

УДК 532.782

АКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕСТРОЙКИ ИХ СТРУКТУРЫ

© 1997 г. В. С. Сперкач, Я. В. Сперкач, А. Л. Стрибулевич

Киевский университет им. Тараса Шевченко, физический факультет
252127 Киев, пр. Глушкова, 6

Поступила в редакцию 22.04.96 г.

Исследованы акустические спектры ряда жидких полиэтиленгликолей с молекулярными массами 200, 400 и 600. Измерены скорость c и поглощение звука αf^2 в диапазоне частот от 5 до 2500 МГц и интервале температур от 278 до 343 К. Акустические спектры полиэтиленгликолей в изученном диапазоне частот состоят из двух простых областей дисперсии. Рассчитаны параметры, характеризующие эти области. Рассмотрены вероятные молекулярные механизмы процессов, ответственных за простые области акустической дисперсии. Сделан вывод, что низкочастотная область дисперсии обусловлена процессами конформационных переходов в молекулах ПЭГ. Рассчитаны термодинамические и кинетические параметры низкочастотной области релаксации.

Акустические свойства этиленгликоля (в меньшей степени полиэтиленгликолей) изучались неоднократно [1–6]. Однако до сих пор нет ясного представления о механизмах акустической релаксации в полиэтиленгликолях. В числе основных причин этого следует назвать ограниченность использованных диапазонов частот и температур.

Нами проведены измерения акустических свойств (скорости c и коэффициента поглощения α звука) в полиэтиленгликолях (ПЭГ) с молекулярными массами 200, 400 и 600 (соответственно ПЭГ-200, ПЭГ-400 и ПЭГ-600) производства фирмы "Merck" в интервале температур 278–343 К. Коэффициент поглощения звука измеряли импульсным методом в диапазоне частот 1–2500 МГц с погрешностью 2–5%. Скорость распространения звука измеряли импульсно-фазовым методом с погрешностью 0.1%.

Акустические спектры ПЭГ-200 при $T \leq 303$ К, а также ПЭГ-400 и ПЭГ-600 при $T \geq 303$ К состоят из двух простых областей дисперсии. Зависимость величин αf^2 от частоты описывается уравнением [7, 8]

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2 c}{c_0^2} \left[\frac{b_1 \tau_1}{1 + (\omega \tau_1)^2} + \frac{b_2 \tau_2}{1 + (\omega \tau_2)^2} \right] + B, \quad (1)$$

где c – скорость звука на круговой частоте $\omega = 2\pi f$; b_i и τ_i – релаксационные силы и времена релаксации i -той простой области дисперсии; B – высокочастотный предел величин αf^2 ; c_0 – низкочастотное значение скорости звука ($\omega \tau_i \ll 1$).

Расшифровку акустических спектров проводили с помощью метода итерационных приближений. Для описания частотной зависимости величин αf^2

использовали эмпирическое уравнение, учитывающее два времени релаксации [7, 8]:

$$\alpha f^{-2} = \frac{A_1}{1 + (\omega \tau_1)^2} + \frac{A_2}{1 + (\omega \tau_2)^2} + B, \quad (2)$$

где A_i – низкочастотный предел величин αf^{-2} ($\omega \tau_i \ll 1$; $i = 1, 2$).

Значения величин, характеризующих простые области дисперсии, представлены в табл. 1. Там же приведены результаты расчета величин поглощения звука, обусловленного коэффициентом сдвиговой вязкости ($\alpha_{\text{кл}} f^2$), максимальное поглощение на длину волны ($\mu_{\text{макс}}$), выполненные при помощи соотношений [7, 8]:

$$\frac{\alpha_{\text{кл}}}{f^2} = 26.3 \frac{\eta_s}{\rho c_0^3}, \quad (3)$$

$$\mu_{\text{макс}} = \frac{A_1 f_1 c_0}{2}. \quad (4)$$

Данные по сдвиговой вязкости η_s и плотности ρ приведены в [9].

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что значения величин A_1 , A_2 , b_1 , b_2 и $\mu_{\text{макс}}$ монотонно убывают с повышением температуры, что характерно для жидкостей, в которых акустическая дисперсия обусловлена конформационными превращениями молекул или процессами перестройки структуры [7, 8].

Для выяснения вероятных молекулярных механизмов, ответственных за простые области дисперсии, нами проведены исследования акустических спектров растворов ПЭГ-400–вода. Результаты измерений показали (см. рис. 1), что частота

Таблица 1. Зависимость релаксационных параметров ПЭГ от температуры

T, К	A ₁	A ₂	B	α _{кл} f ⁻²	f ₁ , МГц	f ₂ , МГц	μ _{макс} , 10 ³	b ₁ × 10 ⁴	b ₂ × 10 ²	c, м/с
	10 ¹⁵ , м ⁻¹ с ²									
ПЭГ-200										
278	900	750	270	603	30	306	22.2	143.0	12.1	1665
283	350	550	210	490	35	410	10.1	64.4	11.8	1650
293	70	370	150	365	45	602	2.6	16.2	11.5	1620
303	23	240	130	248	58	890	1.1	6.7	10.8	1590
313	—	150	100	186	—	1320	—	—	9.8	1560
323	—	90	70	129	—	1860	—	—	8.1	1530
ПЭГ-400										
293	430	45	250	684	25	450	8.6	54.9	10.3	1605
303	250	30	200	442	30	675	5.9	37.6	8.1	1575
313	150	22	150	293	38	1030	4.4	28.0	7.0	1545
323	70	16	120	204	47	1520	2.5	15.8	6.1	1515
333	50	12	100	146	57	2230	2.1	13.5	5.3	1485
ПЭГ-600										
303	420	30	220	662	15	310	4.9	31.5	7.2	1570
313	340	20	180	430	18	510	4.7	30.0	6.3	1540
323	260	15	150	288	23	835	4.5	28.7	4.5	1510
333	200	10	130	198	28	1350	4.1	26.4	3.6	1480
343	120	0	110	142	34	1980	3.0	18.8	3.0	1450

релаксации низкочастотной области не зависит от концентрации воды, значения величин μ_{макс} уменьшаются с увеличением концентрации воды линейно, а частота релаксации f₁ не зависит от концентрации. Такие зависимости величин f₁ и μ_{макс} от концентрации характерны только для поворотной-изомерной релаксации. Частота акустической релаксации высокочастотной области зависит от концентрации воды. С увеличением концентрации воды она смещается в область более высоких частот, что характерно для процессов, обусловленных структурными перестройками (структурная релаксация).

Рассмотрим низкочастотную область релаксации. В качестве конформационного аналога ПЭГ можно рассматривать полиоксиэтилен (ПОЭ) [11, 12]. На рис. 2 схематически представлен геометрический фрагмент цепи ПОЭ. Опираясь на постулат эквивалентности, т.е. считая, что конформация повторяющейся единицы в пределах двух связей С-О и С-С одинакова вдоль цепи, потенциал внутреннего вращения вокруг любой связи (i или i - 1) складывается из трехкратного потенциала и наложения эффектов взаимодействия, обусловленных взаимодействием атомов С и О, образующих связи С-С и С-О с атомами Н групп СН₂ и атомом О. Наиболее существенными для нашей цели характеристиками являются ко-

ординаты пяти минимумов: одного транс-транс, двух транс-гош конформаций (φ = ±120°) и двух гош-гош конформаций (φ = ±240°). Конформационные переходы в модели трех состояний описываются следующей системой реакций:



где k_{ij} – константы скоростей реакции образования и разрыва связей.

В соответствии с этим в системе должны быть два независимых релаксационных процесса – две нормальные реакции, степени полноты которых ζ₁ и ζ₂ представляют собой линейные комбинации степеней полноты естественных реакций (5) и (6) ξ₁ и ξ₂ [8].

Поскольку изученная нами область низкочастотной акустической релаксации в пределах погрешности эксперимента описывается уравнением с одним временем релаксации τ₁, то в соответствии с теорией релаксационных процессов [8] следует ожидать, что область будет обусловлена преимущественно одной из реакций (5), (6) или (7).

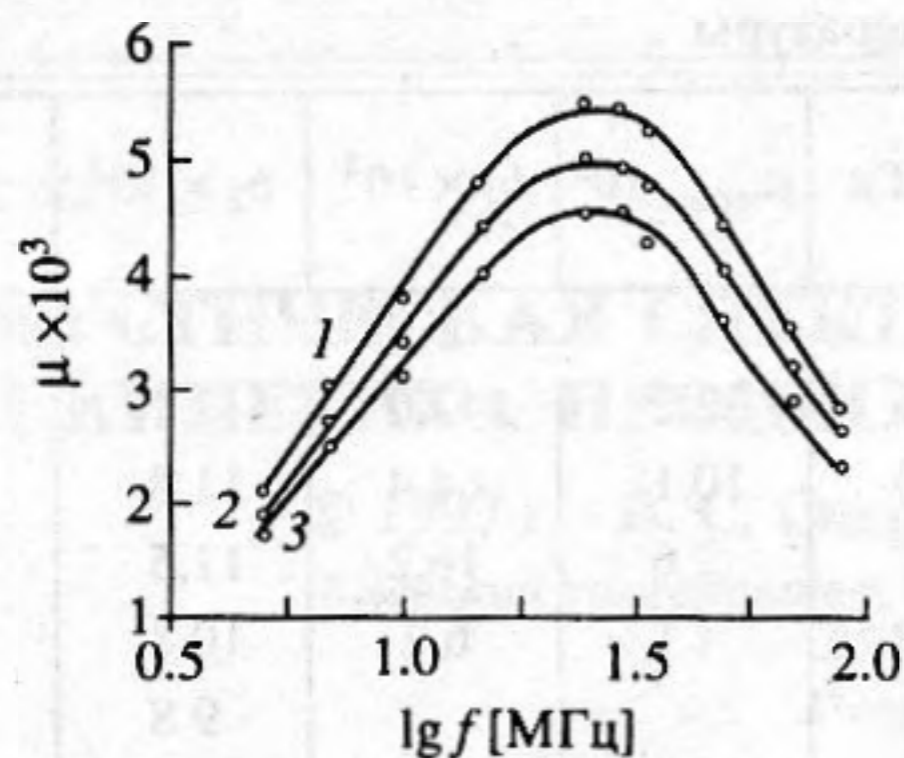


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения μ на длину волны от частоты: 1 – ПЭГ-400 + 0.55 мольных долей H_2O , 2 – ПЭГ-400 + 0.725 мольных долей H_2O , 3 – ПЭГ-400 + 0.775 мольных долей H_2O .

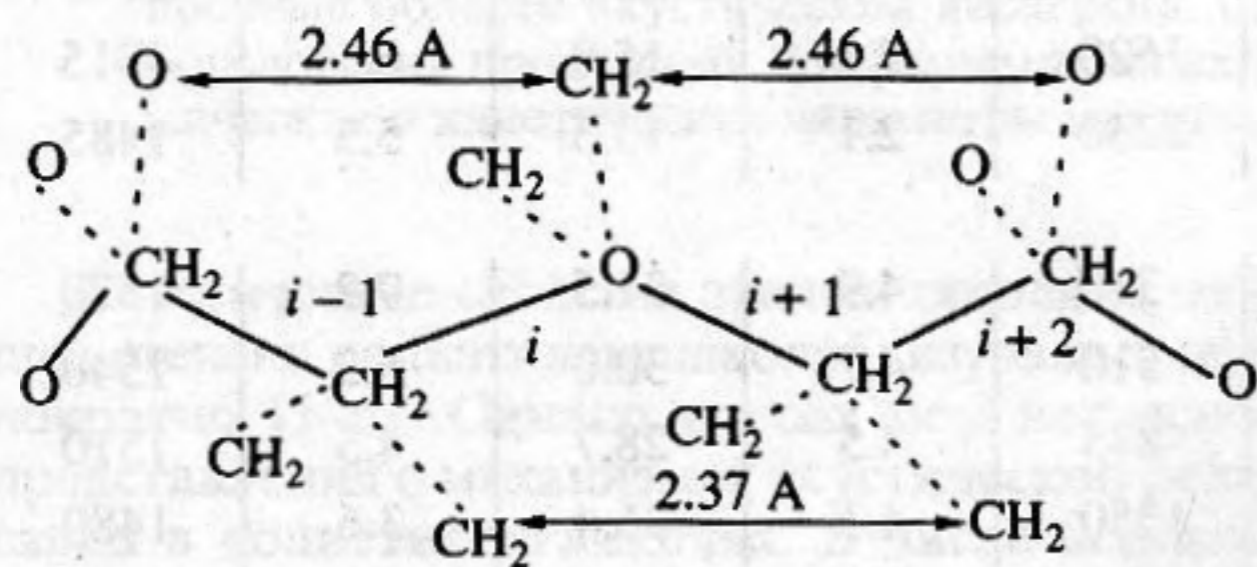


Рис. 2. Геометрический фрагмент цепи ПОЭ.

Изобарно-изоэнтропийные времена релаксаций нормальных реакций, определяемые из акустических спектров (1), находятся из решения задач на собственные значения [8]:

$$\tau_{ps}^{-1} \vec{\chi}_{ps} = LP_{ps} \vec{\chi}_{ps}. \quad (8)$$

Собственные векторы $\vec{\chi}_{ps,i}$ образуют столбцы матрицы X линейного преобразования $\xi = X\zeta$ от степеней полноты нормальных (ζ) к степеням полноты естественных (ξ) реакций (5) и (6). L – диагональная матрица, составленная из констант скоростей естественных реакций (5) и (6); P – положительно определенная квадратная матрица, элементы которой – вторые производные свободной энтальпии по степеням полноты естественных реакций (5) и (6).

Матрица LP имеет вид [8]:

$$LP = \begin{vmatrix} k_{21}\left(1 + \frac{c_2}{c_1}\right) & -k_{21} \\ -k_{32}\frac{c_3}{c_2} & k_{21}\left(1 + \frac{c_2}{c_1}\right) \end{vmatrix}. \quad (9)$$

Здесь c_1 , c_2 и c_3 – концентрации конформеров TT , TG и GG соответственно, k_{21} и k_{32} – константы скоростей реакции образования связей (см. реакции (5) и (6)).

Учитывая (9), уравнение (8) запишем в виде

$$\tau_{ps}^{-1} X = \begin{vmatrix} k_{21}\left(1 + \frac{c_2}{c_1}\right) & -k_{21} \\ -k_{32}\frac{c_3}{c_2} & k_{21}\left(1 + \frac{c_2}{c_1}\right) \end{vmatrix} X, \quad (10)$$

где X – матрица преобразования.

Таким образом, задача сводится к определению собственных значений матрицы LP , детерминант которого можно записать в виде

$$\begin{vmatrix} k_{21}\left(1 + \frac{c_2}{c_1}\right) & -k_{21} \\ -k_{32}\frac{c_3}{c_2} & k_{21}\left(1 + \frac{c_2}{c_1}\right) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} - \tau_{ps1}^{-1} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \tau_{ps2}^{-1} \end{vmatrix} = 0. \quad (11)$$

Решая (11), получаем, что

$$\tau_{ps1,2}^{-1} = \frac{a_{12} + a_{21}}{2} [1 \pm \sqrt{1 + \beta}]. \quad (12)$$

Здесь $a_{11} = k_{12} + k_{21}$, $a_{12} = k_{21}$, $a_{21} = k_{32}$, $a_{22} = k_{23} + k_{32}$.

$$\beta = \frac{4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})}{(a_{11} + a_{22})^2}.$$

Поскольку $a_{11} > a_{12}$ и $a_{22} > a_{21}$, то всегда $\beta > 0$.

Согласно (12) в общем виде $\tau_{ps,1}$ и $\tau_{ps,2}$ не могут быть связаны каждый с одной из реакций (5) и (6). Взаимосвязь между этими реакциями характеризуют элементы a_{12} и a_{21} в матрице LP . В нашем случае $a_{12} \neq a_{21}$ и $a_{12} \neq 0$, $a_{21} \neq 0$. Следовательно, они взаимосвязаны.

Расчет концентрации конформеров проводили с помощью соотношений

$$\frac{c_1}{c_2} = K_1^0 = \exp\left(-\frac{\Delta G_{TG-TT}^0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_{TG-TT}^0}{R}\right), \quad (13)$$

$$\frac{c_3}{c_1} = K_3^0 = \exp\left(-\frac{\Delta G_{GG-TT}^0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_{GG-TT}^0}{R}\right), \quad (14)$$

$$c_1 = \frac{1}{1 + K_1^0 + K_3^0}, \quad c_2 = K_1^0 c_1, \quad c_3 = 1 - c_1 - c_2.$$

Таблица 2. Зависимость термодинамических и кинетических параметров поворотной-изомерной релаксации в полиэтиленгликолях от температуры

Параметры	278 К	283 К	293 К	303 К	303 К	313 К	323 К	333 К	303 К	313 К	323 К	333 К
	ПЭГ-200				ПЭГ-400				ПЭГ-600			
$\delta C_{ак}$, Дж/моль К	15.15	7.04	1.84	0.77	8.8	6.6	3.8	3.2	11.8	11.2	10.5	10.1
c_p^0 , Дж/моль К	280.2	280.4	285.4	289	591.6	596.5	600	603.2	945	941	924.5	963.8
ΔH^0 , Дж/моль	6800	4370	2610	1900	5180	4690	3830	3710	6060	6070	6060	6100
k_1	0.423	1.25	2.744	3.768	1.025	1.321	1.924	2.098	0.723	0.777	0.839	0.885
k_2	0.006	0.049	0.236	0.444	0.033	0.055	0.116	0.138	0.016	0.019	0.022	0.025
c_1 , %	70.0	43.5	25.1	19.2	48.6	42.1	32.9	30.9	57.5	55.7	53.7	52.4
c_2 , %	29.6	54.4	68.9	72.3	49.8	55.6	63.3	64.8	41.6	43.3	45.1	46.3
c_3 , %	0.4	2.1	6.0	8.5	1.6	2.3	3.8	4.3	0.9	1.0	1.2	1.3
$\tau_1 \times 10^9$, с	5.28	4.46	3.21	2.18	5.25	4.07	3.10	2.60	10.51	8.75	6.84	5.61
$\tau_2 \times 10^9$, с	7.66	10.13	10.80	11.50	10.80	9.49	8.77	7.71	18.50	15.80	12.80	10.76
$b_1 \times 10^4$	141.1	63.4	15.5	6.4	37	27.4	15	13	31.1	29.6	28.3	26.0
$b_2 \times 10^4$	1.7	1.0	0.7	0.2	0.5	0.6	0.8	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
$\frac{\Delta\alpha_1}{f^2} \times 10^{15}$, с ² /м	883	338	61	21	243	143	61	45	411	332	253	195
$\frac{\Delta\alpha_2}{f^2} \times 10^{15}$, с ² /м	15	12	9	2	7	7	9	5	9	8	7	5

Значения величин ΔS^0 рассчитывали с помощью уравнения [13]:

$$\Delta S^0 = R \ln q + R \ln \sigma,$$

где q – статистический вес конформера, σ – порядок симметрии.

Разницу в величинах энтальпии ΔH^0 конформеров определяли, используя экспериментальные значения релаксирующей части теплоемкости, а также литературные данные [12]. Результаты расчета величин $\Delta S_{TG-TT}^0 = 17.3$ кДж/моль, $\Delta S_{GG-TT}^0 = 5.8$ кДж/моль. Значения величин ΔH^0 и концентрации конформеров приведены в таблице 2. При расчете концентрации конформеров мы предполагали, что объемные эффекты реакций (5–7) равны нулю. Вследствие того, что частоты релаксации поворотной-изомерных превращений больше чем на порядок отличаются от частоты структурной релаксации, они не оказывают влияние друг на друга.

Оценки соотношений констант скоростей реакций, которые мы выполнили на основе анализа экспериментальных данных о барьерах вращения, а также анализ моделей Стюарта, показали, что в первом приближении можно принять, что $k_{21} \approx k_{32}$. В этом случае (см. уравнение 12) в исследованном интервале температур $\tau_2/\tau_1 = 3$ и области релаксации разделить невозможно.

Предполагая, что наблюдаемая нами низкочастотная область дисперсии обусловлена реакциями (5) и (6), получаем:

$$b_{эксп} \tau_{эксп} = b_1 \tau_1 + b_2 \tau_2. \quad (15)$$

Используя экспериментальные значения релаксационных сил ($b_{эксп}$), времена релаксации и соотношение τ_2/τ_1 , определяем релаксационные силы [8]

$$b_i = \frac{c_p^0(\gamma - 1)}{c_p^0 - \delta c_i}. \quad (16)$$

Здесь γ – отношение теплоемкостей при постоянном давлении c_p^0 и теплоемкости при постоянном объеме c_v^0 , δc_i – релаксирующие части теплоемкости.

Вклады нормальных реакций (5) и (6) в дисперсию величины αf^{-2} определяются соотношениями [8]

$$\Delta\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_i \approx \frac{2\pi^2}{c_0 b_i \tau_i}, \quad (i = 1, 2). \quad (17)$$

Результаты расчета величин b_i , τ_i и $\Delta(\alpha f^{-2})_i$ приведены в таблице 2. Из таблицы следует, что основной вклад в поглощение звука, обусловлен-

ного поворотной-изомерной релаксацией, вносит реакция (5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахпаронов М.И., Хабибулаев П.К., Парпиев К., Левин В.В. О механизмах акустической релаксации, вязкого течения и диэлектрической релаксации в двухатомных спиртах и некоторых пространственных полимерных структурах // Вестн. МГУ. 1972. № 6. С. 633.
2. Верблян Л.Б., Сперкач В.С., Шахпаронов М.И. Акустическая релаксация в третичном бутиловом спирте и бинарных растворах третичный бутиловый спирт-этиленгликоль // Акуст. журн. 1973. Т. 29. № 3. С. 441.
3. Манучаров Ю.С., Манучарова С.А., Рахмонов Р.К., Соловьев В.А. Динамическая вязкоупругость полиэтиленгликолей // ВМС. 1991. Т. 33(А). № 8. С. 597.
4. Jannelli M.P., Magazu S., Maisano G. Hydration phenomena and cooperative diffusion in polymer-water solution // Physica Scripta. 1994. V. 50. P. 215.
5. Jannelli M.P., Magazu S., Maisano G. Non-ideal compressibility in poly(ethylene oxide) - water solutions induced by H-bond interactions // J. Mol. Struct. 1994. 322. P. 337.
6. Cruppi V., Jannelli M.P., Magazu S. Neutron scattering and compressibility measurements for the study of hydration effects on polymeric aqueous solutions // Il Nuovo Cimento, 1994. V. 15D. № 7. P. 809.
7. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. С. 514.
8. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа, 1980. С. 352.
9. Сперкач В.С., Стрибулевич А.Л. Вязкоупругие свойства некоторых полиэтиленгликолей // Укр. физ. журн. 1995. № 9. С. 945.
10. Flory P.J. Statistical mechanics of chain molecules. New York-London, 1969.
11. Лунатов Ю.С., Шылов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982. С. 296.
12. Папулов Ю.Т., Халатур П.Г. Конформационные расчеты. Калинин: КГУ, 1980. С. 88.

Acoustic Spectroscopy of Polyethylene Glycols and Kinetics of Processes of Their Structural Reconstruction

V. S. Sperkach, Ya. V. Sperkach, and A. L. Stribulevich

Acoustic spectra of liquid polyethylene glycols with molecular weights of 200, 400, and 600 are investigated. Sound velocity c and absorption αf^{-2} are measured in the frequency range of 5–2500 MHz at temperatures from 278 to 343 K. In the studied frequency range, acoustic spectra of polyethylene glycols consist of two simple dispersion regions. The parameters characterizing these regions are calculated. Possible molecular mechanisms responsible for these simple dispersion regions are considered. The low-frequency dispersion region is determined by conformational transformations of PEG molecules. The thermodynamic and kinetic parameters of the low-frequency relaxation region are calculated.