

УДК 532.77;547.422

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ
В ИНТЕРВАЛЕ 293.15–323.15 К

© 2013 г. И. В. Шуляк, Е. И. Грушова

Белорусский государственный технологический университет, Минск

E-mail: IlyaSh@tut.by, Grushova.e@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2012 г.

Исследованы зависимости кинематической вязкости водно-солевых растворов полиэтиленгликолей (ПЭГ) различной молекулярной массы. Определены характеристическая вязкость, константы Хаггинса и Марка–Куна–Хаувинка, кажущаяся энергия активации вязкого течения водно-солевых растворов ПЭГ. Показано влияние температуры и солевого фона на состояние молекул ПЭГ в растворе.

Ключевые слова: полиэтиленгликоль, водно-солевой раствор, характеристическая вязкость, конформации макромолекул.

DOI: 10.7868/S004445371303031X

Совершенствование технологии флотационного обогащения водорастворимых солей не представляется возможным без понимания явлений, происходящих при введении в воду веществ различной природы (солей, ПАВ, углеводов и др.) и, в частности, без данных о влиянии водно-солевого фона на поведение макромолекул ПЭГ, выполняющих роль модификаторов.

Несмотря на то, что исследованию свойств водных и водно-солевых растворов ПЭГ уделялось значительное внимание [1–6], многие вопросы (например, влияние молекулярной массы, температуры, высоких концентраций солей на конформации макромолекул ПЭГ в растворах) требуют дополнительной проработки.

В работе [2] показано, что эфирные кислороды полиоксиэтиленовой цепи соединены между собой мостиком из трех молекул воды, что приводит к образованию вторичной спирали вдоль основной цепи ПЭГ, которая стабилизирует конформацию ПЭГ в растворе. При повышении температуры или введении неорганических солей в первую очередь разрываются связи вода–вода, т.е. происходит разрушение мостиков из молекул воды. Дальнейшее повышение температуры приводит к разрыву связей вода–полимер и происходит расслоение системы. На основании этих данных авторы отмечают, что конформация ПЭГ в воде определяется структурой воды.

В работе [3] для макромолекул ПЭГ с молекулярными массами 1.4×10^6 и 5×10^6 в воде на основании данных по светорассеянию и вязкости были определены значения среднеквадратичных

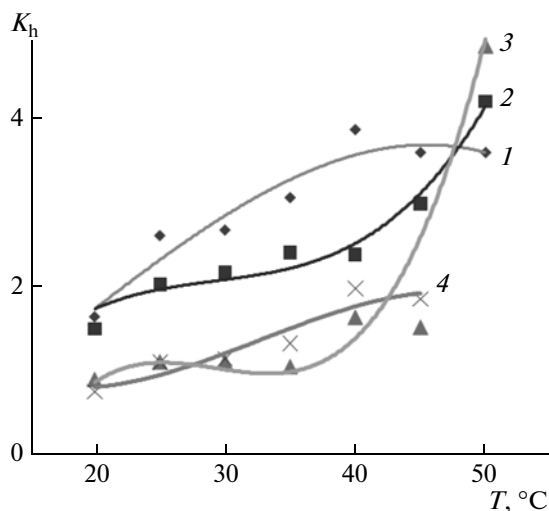
расстояний между концами цепи $(\bar{h}^2)_{\text{cp}}^{0.5}$; $(\bar{h}^2)_{\eta}^{0.5}$.

Показано, что значения $(\bar{h}^2)_{\text{cp}}^{0.5}$ и $(\bar{h}^2)_{\eta}^{0.5}$ при температурах, удаленных от температуры фазового разделения ($T_{\text{ф.р.}}$), совпадают, однако при приближении к $T_{\text{ф.р.}}$ расхождение между этими величинами

возрастает. При этом значения $(\bar{h}^2)_{\text{cp}}^{0.5}$ — увеличиваются, а $(\bar{h}^2)_{\eta}^{0.5}$ — уменьшаются. Авторы объясняют этот факт тем, что из данных по вязкости определяются размеры молекулярных клубков, а из данных по светорассеянию — размеры ассоциатов.

Показано, что при 20°C размеры молекулярных клубков больше соответствующих величин для θ -температуры. Связано это с тем, что по мере ухудшения термодинамического сродства воды к ПЭГ клубки сжимаются и уменьшаются. Однако они даже при 70°C не достигают невозмущенных размеров. Это свидетельствует о том, что характеристическая вязкость в отличие от светорассеяния не чувствительна к образованию структур надмолекулярного порядка.

Изучение влияния ионной силы водных растворов электролитов на температуру дегидратации ПЭГ с молекулярными массами 1000, 1500, 2000, 4000 [4] показало, что из-за способности длинноцепочечных молекул ПЭГ свертываться и принимать спиралевидные и/или сферические формы в растворах не все атомы кислорода полиоксиэтиленовой цепи гидратированы молекулами воды. Обусловлено это тем, что в растворах атомы кислорода полиоксиэтиленовой цепи с разной вероятностью окружаются молекулами воды.



Зависимости константы Хаггинса (K_h) водно-солевых растворов ПЭГ-400 (1), ПЭГ-2000 (2), ПЭГ-4000 (3), ПЭГ-20000 (4) от температуры.

Температура дегидратации понижается с увеличением молекулярной массы и в присутствии электролитов, так как легче протекает сворачивание молекул в клубок в водных растворах, повышается степень экранирования части эфирных атомов кислорода цепи и, соответственно, затрудняется доступ к ним молекул воды.

Исследование влияния природы и концентрации солей, температуры на характеристическую вязкость растворов ПЭГ с молекулярными массами 2×10^5 и 8.3×10^5 показало, что значения характеристической вязкости солевых растворов меньше значений для водных растворов, а влияние природы анионов на размеры молекул изменяются в следующем ряду: $\text{SCN}^- \approx \text{I}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$. Однако индивидуальность влияния солей на размеры макромолекул начинает проявляться при $c_{\text{соли}} > 0.5$ М. С повышением температуры размеры макромолекул ПЭГ уменьшаются по линейному закону. При этом усиливается межмолекулярное взаимодействие, что приводит к образованию и росту пространственных структур [5]. В результате при увеличении температуры и $c_{\text{соли}} = \text{const}$, или увеличении $c_{\text{соли}}$ и $T = \text{const}$ система ПЭГ–вода приближается к соответствующим θ -условиям.

Поскольку присутствие электролитов в растворе изменяет как параметры макромолекул, так и структуру растворителя, то предложено изучать ассоциацию молекул воды в растворах при введении добавок, на основании поведения поливинилкапролактама (ПВКЛ), чувствительного к влиянию температуры [6]. Метод основан на специфическом гидратном окружении макромолекул ПВКЛ. Данный гидратный комплекс образует ассоциаты различных типов с участием катионов и анионов,

которые в значительной мере зависят от их размеров, от энергии водородных связей.

Однако попытки получить зависимости, описывающие поведение макромолекул в растворе, влияние различных факторов на их конформации на основании имеющихся эмпирических данных пока не увенчались успехом. По-видимому, это обусловлено тем, что работы в данной области носят разрозненный характер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в данной работе служили водно-солевые растворы ПЭГ с молекулярными массами 400 (385–415), 2000 (1900–2200), 4000 (3900–4800), 20000 (17000–20000). Образцы ПЭГ марки “х.ч.” дополнительной очистке не подвергали. В качестве электролитов использовали соли NaCl и KCl марок “х.ч.”, т.е. базовые компоненты сильвинитовой руды. Насыщенный при 20 °C раствор соли с массовым соотношением NaCl:KCl = 3:2 готовили путем растворения смеси солей до получения нерастворимого осадка. Полученный насыщенный раствор соли фильтровали через стеклянный фильтр и на его основе гравиметрическим методом готовили растворы ПЭГ. Массу измеряли на электронных весах с точностью ± 0.0002 г. Вязкость растворов определяли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0.34 мм. Время истечения измеряли с точностью ± 0.1 с. Термостатирование осуществляли с точностью ± 0.01 °C.

В табл. 1 приведена кинематическая вязкость (η) исследуемых систем. На основании η согласно [7–9] рассчитывали характеристическую вязкость $[\eta]$ (дл/г) и константы Хаггинса (K_h) (рисунок). Зависимости характеристической вязкости от температуры описываются уравнениями прямых. Коэффициенты в уравнении $[\eta] = a - bt$ для исследуемых систем приведены в табл. 2.

Полученные значения характеристической вязкости для водно-солевых растворов меньше, чем соответствующие показатели для водных растворов ПЭГ, полученные ранее [7]. Это свидетельствует о том, что солевой фон ухудшает качество растворителя. Для образца ПЭГ-20000 при температуре 46.8 °C происходит расслоение системы.

Полученные результаты согласуются с данными работы [10], согласно которым на температуру помутнения сильное влияние оказывают анионы Cl⁻. Они обладают сродством к растворителю (воде), вследствие чего их содержание вблизи оксигильных групп понижено. Это приводит к снижению температуры помутнения растворов.

Из табл. 2. видно, что во всех случаях уменьшение характеристической вязкости и, как следствие, размеров макромолекул с ростом температуры происходит по линейной зависимости. Та-

Таблица 1. Кинематические вязкости ($\nu_{ст}$) водно-солевых растворов ПЭГ ($c_{ПЭГ}$ – концентрация ПЭГ в растворе) при температурах от 20 до 50°C

$c_{ПЭГ}$, г/дл	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
Водно-солевой раствор	1.205	1.087	0.983	0.908	0.826	0.761	0.710
ПЭГ- 400							
0.7100	1.245	1.120	1.013	0.934	0.848	0.781	0.727
1.0010	1.263	1.135	1.026	0.946	0.858	0.790	0.734
1.1912	1.275	1.145	1.035	0.954	0.865	0.796	0.739
1.4516	1.291	1.159	1.048	0.965	0.875	0.805	0.747
1.6230	1.303	1.169	1.056	0.973	0.882	0.811	0.752
1.8164	1.316	1.180	1.066	0.983	0.890	0.818	0.758
ПЭГ-2000							
0.7008	1.262	1.136	1.026	0.936	0.859	0.791	0.735
1.0050	1.288	1.159	1.047	0.954	0.876	0.806	0.748
1.2274	1.309	1.177	1.063	0.969	0.888	0.817	0.758
1.4744	1.332	1.197	1.081	0.985	0.903	0.831	0.770
1.6326	1.348	1.211	1.094	0.996	0.912	0.840	0.778
1.9756	1.383	1.243	1.122	1.021	0.935	0.860	0.796
ПЭГ- 4000							
0.7146	1.293	1.162	1.050	0.958	0.876	0.807	0.747
0.9170	1.320	1.185	1.071	0.976	0.893	0.822	0.760
1.0178	1.334	1.196	1.081	0.985	0.901	0.829	0.766
1.2372	1.364	1.222	1.104	1.006	0.919	0.845	0.782
1.4206	1.390	1.245	1.124	1.023	0.935	0.860	0.796
1.5670	1.412	1.263	1.141	1.038	0.948	0.872	0.808
ПЭГ-20000							
0.4204	1.304	1.162	1.054	0.960	0.876	0.806	система рас- слоилась
0.6158	1.354	1.204	1.089	0.993	0.904	0.832	
0.8044	1.406	1.247	1.127	1.027	0.935	0.858	
1.0098	1.466	1.300	1.172	1.065	0.970	0.890	
1.2170	1.528	1.351	1.219	1.107	1.008	0.922	
1.3992	1.584	1.404	1.262	1.147	1.044	0.953	

кое поведение типично для полимеров с НКТР [11]. Для исследуемых образцов ПЭГ наблюдается увеличение значений константы Хаггинса, что также свидетельствует об ухудшении качества растворителя с ростом температуры.

В табл. 3 представлены значения кажущейся энергии активации вязкого течения ΔE_p для исследуемых систем, которые рассчитывали по формуле [12]:

$$\Delta E_p = R \ln \frac{\eta_1 T_2}{\eta_2 T_2 - T_1},$$

где η_1 , η_2 – кинематическая вязкость раствора при температурах T_1 , T_2 .

Считают [13], что присутствие электролитов в воде приводит к изменению тетраэдрической структуры воды. Под влиянием поля диполей анионы, находящиеся в жидкости, притягиваются к положительным полюсам диполей. Анионы ориентируют на себя несколько молекул воды. Это отражается в снижении кажущейся энергии

активации вязкого течения растворов солей по сравнению с водой табл. 3. Сопоставление данных по величинам кажущихся энергий активации вязкого течения для водных [7] и водно-солевых растворов показывает, что для водных растворов кажущиеся энергии активации вязкого течения имеют большие значения. Следовательно, в солевых растворах не происходит образования сплошной пространственной сетки из молекул полимера как в водных растворах.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения $[\eta] = a - bt$

$M_{ПЭГ}$, г/моль	$a \times 10^2$	$b \times 10^4$	R^2
400	5.16	4.21	0.965
2000	7.26	5.14	0.946
4000	11.72	9.93	0.948
20000	22.80	21.41	0.962

Обозначения: t – температура, M – молекулярная масса, R^2 – коэффициент корреляции.

Таблица 3. Концентрационные зависимости кажущейся энергии активации вязкого течения для водно-солевых растворов ПЭГ в интервале температур 293.15–323.15 К

$c \times 10^2$, моль/л	ΔE_p , кДж/моль	$c \times 10^2$, моль/л	ΔE_p , кДж/моль
Вода		Солевой раствор	
0	15.30 [7]	$w(\text{NaCl}) = 20.7\%$	13.0
0	15.12 [15]	$w(\text{KCl}) = 10.4\%$	
ПЭГ-400		ПЭГ-2000	
1.775	14.13	0.350	14.17
2.503	14.23	0.503	14.26
2.978	14.29	0.614	14.33
3.629	14.36	0.737	14.39
4.058	14.40	0.816	14.41
4.541	14.46	0.988	14.48
ПЭГ-4000		ПЭГ-20000	
0.357	14.41	0.0210	14.88
0.509	14.54	0.0308	15.11
0.619	14.58	0.0402	15.30
0.710	14.63	0.0505	15.49
0.784	14.64	0.0609	15.67
0.459	14.49	0.0700	15.75

Таблица 4. Константы Марка–Куна–Хаувинка для системы ПЭГ–водно-солевой раствор

T , °C	$K_\eta \times 10^3$, дл/г	α
20	4.081	0.364
25	3.834	0.361
30	3.860	0.357
40	3.711	0.358
45	3.668	0.350

В табл. 4 приведены отсутствующие в литературе константы уравнения Марка–Куна–Хаувинка для системы ПЭГ–водно-солевой раствор.

Известно [14], что значения показателя K_η зависят от температуры и природы полимера и растворителя. Сопоставление значений K_η для водно-солевых и водных [7] растворов ПЭГ показало, что введение соли в раствор приводит к уменьшению константы на порядок.

Величина α в уравнении Марка–Куна–Хаувинка может принимать значения $0 \leq \alpha \leq 2$ [14] и зависит от всех факторов влияющих на конформацию цепи макромолекулы. Для очень компактных частиц типа эйнштейновских $\alpha = 0$; для гауссовых клубков в θ -растворителе $\alpha = 0.5$; для гибких макромолекул в хороших растворителях $\alpha = 0.6–0.8$. Для водных растворов ПЭГ величина α принимает значения $0.6–0.8$ [7], что свидетельствует о том, что макромолекулы являются гибкими. Для водно-солевых растворов значения величины α

уменьшаются до $0.35–0.37$. Следовательно солевой фон значительно ухудшает качество растворителя, и макромолекулы ПЭГ в растворе начинают приобретать клубкообразную форму, приближаясь к конформации плотных глобул.

Вся совокупность представленных данных позволяет утверждать, что конформации макромолекул ПЭГ в растворе зависят от состояния (структуры) растворителя – воды. Под воздействием возмущающих факторов (температуры, солей) тетраэдрическая структура воды разрушается и это сказывается на конформационном состоянии макромолекул ПЭГ.

Полученные данные могут быть полезны при разработке технологических реagentных систем на основе ПЭГ, применяемых в водных и водно-солевых средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шубов Л.Я., Иванков Н.К., Щеглова Н.К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. Справочник в 2 кн. / Под ред. Л.В. Кондратьевой. М.: Недра, Кн. 1. 1990. 240 с.
2. Торяник А.И. // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 3. С. 49.
3. Тагер А.А., Вишваков С.А., Андреева В.М., Секачева Т.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16 (А). № 1. С. 9.
4. Дашевская Б.И., Глузман М.Х., Заславская Р.Г. // Укр. хим. журн. 1969 Т. 35. С. 388.
5. Сибилева М.А., Тарасова Э.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1240.
6. Кири Ю.Э., Калниньш К.К. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 8. С. 1233.
7. Шуляк И.В., Грушова Е.И., Семенченко А.М. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 485.
8. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
9. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
10. Meguro K., Ueno M., Esumi K. Nonionic Surfactants Physical Chemistry. N.Y.: 1987. P. 110.
11. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Бинном, 2007. 528 с.
12. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. М.: Химия, 1996. 432 с.
13. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. М.: Химия, 1968. 352 с.
14. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В.А. Кабанова. М.: Химия, 1985. 224 с.
15. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.