

УДК 541.64+678.01

**ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПЭГ****Э.А.МАСИМОВ, В.В.ПРУДЬКО, С.М.МУСАЕВА,
Б.Д.НАСИРОВА, С.М.АХМЕДОВА*****Бакинский Государственный Университет***
masimovspectr@rambler.ru

В работе исследовано влияние солей Na_2SO_4 и K_2SO_4 на водные растворы ПЭГ. Определены значения $[\eta]$, K , α и параметры активации вязкого течения (ΔH , ΔG , ΔS) для систем ПЭГ-вода-соль при разных концентрациях ПЭГ и солей (Na_2SO_4 , K_2SO_4).

Ключевые слова: полиэтиленгликоль, вязкость, раствор, структура.

В жизни мы буквально окружены полимерами – и в быту, и в технике, и в транспорте, в живой и неживой природе [1]. Кроме того, мы питаемся ими, да и сами состоим в основном из полимеров. Полимеры уже давно называют «материалами будущего», пророчат им ещё большее место в технологической практике людей. Исключительная роль, которую им предсказывают в будущем, связана с тем, что полимеры обладают необычными свойствами. Прочность в сочетании с пластичностью и лёгкостью делает полимеры неизменными в ряде областей современной техники и прежде всего – в космической.

Исключительна роль полимеров в живой природе. Именно полимерные вещества обеспечивают ход процессов, без которых невозможно функционирование живых организмов. Например, вся «генетическая информация» записывается и хранится в молекулах полимера, который называется ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота).

Одним из полимеров является полиэтиленгликоль (ПЭГ), исследованию растворов которого и посвящена данная работа. Полиэтиленгликоль – нейтральный водорастворимый полимер, строение молекул которого имеет следующий вид: $H-(OCH_2CH_2)-OH$. Полиэтиленгликоль относится к полимерам, широко применяемых в науке и многих отраслях промышленности, например, в медицине, биохимии, молекулярной биологии, текстильной и фармацевтической промышленности, в косметике и т.д. [2]. Имеются сведения об исследованиях по влиянию ПЭГ на некоторые процессы, протекающие в живых организмах. Например, полиэтиленгликоль (вместе с поливи-

нилпирролидоном и агаром) входит в состав композиции, используемой для получения гидрогелей для обработки ран [3].

В работе [4] указывается, что полиэтиленгликоль обладает способностью механически восстанавливать поврежденные клеточные мембраны. Это достигается благодаря спонтанному восстановлению структуры мембраны за счет гидрофильных полимеров, которые сначала склеивают фрагменты поврежденной мембраны, после чего позволяют их липидной основе слиться воедино. Авторы, основываясь на результатах серии экспериментов, проведенных на крысах, считают, что водный раствор полиэтиленгликоля можно использовать в качестве средства неотложной помощи при различных травмах головного мозга. Вероятно интерес ряда исследователей к изучению особенностей молекулярного строения растворов ПЭГ связан именно со способностью ПЭГ влиять на некоторые процессы, протекающие в живых объектах.

Один из широко используемых методов исследований – вискозиметрия – является достаточно быстрым и простым в экспериментальном оформлении. Это выделяет вискозиметрию из ряда методов физико-химических исследований полимеров и делает её весьма важным инструментом физико-химического анализа полимеров, позволяющим проводить исследования как самих полимеров, так и их растворов. Этот метод может дать сведения как о параметрах, характеризующих макромолекулы, так и сведения о процессах, протекающих в исследуемых системах. В данной работе используются наиболее распространенные методы вискозиметрии – метод падающего шарика (основан на законе Стокса) и капиллярная вискозиметрия (основана на законе Пуазейля). Эти два метода позволяют исследовать как разбавленные, так и более концентрированные растворы. Разбавленные растворы ПЭГ исследовали с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде, а для более концентрированных растворов использовали вискозиметр Гепплера. Оба метода в совокупности позволяют судить о процессах, происходящих в растворах, и об изменениях параметров макромолекул.

В работе было исследовано влияние неорганических солей K_2SO_4 и Na_2SO_4 на свойства водных растворов ПЭГ, т.е. рассмотрено изменение свойств растворов путем изменения качества растворителя. Соли могут влиять как на структуру воды, так и на полимер, что приводит к изменению вязкости растворов. Вязкость растворов полимеров зависит от ряда факторов, определяющих объем, занимаемый макромолекулой в растворе, от строения полимера (геометрических характеристик макромолекул), от концентрации, температуры, молекулярной массы, от характера взаимодействия растворителя с полимером.

Для исследования разбавленных растворов использовали фракции ПЭГ с молекулярными массами (М) 600, 3000, 4000 и 20000. Концентрации растворов ПЭГ меняли от 5 вес.% до 1,5 вес.% для полиэтиленглико-

ля с массой 600; для остальных фракций концентрации меняли от 1,5 вес.% до 0,5 вес.%. Концентрации солей (C_s) менялись от 0,1 до 0,4 молей для K_2SO_4 и от 0,1 до 0,5 молей для Na_2SO_4 . Время истечения растворителя в вискозиметре Уббелодде составляло 96,8 с.

При проведении экспериментов определяли время истечения растворителя и растворов при постоянной температуре 25°C. Исходя из полученных значений вычисляли относительную ($\eta_{отн.} = \frac{\eta}{\eta_0}$, где η и η_0 – вязкости раствора и растворителя), затем удельную ($\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$), приведенную ($\eta_{прив.} = \frac{\eta_{уд}}{C}$, где C – концентрация) и характеристическую

$\left([\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C} \right)$ вязкости [5] для водных и водно-солевых растворов ПЭГ.

По полученным значениям характеристической вязкости для всех фракций ПЭГ были найдены коэффициенты α и K , входящие в уравнение Марка-Хаувинка-Куна $[\eta] = KM^\alpha$ и характеризующие систему растворитель-полимер. Результаты представлены в виде таблиц 1 и 2.

Полученные данные показывают, что с увеличением молекулярной массы ПЭГ характеристическая вязкость увеличивается, а с добавлением солей и увеличением их концентрации характеристическая вязкость для всех фракций ПЭГ уменьшается. При одинаковой концентрации солей для одной и той же фракции характеристическая вязкость ПЭГ при добавлении K_2SO_4 снижается больше, чем при добавлении Na_2SO_4 .

Таблица 1

Значения характеристической вязкости и коэффициентов K и α для водных растворов ПЭГ при добавлении Na_2SO_4

C_s	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$M_{ПЭГ}$						
600	0,044	0,038	0,035	0,032	0,032	0,031
3000	0,100	0,094	0,093	0,091	0,089	0,085
4000	0,127	0,115	0,114	0,113	0,108	0,105
20000	0,375	0,335	0,318	0,289	0,282	0,275
α	0,61	0,62	0,63	0,63	0,62	0,62
K	8,17	6,85	6,14	5,89	6,12	5,8
r^2	0,99	0,9969	0,9959	0,9939	0,9956	0,9991
r^2 – коэффициент корреляции для зависимости $\lg[\eta] \sim \lg M$						

**Значения характеристической вязкости и коэффициентов
K и α для водных растворов ПЭГ при добавлении K_2SO_4**

C_s	0	0,1	0,2	0,3	0,4
$M_{ПЭГ}$					
600	0,044	0,032	0,024	0,016	0,010
3000	0,100	0,096	0,077	0,056	0,033
4000	0,127	0,115	0,095	0,075	0,053
20000	0,375	0,310	0,302	0,293	0,253
α	0,61	0,68	0,73	0,84	0,91
K	8,17	4,3	2,36	0,80	0,32
r^2	0,99	0,9978	0,9868	0,9991	0,9989
r^2 – коэффициент корреляции для зависимости $\lg[\eta] \sim \lg M$					

Сравнение же значений α и K показывает, что в присутствии Na_2SO_4 коэффициент α практически не меняется, а при добавлении K_2SO_4 он увеличивается. Коэффициент K в обоих случаях с ростом концентрации солей уменьшается.

Подобное влияние солей можно объяснить следующим образом. Поскольку у этих солей анион один и тот же (SO_4^{2-}), то, принимая его действие в растворах ПЭГ одинаковым (а именно, что ион SO_4^{2-} уплотняет структуру воды, затрудняя трансляционное тепловое движение как самих ионов, так и молекул воды [6]) и не считая его роль превалирующей, всю разницу между растворами ПЭГ с разными солями можно приписать влиянию катионов. Поскольку α связывают с конформацией макромолекулы, а K – с жесткостью макромолекулы (чем ниже K, тем выше жесткость) [5,7], то вышеуказанное изменение K и α говорит об увеличении объема макромолекул ПЭГ, проницаемости клубков, их разворачивании, повышении жесткости, т.е. об улучшении качества растворителя в присутствии этих солей.

Поскольку Na_2SO_4 оказывает более стабилизирующее действие на структуру воды, чем K_2SO_4 , или, можно сказать, Na_2SO_4 оказывает менее разрушающее действие, чем K_2SO_4 [6] (так как любое внедрение в структуру воды ведёт прежде всего к её разрушению), то вероятно молекулы ПЭГ в водных растворах Na_2SO_4 более компактны, чем в водных растворах K_2SO_4 и об этом свидетельствуют меньшие значения α в первом случае. Это же подтверждается большими значениями K, свидетельствующими о большей гибкости макромолекулы, что и приводит к более сильному сжатию макромолекул при добавлении Na_2SO_4 , т.е. качество растворителя в присутствии K_2SO_4 лучше, чем при добавлении Na_2SO_4 .

Поскольку характеристическая вязкость в присутствии солей снижается, а α увеличивается, то можно предположить, что, хотя объём макромолекулы ПЭГ увеличивается (что свидетельствует об улучшении качества растворителя), сами макромолекулы вероятно ориентируются в потоке, что и приводит к снижению $[\eta]$.

Рассмотренные выше водно-солевые растворы ПЭГ были исследованы и методом падающего шарика. Использовали ПЭГ с $M=3000$. Концентрации ПЭГ составляли 0,3, 3 и 6 вес.%, а концентрация солей - 0,5 молей. С помощью вискозиметра Гепплера были получены температурные зависимости вязкости для всех растворов ПЭГ – в интервале температур от 20°C до 70°C. На основе уравнения Френкеля-Эйринга

$\eta = Ae^{\frac{\Delta G}{RT}}$ ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, R - универсальная газовая постоянная, T – температура по шкале Кельвина) вычисляли активационные параметры вязкого течения: теплоту активации ΔH , свободную энергию активации ΔG и энтропию активации вязкого течения ΔS [5], которые приводятся в таблице 3. Эти параметры дают возможность судить об изменении структуры растворов при разных концентрациях ПЭГ при добавлении солей.

Таблица 3

Параметры активации вязкого течения растворов ПЭГ

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

Как показали эксперименты, при добавлении Na₂SO₄ и K₂SO₄ вязкость водных растворов ПЭГ увеличивается; при этом вязкость растворов с Na₂SO₄ несколько больше, чем с K₂SO₄. Значения параметров активации вязкого течения ΔH и ΔG , полученные на основе экспериментальных данных, растут с повышением концентрации ПЭГ. Увеличиваются они и при добавлении Na₂SO₄ и K₂SO₄. Поскольку такой рост связан с возрастанием прочности структуры раствора, т.е. стабилизации раствора,

то можно сказать, что добавление Na_2SO_4 и K_2SO_4 способствует укреплению структуры раствора. При этом стабилизирующее воздействие Na_2SO_4 превышает воздействие K_2SO_4 . Кроме того, в случае добавления этих солей наблюдается снижение энтропии активации ΔS , что говорит об упорядочении раствора.

Таким образом, данные, полученные обоими методами, коррелируют между собой; они подтверждают выводы, сделанные на основании экспериментальных данных полученных методом падающего шарика и капиллярной вискозиметрии. Исследования, проведенные этими методами, показали, что соли Na_2SO_4 и K_2SO_4 оказывают стабилизирующее воздействие на водные растворы ПЭГ, но, поскольку Na_2SO_4 оказывает более стабилизирующее действие на структуру воды, чем K_2SO_4 , то качество растворителя в присутствии K_2SO_4 лучше, чем при добавлении Na_2SO_4 , т.е. соль K_2SO_4 должна способствовать лучшему растворению ПЭГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Элиас Г.Г. Мегамолекулы. Л.: Химия, 1990, 272 с.
2. Энциклопедия полимеров. М.: Сов.энц., т. II, 1974, 1032 с.
3. Ajji Z., Othman I., Rosiak J.M. Production of hydrogel wound dressing using gamma radiation. Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B. 2005, 229, N3-4, p.375-380.
4. Koob A.O., Colby J.M. and Borgens R.B. Behavioral recovery from traumatic brain injury after membrane reconstruction using polyethylene glycol. Journal of Biological Engineering, 2008, 2:9, doi: 10.1186/1754-1611-2-9.
5. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, 544 с.
6. Смирнов П.Р., Тростин В.Н., Крестов Г.А. Водные растворы сульфатов металлов. Д-структура, модели и параметры. Изв. Вузов. Хим. и химич. техн., 1988, т.31, №8, с.3-16.
7. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981, 284с.

POLİETİLENQLİKOLUN SULU MƏHLULLARININ VİSKOZİMETRİK TƏDQIQI

E.Ə.MƏSİMOV, V.V.PRUDKO, S.M.MUSAYEVA,
B.C.NƏSİROVA, S.M.ƏHMƏDOVA

XÜLASƏ

İşdə Na_2SO_4 və K_2SO_4 duzlarının PEQ-in sulu məhlullarının strukturuna təsiri tədqiq edilmişdir. PEQ-su-duz-sistemləri üçün duzların müxtəlif konsentrasiyalarında $[\eta]$, K və α parametrlərinin və axmanın aktivləşmə parametrlərinin (ΔH , ΔG , ΔS) qiymətləri hesablanmışdır.

Açar sözlər: polietilenqlikol, özlülük, məhlul, quruluş.

THE VISCOMETRIC INVESTIGATION OF WATER-SALT SOLUTIONS OF PEQ

E.A.MASIMOV, V.V.PRUDKO, S.M.MUSAYEVA,
B.J.NASIROVA, S.M.AHMEDOVA

SUMMARY

The effect of Na_2SO_4 and K_2SO_4 on aqueous solutions of the PEG has been investigated. The values of $[\eta]$, K , α and parameters of activation of viscous flow (ΔH , ΔG , ΔS) of PEQ-water-salt system at different concentrations of PEG and salts have been determined.

Key words: polyethyleneglycol, viscosity, solution, structure.

Поступила в редакцию: 09.08.2012 г.

Подписано к печати: 20.10.2012 г.