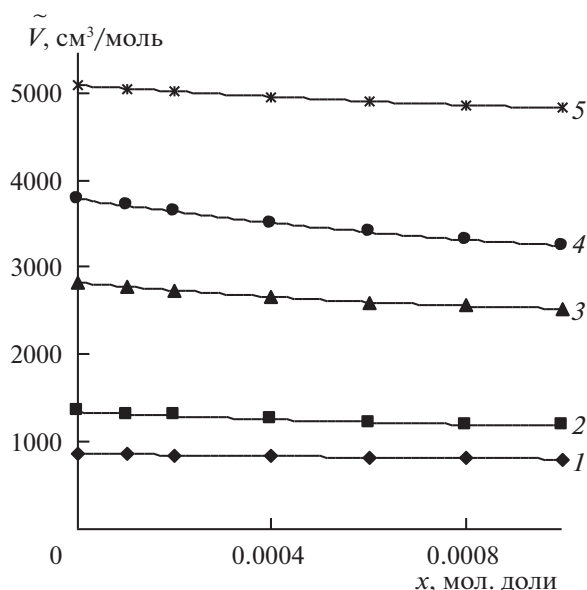


Рис. 2. Концентрационные зависимости парциально-го мольного объема полиэтиленгликоль в растворе; 1 – ПЭГ (1000), 2 – ПЭГ (1500), 3 – ПЭГ (3000), 4 – ПЭГ (4000), 5 – ПЭГ (6000).

объемом компонентов. Зависимость парциально-го мольного объема ПЭГ от концентрации при температуре 293.15 К в водных растворах с разной молярной массой ПЭГ, показана на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что парциальный молярный объем ПЭГ в растворе уменьшается с увеличением концентрации при данной температуре, а с увеличением молярной массы при данной температуре и концентрации, возрастает. Расчеты показывают, что при данной температуре и концентрации парциальный молярный объем ПЭГ приходящий на мономер $(\tilde{V}/n)_{\text{ср}}$, практически не зависит от молярной массы ПЭГ.

На рис. 3 показана зависимость среднего значения парциального молярного объема различных ПЭГ в мономере при температуре 293.15 К. Эту зависимость мы можем описать формулой:

$$(\tilde{V}/n)_{\text{ср}} = 1906007.0x^2 - 5854.9x + 39.6.$$

Известно, что парциальный мольный объем i -го компонента равен изменению объема системы при добавлении одного моля данной компоненты [7, 8]. Согласно двухструктурной модели воды [12], вода состоит из различных кластеров и свободных молекул воды, расположенных между кластерами. Основываясь на зависимости парциального молярного объема от концентрации можно предположить, что молекулы ПЭГ в первую очередь взаимодействуют со свободными молекулами воды. В небольших концентрациях ПЭГ, молекула ПЭГ окружена полностью молекулами воды. В этом случае между молекулами

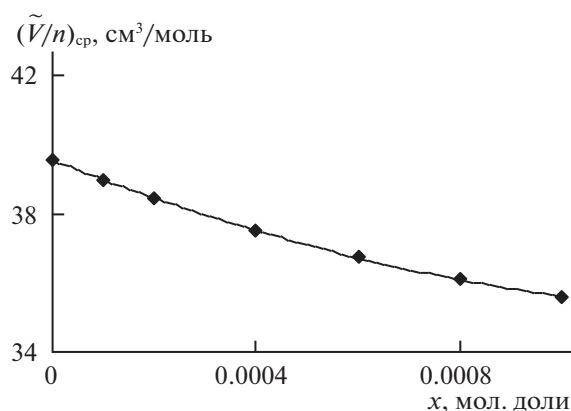


Рис. 3. Концентрационная зависимость среднего значения парциального мольного объема различных полиэтиленгликолей в мономере.

воды и молекулами ПЭГ происходит такое взаимодействие, которое приводит к уменьшению объема общей системы вода–ПЭГ, т.е. объема раствора. Таким образом, в небольших концентрациях ПЭГ парциальный молярный объем ПЭГ уменьшается в системе вода–ПЭГ.

В заключение мы приходим к выводу, что с ростом концентрации полимера, растворы переходят в более структурированное состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Изд-во “Научный мир”, 2007. 573 с.
2. Шуляк И.В., Грушова Е.И. // XI международная конференция “Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах”. Тез. докл: Иваново. 2011. С. 200.
3. Шуляк И.В., Грушова Е.И., Семеченко А.М. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 485.
4. Шуляк И.В., Грушова Е.И. // Там же. 2013. Т. 87. № 12. С. 2079.
5. Масимов Э.А., Гасанов Г.Ш., Пашаев Б.Г. // Там же. 2013. Т. 87. № 12. С. 2151.
6. Masimov E.A., Pashayev B.G., Hasanov H.Sh. // News of Baku University, Series of Physico-mathematical Sciences. 2010. № 3. P. 109.
7. Масимов Э.А., Гасанов Г.Ш., Пашаев Б.Г. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 969.
8. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гасанов Н.Г. // Там же. 2015. Т. 89. № 7. С. 1133.
9. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш. // Там же. 2017. Т. 91. № 4. С. 644.
10. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 600 с.
11. Atkins P., De Paula J. // Physical chemistry. Oxford University Press. 2006. 1067 p.
12. Nemethy G., Scheraga H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 12. P. 3382.