

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СИСТЕМЫ ПЭГ-ВОДА-CuSO₄·5H₂O

Э.А.МАСИМОВ, В.В.ПРУДЬКО, М.Ш.МАМЕДОВ, Г.А.ТУРАБОВА
Бакинский Государственный Университет

Исследовано влияние CuSO₄·5H₂O на водные растворы ПЭГ. Определены величины $[\eta]$, K , α и параметры активации вязкого течения ΔH , ΔG , ΔS для системы ПЭГ-вода-CuSO₄·5H₂O при разных концентрациях ПЭГ и CuSO₄·5H₂O.

Одним из методов, широко применяемых при исследовании как самих полимеров, так и их растворов, является вискозиметрия. В зависимости от агрегатного состояния полимера, от концентрации растворов полимеров, от того какие параметры интересуют исследователей используют разные методы и разные приборы. Вискозиметрия – классический метод исследования растворов полимеров, который может дать сведения как о параметрах, характеризующих макромолекулу, так и сведения о процессах, происходящих в исследуемых системах [1]. Вязкость жидкостей тесно связано с их структурой и поэтому вязкость является одним из тех физических свойств растворов, изучение которых способно пролить свет на влияние, оказываемое, например, растворенным веществом на структуру растворителя.

В работе использовали методы, позволяющие судить в совокупности о процессах происходящих в растворах и об изменениях параметров макромолекул, а именно, метод падающего шарика (вискозиметр Гепшлера) и метод капиллярной вискозиметрии (вискозиметр Уббелодде). С помощью этих методов исследовали влияние неорганической соли CuSO₄·5H₂O на свойства водных растворов полиэтиленгликолей (ПЭГ), т.е. рассматривали изменение свойств растворов путем изменения качества растворителя, поскольку изменение качества растворителя приводит к изменению конформации макромолекул и взаимодействий в системе полимер-растворитель. Соль может влиять одновременно как на структуру воды, так и на полимер.

Используя метод падающего шарика, исследовали растворы ПЭГ с молекулярной массой равной 3000. Концентрация ПЭГ ($C_{ПЭГ}$) составляла 3 вес.% и 6 вес.%, а концентрация соли (C_S) – 0,5 молей. С помощью вискозиметра Гепшлера получили температурные зависимости вязкости для всех растворов ПЭГ в интервале температур от комнатной до 70°С. На основе уравнения Френкеля-

Эйринга $\eta = A e^{\frac{\Delta G}{RT}}$ ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, R – универсальная газовая постоянная, T – температура по шкале Кельвина) вычисляли параметры активации процесса вяз-

кого течения: теплоту активации ΔH , свободную энергию активации ΔG и энтропию активации ΔS вязкого течения [2], которые приводятся в таблице 1. Эти параметры дают возможность судить об изменении структуры раствора при разных концентрациях ПЭГ и при добавлении соли.

Таблица 1

Параметры активации вязкого течения водных растворов ПЭГ-3000

Концентрация ПЭГ, вес. %	Концентрация соли, моль	ΔH , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	ΔG , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	ΔS , $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
3,0	-	3,8	1,4	8,0
6,0	-	4,0	1,6	8,8
3,0	0,5	3,9	1,5	7,5
6,0	0,5	4,2	1,7	7,7

Для исследования разбавленных растворов ПЭГ использовали капиллярный вискозиметр Уббелодде со временем истечения растворителя 96,8 сек. Измерения проводили при 15° С. В этом случае использовали ПЭГ с различными молекулярными массами: 1500, 2000, 3000, 20000, 40000. Концентрации ПЭГ меняли от 1,5 вес. % до 0,47 вес.%, а концентрацию $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ от 0,01 моля до 1 моля. Экспериментально определяли времена истечения растворителя и раствора. Исходя из этих значений вычисляли относительную ($\eta_{\text{отн.}}$), удельную ($\eta_{\text{уд}}$), приведенную ($\eta_{\text{прив.}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$) и характеристическую ($[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$) вязкости [2] для водных растворов ПЭГ и для водных растворов ПЭГ с добавлением $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2

Значения приведенной и характеристической вязкости для водных растворов ПЭГ

$C_{\text{ПЭГ}}$, вес. %	1,5	1,25	0,94	0,68	0,47	$[\eta]$
$M_{\text{ПЭГ}}$						
40000	0,691	0,686	0,641	0,620	0,597	0,552
20000	0,417	0,415	0,402	0,393	0,390	0,377
3000	0,110	0,109	0,109	0,108	0,106	0,105
2000	0,104	0,103	0,102	0,102	0,101	0,099
1500	0,085	0,084	0,084	0,084	0,083	0,082

Как показали результаты опытов, полученных для разбавленных растворов ПЭГ, и как видно из таблицы 2 характеристическая вязкость с увеличением молекулярной массы ПЭГ увеличивается, поскольку с ростом молекулярной массы растет и объем, занимаемый макромолекулой в растворе, что затрудняет

передвижение молекул растворителя. Добавление же соли снижает $[\eta]$ для всех фракций ПЭГ (таблицы 3-4). По значениям $[\eta]$ определяли коэффициенты K и α , входящие в уравнение Марка-Хаувинка-Куна ($[\eta] = KM^\alpha$), строя зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$, где K – константа для данного полимергомологического ряда, зависящая от свойств молекул растворенного вещества и растворителя, от характера их взаимодействия, а α – коэффициент, характеризующий конформацию макромолекул в растворе и зависящий от всех факторов, влияющих на конформацию цепи (температуры, качества растворителя и т.д.) [2,3]. Как видно из таблицы 3 при добавлении $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ коэффициент α увеличивается а K уменьшается, при этом тем больше, чем больше концентрация соли. Такое изменение α и K свидетельствует об увеличении объема макромолекул ПЭГ, большей проницаемости клубков, их разворачивании, повышении жесткости макромолекул [2,3]. Увеличение макромолекул в объеме можно объяснить тем, что взаимодействие полимер-растворитель превосходит взаимодействие растворитель-растворитель. Так как при этом характеристическая вязкость уменьшается, то можно предположить, что макромолекулы ПЭГ по мере увеличения концентрации соли, всё больше разворачиваясь, ориентируются в потоке.

Таблица 3

Значения приведенной и характеристической вязкости для водных растворов ПЭГ с добавлением 1 моля $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$M_{\text{ПЭГ}}$ \ $C_{\text{ПЭГ}} \cdot \text{вес.}\%$	1,5	1,25	0,94	0,68	0,47	$[\eta]$
40000	0,499	0,477	0,446	0,429	0,421	0,397
20000	0,327	0,322	0,320	0,314	0,302	0,285
3000	0,102	0,100	0,098	0,097	0,094	0,094
2000	0,096	0,093	0,091	0,091	0,088	0,087
1500	0,072	0,071	0,068	0,068	0,067	0,065

Экспериментальные данные, полученные с помощью метода падающего шарика, показали, что для более концентрированных растворов ПЭГ с ростом его концентрации вязкость растворов увеличивается. Это, согласно литературным данным [4], объясняется уменьшением активности воды, когда всё большее количество молекул воды оказывается связанным с молекулами ПЭГ. При этом в [5,6,7] приводятся литературные данные о том, что ПЭГ оказывает стабилизирующее действие на несколько молекулярных слоев воды. Следовательно, чем выше концентрация ПЭГ, тем более стабилизирующее воздействие оказывает ПЭГ на структуру воды, а это приводит к возрастанию вязкости растворов. Повышение же температуры приводит к снижению вязкости, что связано с возрастанием теплового движения молекул и ослаблением связей, существующих между молекулами. Кроме того, повышение температуры уменьшает раз-

меры макромолекул, так как наблюдается дегидратация молекул ПЭГ, когда ассоциация молекул воды с кислородными атомами цепей ПЭГ ослабляется, структура воды нарушается и вероятно возникают Н – связи между концевыми группами и атомами кислорода одной и той же цепи, что и приводит к уменьшению размеров молекул ПЭГ и снижению вязкости.

Таблица 4

Значения характеристической вязкости и коэффициентов K и α для водных растворов ПЭГ с добавлением $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

C_s , моль	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	1
$M_{\text{ПЭГ}}$							
40000	0,552	0,530	0,535	0,528	0,530	0,509	0,397
20000	0,377	0,370	0,363	0,352	0,355	0,350	0,285
3000	0,105	0,097	0,090	0,092	0,088	0,092	0,094
2000	0,099	0,098	0,092	0,095	0,091	0,089	0,087
1500	0,082	0,080	0,072	0,070	0,070	0,071	0,065
α	0,73	0,75	0,73	0,78	0,78	0,80	0,83
$K \cdot 10^4$	6,9	6,6	6,6	6,6	6,5	6,3	5,6

Для ПЭГ с молекулярной массой 3000 зависимости $\lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ носят линейный характер в широком интервале температур, что свидетельствует о постоянстве характера течения в этом интервале температур. Линейная зависимость $\lg \eta$ от $\frac{1}{T}$ позволяет определить теплоту активации вязкого течения ΔH по тангенсу угла наклона прямой, а далее вычислить свободную энергию ΔG и энтропию ΔS активации вязкого течения [2]. Эти параметры показывают, что с повышением концентрации ПЭГ ΔH и ΔG растут, что говорит о возрастании прочности структуры раствора (таблица 1). Растет и ΔS , что свидетельствует о некотором разупорядочении структуры, что вполне объяснимо, так как с ростом концентрации ПЭГ растет число молекул ПЭГ, которым всё труднее ориентироваться друг относительно друга.

Если рассматривать влияние $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, то вязкость растворов ПЭГ с добавлением соли увеличивается и тем больше, чем выше концентрация ПЭГ. Как видно из таблицы 1, добавление соли приводит к росту ΔH и ΔG растворов ПЭГ. Поскольку добавление соли приводит к увеличению объема макромолекул, то вероятно, что при более высоких концентрациях полимера макромолекулы начинают контактировать друг с другом, что и приводит к повышению вязкости, ΔH и ΔG . Из этого можно сделать вывод, что $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ как бы способствует укреплению структуры раствора. Снижение же ΔS свидетельствует о некоторой упорядоченности структуры водных растворов ПЭГ при добавлении $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Надо отметить, что влияние $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на водные растворы ПЭГ коррелирует с действием ряда других сульфатов солей на растворы ПЭГ, рассматриваемых в [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Калоус В., Павличек З. Биофизическая химия. М.: мир, 1985, 446 с.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, 544 с.
3. Твердохлёбова И.И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981.
4. Саянов В.И., Погребняк В.Г., Скуридин С.Г., Лордкипанидзе Г.Б. и др. // Молек. биол., 1978, 12, вып.3, с.485-495.
5. Топчиева И.Н. // Успехи химии, 1980, 19, № 3, с.494-517.
6. Баран А.А., Соломенцева И.М., Манк В.А., Куриленко О.Д. // ДАН СССР, 1972, 207, № 2, с.363-366.
7. Зинченко В.Д., Манк В.В., Моисеев В.А., Овчаренко Ф.Д. // Коллоид. Ж., 1976, т.38, № 1, с.44-49.
8. Масимов Э.А., Прудько В.В., Багиров А.А. Вестник БГУ, 1998, № 1, с.37-43.

PEQ-SU - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ SİSTEMİNİN ÖZLÜ AXIN PARAMETRLƏRİNİN TƏDQIQI

E.Ə.MƏSİMOV, V.V.PRUDKO, M.Ş.MƏMMƏDOV, G.Ə.TURABOVA

XÜLASƏ

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ duzunun PEQ-in sulu məhlullarına təsiri tədqiq edilmişdir. Bu sistem üçün $[\eta]$, K, α və özlü axın aktivləşmə parametrləri ($\Delta S, \Delta H, \Delta G$) təyin edilmişdir.

THE VISCOMETRIC INVESTIGATION OF SYSTEM PEG-WATER- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

E.A.MASIMOV, V.V.PRUDKO, M.SH.MAMEDOV, G.A.TURABOVA

SUMMARY

The effect of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ on aqueous solutions of the PEG were investigated. The values of $[\eta]$, K, α and parameters of activation of viscous flow ($\Delta H, \Delta G, \Delta S$) of system PEG-water- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at different concentration PEG and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ were determined.