

УДК 577.31; 544.038

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Масимов Э.А., Багиров Т.О., Оджагвердиева С.Я.

Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: rsfmo@rambler.ru

Методами рефрактометрии и волномерии изучены водные растворы полиэтиленгликолей (ПЭГ) различной молекулярной массы (1500, 3000, 4000, 6000 г/моль) при 293,15 К. Определены молярные объемы этих растворов. Показано, что зависимости молярного объема растворов от концентрации, выраженной в молярных долях, линейны, их наклоны увеличиваются по мере увеличения молекулярной массы полимера. Получены единые соотношения, описывающие зависимости молярного объема, плотности и показатели преломления от концентрации ПЭГ, выраженной в массовых процентах. Вычислены парциальные молярные объемы ПЭГ в этих растворах. Получено обобщенное уравнение зависимости парциальных молярных объемов ПЭГ от концентрации и молекулярной массы. Показано, что парциальный молярный объем мономерного звена (CH₂CH₂O) в бесконечно разбавленном растворе не зависит от молекулярной массы ПЭГ. Сделано предположение об образовании сравнительно стабильных пространственных структур в растворах с увеличением концентрации ПЭГ.

Ключевые слова: плотность, показатель преломления, молярный объем, парциальный молярный объем

VOLUMETRIC PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYETHYLENEGLYCOLS IN DIFFERENT MOLECULAR WEIGHT

Masimov E.A., Bagirov T.O., Odzhagverdieva S.Y.

Baku State University, Baku, e-mail: rsfmo@rambler.ru

The aqueous solutions of polyethylene glycols (PEG) of different molecular weights (1500, 3000, 4000, 6000) have been studied at 293,15 K by refractometric and volumetric methods. The molar volumes of these solutions have been determined. It has been shown that, the dependence of the molar volume of the solutions on the concentration, expressed in the mole fractions are linear, of which inclinations increase with the increase of the molecular weight of polymer. The united relationships, which describe the dependence of molar volumes, density and refractive indexes of the PEG concentration, expressed in the weight percentages, have been obtained. Partial molar volumes of PEG in these solutions have been calculated. The generalized equation of the dependence of partial molar volumes of PEG concentration and the molecular weight has been obtained. It has been shown that the partial molar volume of monomer unit (CH₂CH₂O) in the infinitely dilute solution doesn't depend on molecular weight of PEG. The supposition has been made about the formation of the relatively stable spatial structures in the solutions with the increase of PEG concentration.

Keywords: density, refractive index, molar volume, partial molar volume

В последние десятилетия интенсивно разрабатываются новые методы экстракции в водных двухфазных системах на основе водорастворимых полимеров, в том числе полиэтиленгликолей и водных растворов различных солей неорганической и органической природы, которые успешно используются для разделения и очистки радиоизотопов и актиноидов, но особо широкое применение нашли эти системы в биотехнологии для разделения и очистки биологических объектов, а также в медицине в целях диагностики и выявления различных патологий [1, 4, 7–9]. Применение подобных систем в указанных целях требует предварительного исследования фазовых диаграмм этих водных двухфазных систем, а также водных растворов фазообразующих компонентов различными методами физико-химического анализа. Необходимо также отметить, что объемные свойства водных растворов полиэтиленгликолей изучены сравнительно мало.

Материалы и методы исследования

Методами рефрактометрии, волномерии изучены водные растворы полиэтиленгликолей с молекулярными массами 1500, 3000, 4000 и 6000 г/моль. В сравнительно широком интервале концентраций (0–33 массовых %) изучены плотность (ρ^{20}) и показатель преломления (n_D^{20}) водных растворов. В работе были использованы полиэтиленгликоли фирмы Panreac (Испания) и бидистиллированная вода. Плотность определяли в пикнометрах объемом 10–15 мл, объемы которых были определены с точностью до $\pm 0,005$ мл при температуре $20 \pm 0,02$ °C. Показатель преломления измеряли на рефрактометре марки ИРФ-454 Б с точностью $\pm 0,0002$. Взвешивание провели на аналитических весах с точностью $\pm 0,00005$ г. Были вычислены молярные объемы растворов V_M^{20} с помощью соотношения

$$V_M^{20} = \frac{V}{n_1 + n_2}, \quad (1)$$

где V – объем раствора, а n_1 и n_2 – соответственно число молей воды и ПЭГ в растворе; и кажущийся молярный объем ПЭГ (φ_p) с помощью соотношения [6]:

$$\varphi_p = \frac{V - n_1 V_1^0}{n_2}, \quad (2)$$

где V_1^0 – молярный объем чистой воды при 293,15 К.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости мольных объемов растворов ПЭГ различной молекулярной массы от мольной доли ПЭГ в растворе.

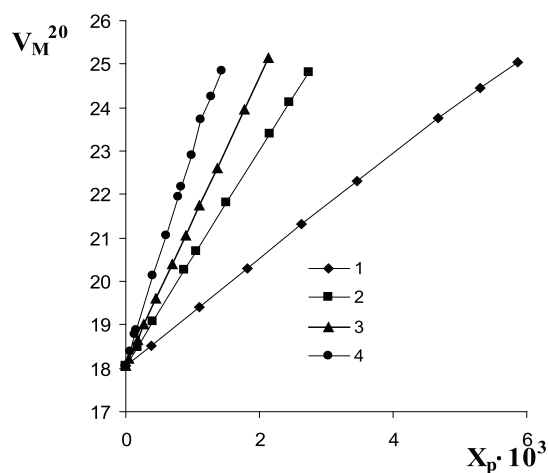


Рис. 1. Зависимость мольного объема водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы ($V_M^{20} \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$)

от их мольной доли (X_p) в растворе:

- 1 – ПЭГ-1500; 2 – ПЭГ-3000;
3 – ПЭГ-4000; 4 – ПЭГ-6000

Как видно из рис. 1, во всех случаях зависимости мольного объема растворов ПЭГ от состава, выраженного в мольных долях, являются практически линейными, при этом наклон зависимости $V_M^{20} = f(x)$ увеличивается по мере увеличения молярной массы полиэтиленгликоля и может быть описана следующим соотношением:

$$V_M^{20} = 18,048 + 0,836M X_p, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса полиэтиленгликоля; X_p – мольная доля его в водном растворе.

На рис. 2 представлена зависимость мольного объема водных растворов от массовой доли (в %) полиэтиленгликолей различной молекулярной массы. Как видно, зависимость $V_M^{20} = f(W_p)$ для водных растворов полиэтиленгликолей различных молекулярных масс удовлетворительно ложится на одну кривую и может быть описана единым соотношением

$$V_M^{20} = 18,048 + 0,141W_p^{1,108}. \quad (4)$$

Некоторое расхождение данных, наблюдаемое в области больших концентраций полиэтиленгликолей, по всей вероятности связано с трудностями достижения равновесия в таких вязких системах. Из

практического постоянства мольных объемов следует ожидать и равенства значений плотностей водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы при одной и той же массовой доле их в растворе. На самом деле зависимость плотности водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы от массовой доли их в растворе ложится на одну кривую $\rho^{20} = f(W)$, которая удовлетворительно описывается следующим единым уравнением:

$$\rho^{20} = 0,9982 + 1,29 \cdot 10^{-3} W_p^{1,0895}, \quad (5)$$

где W_p – весовой % ПЭГ в растворе.

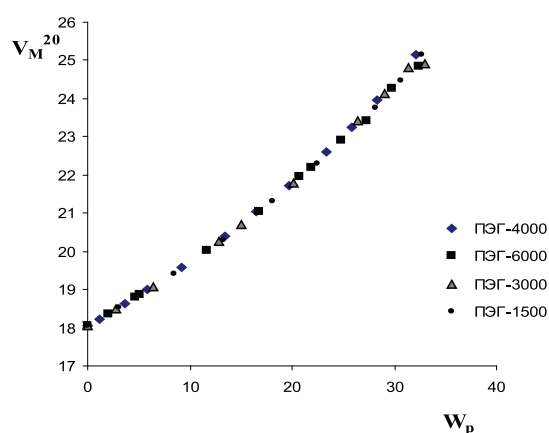


Рис. 2. Зависимость мольного объема (V_M^{20}) водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы от их весовой доли W_p (в %) в растворе

Найденное нами единое уравнение плотности водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы хорошо согласуется с результатами для водных растворов ПЭГ-6000, приведенными, в частности, в работе Альбертсона [1] и Зафарани-Моаттара [10], а также вполне удовлетворительно согласуется с результатами для водных растворов ПЭГ-2000 и ПЭГ-4000, приведенными в работе [12].

Зависимость показателя преломления (n_D^{20}) водных растворов полиэтиленгликоля различной молекулярной массы от концентрации, выраженной в весовых процентах (W_p), также укладывается на одну кривую $n_D^{20} = f(W)$ и может быть описана единым уравнением

$$n_D^{20} = 1,3330 + 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot W_p^{1,090}, \quad (6)$$

что также хорошо согласуется с результатами, полученными авторами работы [11].

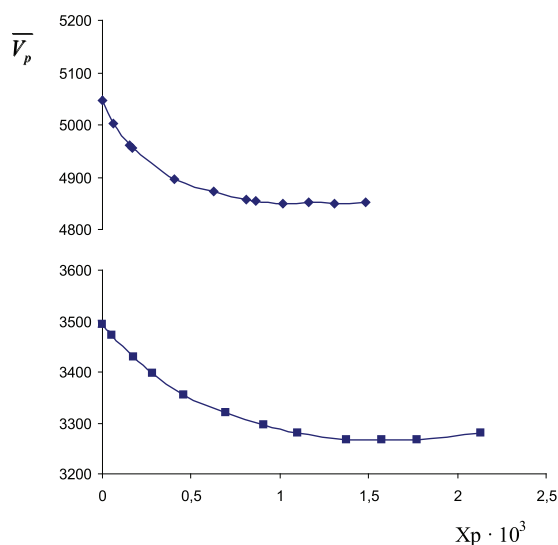


Рис. 3. Зависимость парциального мольного объема полиэтиленгликоля ($\bar{V}_p \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$) от мольной доли его в растворе при 293,15 К (■ – ПЭГ – 4000, ◆ – ПЭГ – 6000)

Линейная зависимость мольного объема водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы от мольной доли их в растворе (рис. 1) позволяет принять парциальный мольный объем воды в этих растворах (\bar{V}_1) равным мольному объему чистой воды (V_1^0) и рассчитать через кажущиеся мольные объемы парциальные мольные объемы полиэтиленгликолей (\bar{V}_p) в водном растворе [6]. На рис. 3. представлены кривые зависимости парциального мольного объема ПЭГ-4000 (нижняя кривая) и ПЭГ-6000 (верхняя кривая) от состава раствора. Аналогичные кривые $\bar{V}_p = f(W)$

получены и для водных растворов ПЭГ-1500 и ПЭГ-3000. Кривые зависимости парциальных мольных объемов указанных полиэтиленгликолей от концентрации раствора, выраженного в мольных долях, хорошо описываются соотношением типа:

$$\bar{V}_p = A + Bx + Cx^2, \quad (7)$$

где x – мольная доля ПЭГ в растворе; A , B , и C – константы, найденные на основании экспериментальных данных.

Так, например, зависимость парциального мольного объема ПЭГ-1500 в водных растворах от состава раствора дается следующим соотношением:

$$V_p^{20} = 1293 - 46,47 \cdot 10^3 x_p + 8,48 \cdot 10^6 \cdot x_p^2, \quad (8)$$

где x_p – мольная доля ПЭГ в растворе.

Аналогичные соотношения найдены и для растворов полиэтиленгликолей с молекулярными массами 3000, 4000 и 6000.

Константа A в уравнении (7) отвечает значению парциального мольного объема ПЭГ в бесконечно разбавленном растворе (\bar{V}_p^0). В частности, для водных

растворов ПЭГ-4000 полученное значение

$$\bar{V}_p^0 = 3493 \frac{\text{мл}}{\text{моль}} \left(3493 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \right) \text{ хорошо}$$

согласуется с результатом, полученным авторами работы [11]. Обобщая экспериментальные данные, авторами получено уравнение зависимости парциального мольного объема полиэтиленгликолей различной молекулярной массы (M) от состава (уравнение (7)), где константы A , B , и C являются функциями молекулярной массы ПЭГ.

$$\bar{V}_p^{20} = 0,9989M^{0,9812} - 0,847M^{1,494} \cdot x_p + 0,5701 \cdot M^{2,252} \cdot x_p^2. \quad (9)$$

Как было показано в работе [2], в системе ПЭГ – вода в связанном состоянии находится такое количество воды, при котором с кислородом каждой эфирной группы связывается две молекулы воды, а с гидроксильной – одна молекула, причем количество связанной воды в растворе ПЭГ-600 в 2 раза больше, чем в растворе ПЭГ-300. Следует предположить, что уменьшение и некоторая стабилизация значения парциального мольного объема полиэтиленгликолей с концентрацией с учетом вышеизложенного должно быть связано образованием в растворах относительно стабильной пространственной

структуры, где молекулы ПЭГ соединены между собой связанными молекулами воды за счет водородных связей, что согласуется с результатами работ [3, 5].

Наблюдается также постоянство парциального мольного объема мономерного звена в бесконечно разбавленном растворе (\bar{v}_m^0), найденного из значений парциальных мольных объемов ПЭГ в бесконечно разбавленном растворе $V_{pi}^0 = A_i$ (за вычетом мольного объема воды) и числа мономерных звеньев n_m в молекуле ПЭГ (таблица).

Парциальный мольный объем полиэтиленгликоля (\bar{V}_p^0) и мономерного звена (\bar{v}_m^0)

в бесконечно разбавленном водном растворе при 293,15 К

M_p , г/моль	$\bar{V}_p^0 \cdot 10^6 \frac{\text{М}^3}{\text{МОЛЬ}}$	n_T	$\bar{v}_m^0 \cdot 10^6 \frac{\text{М}^3}{\text{МОЛЬ}}$
1500	1293	34	37,50
3000	2570	68	37,53
4000	3493	91	38,18
6000	5046	136	36,97

В частности, значение парциально-го мольного объема мономерного звена $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в бесконечно разбавленном растворе, найденное нами для ПЭГ-6000 ($\bar{v}_p^0 = 36,97 \frac{\text{мл}}{\text{моль}}$) при 293,15 К, хорошо согласуется со значением, указанным в работе [10] при 298,15 К – 37,01 мл/моль (с учетом температурного коэффициента $\bar{v}_m^0 = 36,84 \frac{\text{мл}}{\text{моль}}$ при 293,15 К).

Заключение

Практическое равенство мольного объема, плотности, показателя преломления водных растворов с одинаковой массовой долей полиэтиленгликолей, близость характера кривых зависимостей парциального мольного объема полиэтиленгликолей от состава, а также постоянство парциального мольного объема мономерного звена указывает на то, что независимо от их молекулярной массы, молекулы полимера претерпевают в зависимости от концентрации одни и те же изменения в растворе. Результаты, полученные нами, и возможность их обобщения должны быть связаны, с одной стороны, с тем, что при одной и той же массовой доле ПЭГ в растворе число звеньев $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ будет одинаково, меняется только число молекул ПЭГ в растворе, а с другой, исключительной гибкостью кислородных связей, соединяющих отдельные звенья, и, как следствие, большой гибкостью макромолекул в целом, независимо от степени полимеризации полимера.

Список литературы

1. Альбертсон П.О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. – М.: Мир, 1974. – 384 с.
2. Зинченко В.Д., Манк В.В., Моисеев В.А., Овчаренко Ф.Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в системе вода-полиэтиленгликоль // Коллоидн. журн. – 1976. – № 1. – С. 44–50.

3. Масимов Э.А., Прудько В.В., Багиров Т.О., Багиров А.А. Изучение зависимости структуры водных растворов ПЭГ от молекулярной массы и концентрации // Journal of Qafqaz University. – 2010. – Vol. 1, № 29. – P. 100–105.

4. Молочникова Н.П., Шкинев В.М., Мясоедов Б.Ф. Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах // Радиохимия. – 1995. – Т. 37, № 5. – С. 385–397.

5. Оджавердиева С.Я., Масимов Э.А., Багиров Т.О. физико-химическое исследование водных растворов полиэтиленгликоля и D-(+) виннокислого калия натрия // Вестник Бакинского Университета, серия физико-математических наук. – 2013. – № 1. – С. 134–139.

6. Bares J., Cerny C., Fried V., Pick J. Recueil de problèmes de chimie physique, Gauthier – Villars. Paris. – 1966. – P. 236–238.

7. Hatti-Kaul R. Aqueous Two-Phase Systems: Methods and Protocols: Methods in Biotechnology. – New York, Humana Press. – 2000. – 611 p.

8. Nascimento K.S., Azevedo A.M., Cavada B.S., Aires-Barros M.R. Partitioning of Canavalia brasiliensis Lectin in Polyethylene Glycol – Sodium Citrate Aqueous Two-Phase Systems Sep. Sci. Technol., 45. – 2010. – P. 2180–2186.

9. Tubio G., Picó G.A., Nerli B.B. Extraction of trypsin from bovine pancreas by applying polyethyleneglycol/sodium citrate aqueous two-phase systems / J. Chromatogr B. – 2009. – № 877(3). – P. 115–130.

10. Zafarani-Moattar M.T., Hamzehzadeh Sh. Measurement and Correlation of Densities, Ultrasonic Velocities, and Compressibilities for Binary Aqueous Poly(ethylene glycol), Disodium Succinate, or Sodium Formate and Ternary Aqueous Poly(ethylene glycol) Systems Containing Disodium Succinate or Sodium Formate at T) (298,15, 308,15, and 318,15) K // J. Chem. Eng. Data. – 2005. – № 50. – P. 603–607.

11. Zafarani-Moattar M.T., Hamzehzadeh Sh., Hosseyzadeh Sh. Phase diagrams for liquid-liquid equilibrium of ternary poly(ethylene glycol) + di sodium tartrate aqueous system and vapor-liquid equilibrium of constituting binary aqueous systems at T = (298,15, 308,15 and 318,15) K // Fluid Phase equilibria. – 2008. – № 268. – P. 142–152.

12. Zafarani-Moattar M.T., Mehrdad A. Measurement and correlation of density for PEG + H₂O + NaHSO₄, NaH₂PO₄, and Na₂HPO₄ at three temperatures // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2000. – № 45(2). – P. 386–390.

References

1. Albertson P.O. Razdelenie kletochnykh chastits i makromolekul. M.: Mir, 1974, 384 p.
2. Zinchenko V.D., Mank V.V., Moiseev V.A., Ovcharenko F.D. Issledovanie mezhmolekulyarnykh vzaimodeystviy v

sisteme voda-polietilenglikol // Kolloidn. zhurn. 1976. no. 1. pp. 44–50.

3. Masimov E.A., Prudko V.V., Bagirov T.O., Bagirov A.A. Izuchenie zavisimosti struktury vodnykh rastvorov PEG ot molekulyarnoy massy i kontsentratsii. / Journal of Qafqaz University, 2010, V.1, no. 29, pp. 100–105.

4. Molochnikova N.P., Shkinev V.M., Myasoedov B.F. Dvuhfaznye vodnye sistemy na osnove vodorastvorimykh polimerov dlya vydeleniya i razdeleniya aktinoidov v razlichnykh sredakh. / Radiokhimiya. 1995, T. 37, no. 5, pp. 385–397.

5. Odzhagverdieva S.Ya., Masimov E.A., Bagirov T.O. Fiziko-khimicheskoe issledovanie vodnykh rastvorov polietilenglikolya i D-(+) vinnokisloto kaliya natriya // Vestnik Bakinskogo Universiteta, seriya fiziko-matematicheskikh nauk, no. 1, 2013, pp. 134–139.

6. Bares J., Cerny C., Fried V., Pick J. Recueil de problèmes de chimie physique, Gauthier Villars, Paris, 1966, pp. 236–238.

7. Hatti-Kaul R. Aqueous Two-Phase Systems: Methods and Protocols: Methods in Biotechnology. New York, Humana Press, 2000, 611 p.

8. Nascimento K.S., Azevedo A.M., Cavada B.S., Aires-Barros M.R. Partitioning of *Canavalia brasiliensis* Lectin in Polyethylene Glycol Sodium Citrate Aqueous Two-Phase Systems / Sep. Sci. Technol., 45, 2010, pp. 2180–2186.

9. Tubio G., Picó G.A., Nerli B.B. Extraction of trypsin from bovine pancreas by applying polyethyleneglycol/sodium citrate aqueous two-phase systems // J. Chromatogr B. 2009; 877(3): pp. 115–130.

10. Zafarani-Moattar M.T., Hamzehzadeh Sh. Measurement and Correlation of Densities, Ultrasonic Velocities, and Compressibilities for Binary Aqueous Poly(ethylene glycol), Disodium Succinate, or Sodium Formate and Ternary Aqueous Poly(ethylene glycol) Systems Containing Disodium Succinate or Sodium Formate at T (298,15; 308,15 and 318,15) K // J. Chem. Eng. Data 2005, 50, 603–607.

11. Zafarani-Moattar M.T., Hamzehzadeh Sh., Hosseyzadeh Sh. Phase diagrams for liquid-liquid equilibrium of ternary poly(ethylene glycol) + di sodium tartrate aqueous system and vapor-liquid equilibrium of constituting binary aqueous systems at $T =$ (298,15; 308,15 and 318,15) K // Fluid Phase equilibria, 2008, 268, pp. 142–152.

12. Zafarani-Moattar M.T., Mehrdad A.. Measurement and correlation of density for PEG + H₂O + NaHSO₄, NaH₂PO₄, and Na₂HPO₄ at three temperatures // Journal of Chemical and Engineering Data, 45(2), 2000, pp. 386–390.

Рецензенты:

Годжаев Н.М., д.ф.-м.н., профессор кафедры оптики и молекулярной физики, Бакинский государственный университет, г. Баку;

Акперов О.Г., д.х.н., профессор, зав. кафедрой «Химия высокомолекулярных соединений», Бакинский государственный университет, г. Баку.

Работа поступила в редакцию 21.11.2014.