УДК 613.541.63

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА ФАЗОВУЮ ДИАГРАММУ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ ПЭГ – ЦИТРАТ НАТРИЯ – ВОДА

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

Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: baghirov-t@mail.ru

Методами рефрактометрии и волюмометрии изучены бинарные водные растворы ПЭГ-6000 и цитрата натрия. Получены уравнения зависимости плотности и показателя преломления бинарных водных растворов от концентрации ПЭГ и цитрата натрия. Показано, что мольные объемы этих растворов являются линейной функцией мольной доли компонентов, что позволяет через кажущиеся мольные объемы вычислить парциальные мольные объемы ПЭГ и цитрата натрия. Установлено, что уменьшение и некоторое постоянство значения парциального мольного объема ПЭГ-6000 с увеличением содержания его в растворе должно быть связано с образованием в ней относительно стабильной пространственной структуры. Изучено влияние молекулярной массы полиэтиленгликолей, температуры и различных добавок (карбамида, тиокарбамида, этилового спирта) на фазовое расслоение в системе ПЭГ – цитрат натрия – вода.

Ключевые слова: двухфазные водные системы, полиэтиленгликоль, цитрат натрия, бинодал,парциальный мольный объем

THE INFLUENCE OF MOLECULAR MASS POLYETHYLENE GLYCOL, TEMPERATURE AND SOME ADDITIONS ON THE PHASE DIAGRAM TWO PHASE SYSTEM PEG-SODIUM CITRATE-WATER

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

Baku State University, Baku, e-mail: baghirov-t@mail.ru

By the methods of refractometry and volumetry is studied the binary aqueous solutions of PEG-6000 and sodium citrate. Equalizations of dependence of closeness and index of refraction of binary water solutions from the concentration of PEG and sodium citrate are got. It is shown that, molar volumes of these solutions are the linear function of molefraction of components, that allows through seeming molar volumes to calculate the partial molar volumes of PEG and sodium citrate. It is defined that the reduction and some constancy of partial molar mass PEQ-6000 with increasing its salary in the solution must be concern with formation in its comparative stable spatial structure. The influence of molecular mass of polyethylene glycol, temperature and different additions (carbamide, tiocarbamide, ethyl alcohol) on phase stratification in the system PEQ-sodium citrate-water is studied.

Keywords: two-phase water systems, polyethylene glycol, sodium citrate, binodal, partial molar volume

В последние десятилетия для разделения и очистки различных веществ, в том числе и биологической природы, широко используются водные двухфазные системы на основе водорастворимых полимеров, в частности полиэтиленгликолей различных молекулярных масс и водных растворов неорганических и органических солей [1, 4, 8]. Применение для разделения и очистки веществ на промышленном уровне водных двухфазных систем вода – полимер – неорганические соли, такие как фосфаты, сульфаты и т.д., является нежелательным ибо приводит к загрязнению окружающей среды. Используя так называемые биоразлагаемые соли природных органических кислот, такие как цитраты, тартраты, сукцинаты и т.д., можно избежать этого [15]. Следует отметить, что в последнее время исследованию водных двухфазных систем полиэтиленгликоль – натриевые соли органических кислот и применению их для разделения и очистки биологических объектов посвящается достаточно много работ [5, 10, 12, 16–18, 20]. Однако механизм разделения таких систем на две водные фазы недостаточно изучен. А между тем исследования физико-химических свойств сопряженных фаз водных двухфазных систем, так и водных растворов отдельных компонентов с применением различных методов физико-химического анализа могут оказаться весьма полезными в решении указанной проблемы.

Материалы и методы исследования

Методами рефрактометрии и волюмометрии изучены водные растворы полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000) и лимоннокислого натрия ($C_6H_5O_7Na_3$ – в дальнейшем цитрат натрия). В сравнительно широком интервале концентраций изучены показатель преломления (n_D^{20}) и плотность (ρ^{20}) водных растворов ПЭГ-6000 и цитрата натрия. Были использованы полиэтиленгликоли фирмы «Panreac» (Испания), цитрат натрия марки ЧДА, перекристаллизованный из водных растворов, бидистиллированная вода. Показатель преломления определили на рефрактометре марки ИРФ-454Б с точностью ± 0,0001, плотность в пикнометрах около 10 мл, объемы которых предварительно были определены с точностью ± 0,005 мл при 20 ± 0,02 °С.

Были построены фазовые диаграммы двухфазной системы ПЭГ-6000 – цитрат натрия – вода при различных температурах (283,15; 298,15; 313,15 и 333,15 К). Бинодали были построены методами титрования и определения составов сопряженных фаз. Изучено влияние молекулярной массы ПЭГ в системах ПЭГ – цитрат натрия – вода при 298,15 К, а также различных добавок (карбамид, тиокарбамид и этиловый спирт) на фазовую диаграмму водной двухфазной системы ПЭГ-6000 – цитрат натрия. Этиловой спирт был очищен по известной методике, приведенной в работе [2].

Результаты исследования и их обсуждение

В широком интервале концентрацией (W_p = 0÷35 %) определены плотность (ρ^{20}) и показатель преломления (n_D^{20}) водных растворов ПЭГ-6000 при 293,15 К, зависимости которых от концентраций даются следующими соотношениями:

$$\rho^{20} = 0{,}9982 + 1{,}25\cdot 10^{-3} W_p^{1{,}102}; \qquad (1)$$

$$n_D^{20} = 1{,}3330 + 1{,}05\cdot 10^{-3} W_p^{1{,}057}, \qquad (2)$$

где W_p – весовой процент ПЭГ в водном растворе.

Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными из единых уравнений для полиэтиленгликолей различной молекулярной массы, предложенной в работе [6]. Некоторые расхождения данных в области высоких концентраций полиэтиленгликоля должны быть связаны с трудностями достижения равновесия в таких вязких системах.

Для водных растворов цитрата натрия получены следующие соотношения зависимости плотности и показателя преломления от концентрации соли в растворе:

$$\rho^{20} = 0{,}9978 + 7{,}60\cdot 10^{-3} W_s \quad (R^2 = 0{,}9998); \qquad (3)$$

$$n_D^{20} = 1{,}0330 + 1{,}827\cdot 10^{-3} W_s \quad (R^2 = 0{,}9898), \qquad (4)$$

где W_s – весовой процент цитрата натрия в растворе.

Были вычислены мольные объемы водных растворов (V_M^{20}) указанных компонентов, которые практически являются линейными функциями состава, выраженного в мольных долях. Так, например, для водных растворов ПЭГ-6000 зависимость мольного объема (V_M^{20}) от состава, выраженного в мольных долях (X_p), дается следующим уравнением:

$$V_M^{20} = 18{,}048 + 5\cdot 10^3 X_p \qquad (5)$$

Это позволяет принять парциальный мольный объем воды ($\overline{V_1}$) в этих растворах равным мольному объему чистой воды (V_1°) и рассчитать через кажущиеся мольные объемы парциальные мольные объемы ПЭГ-6000 ($\overline{V_p}$) и соли ($\overline{V_s}$) в водном растворе [6, 9]. На рис. 1 представлены зависимости парциальных мольных объемов ПЭГ-6000 (а) и цитрата натрия (б) в водных растворах.

Получены уравнения зависимости парциального мольного объема ПЭГ-6000 ($\overline{V_p}$) и цитрата натрия ($\overline{V_s}$) от концентрации их в водном растворе (мл/моль):

$$\overline{V_p} = 5046 + 339{,}4\cdot 10^3 X_p + 184{,}1\cdot 10^6 X_p^2, \quad (R^2 = 0{,}9866), \qquad (6)$$

где X_p – мольная доля ПЭГ в растворе;

$$\overline{V_s} = 73{,}65 + 8{,}11 m_s + 5{,}08 m_s^2, \qquad (7)$$

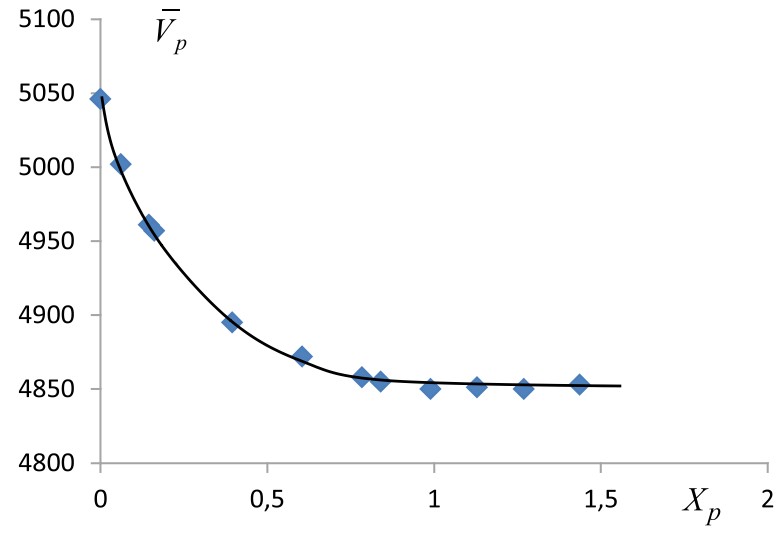
где m_s – моляльность соли в водном растворе.

Следует отметить, что уменьшение и некоторое постоянство значения парциального мольного объема ПЭГ-6000 с увеличением содержания его в растворе, возможно, связано с образованием в растворах относительно стабильной пространственной структуры, где молекулы полимера соединены между собой свободными молекулами воды за счет водородных связей. Образование такой пространственной структуры, сохраняющей в определенной мере кооперативность связей, по всей вероятности, служит причиной некоторого постоянства парциального мольного объема ПЭГ-6000 при повышенных концентрациях его в водном растворе. Увеличение парциального мольного объема цитрата натрия с возрастанием концентрации его в растворе, возможно, связано с наличием поворотной изомерии у цитрат иона с одной стороны и образованием водородных связей между цитрат ионами с увеличением содержания соли в растворе.

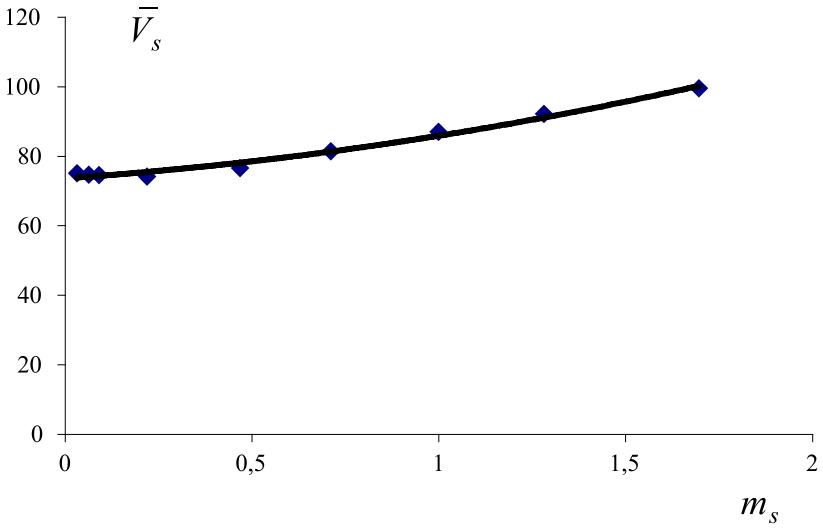
На рис. 2 представлены бинодали водных двухфазных систем, образованных ПЭГ различной молекулярной массы и цитратом натрия. Как видно из рисунка, увеличение молекулярной массы ПЭГ смещает бинодальные кривые влево, приводя к увеличению области гетерогенности. Этот экспериментальный факт можно объяснить следующим образом. Хотя при постоянной весовой концентрации полиэтиленгликоля число мономерных звеньев (-CH_2CH_2O-) на единицу массы водного раствора будет одинаково независимо от молекулярной массы

полимера, однако число молекул будет тем больше, чем меньше молекулярная масса ПЭГ. Вследствие того что клубкообразные молекулы ПЭГ с меньшей молекулярной массой имеют большую вероятность к более полному раскрытию и гидратации, то все это делает молекулы полимера со своим водным окружением более совместными с водно-солевым раствором. Эта совместимость должна уменьшаться по мере увеличения молекулярной массы ПЭГ, и расслоение наступит при меньшем содержании полимера в растворе.

Изучено также влияние температуры на фазовую диаграмму водной двухфазной системы ПЭГ-6000 – цитрат натрия. На рис. 3 представлены бинодали указанной системы при различных температурах. Как видно, увеличение температуры также смещает бинодальные кривые влево, увеличивая области гетерогенности системы. Влияние температуры, как и любого другого фактора, влияющего на положение равновесия, должно быть в соответствии с принципом смещения равновесия Ле Шателье – Брауна [7].



а)



б)

Рис. 1. Зависимость парциального мольного объема ПЭГ-6000 (а) и цитрата натрия (б) от концентрации раствора

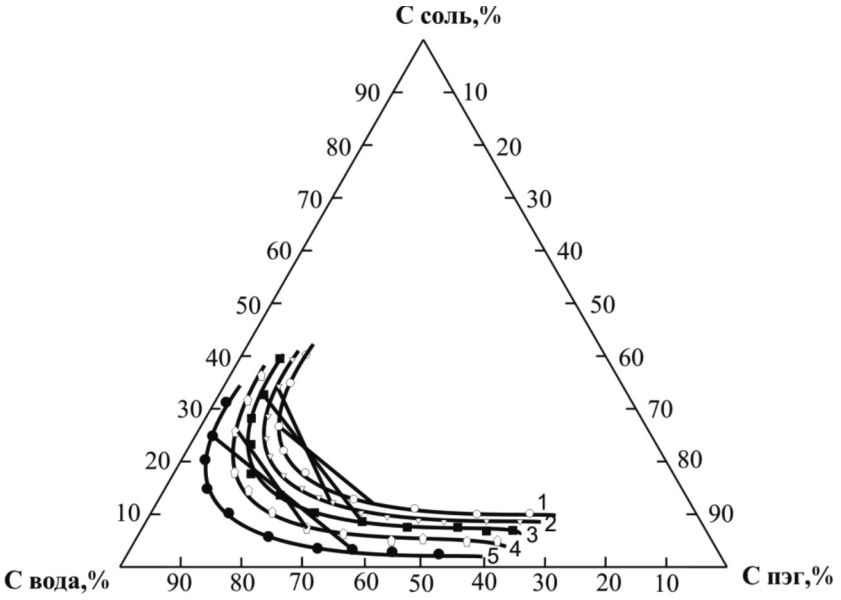


Рис. 2. Бинодальные кривые водных двухфазных систем ПЭГ – $C_6H_5O_7Na_3$ с различными молекулярными массами полимера (T = 298,15K). 1 – 300, 2 – 600, 3 – 2000, 4 – 6000, 5 – 20000

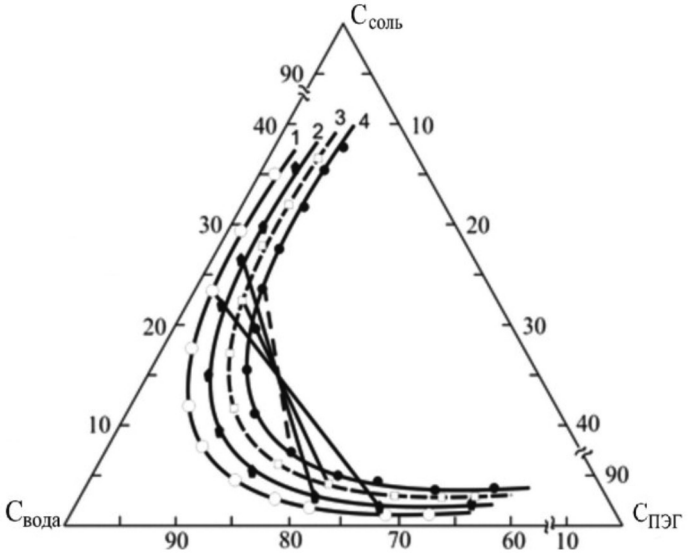


Рис. 3. Бинодали двухфазной системы ПЭГ – цитрат натрия – вода при различных температурах: 1 – 333,15 К; 2 – 313,15 К; 3 – 298,15 К; 4 – 283,15 К

В работе [3] указано, что в водных растворах полиэтиленгликолей образуются двухфазные системы с двумя критическими температурами растворения – верхней (ВКТР) и нижней (НКТР). Следовательно, тот факт, что увеличение температуры смещает бинодали указанной системы в направлении увеличения области гетерогенности системы, указывает на близость рассматриваемого интервала температур к нижней критической температуре растворения. Кроме того, повышение температуры способствует процессу дегидратации как ионов соли, так и полиэтиленгликоля, изменяя водное окружение молекул последнего, что в итоге также приводит к уменьшению совместимости молекул ПЭГ и ионов соли, способствующее более раннему

расслоению системы на две водные фазы с отличающимися структурами.

Нами также изучено влияние карбамида, тиокарбамида и этилового спирта на фазовую диаграмму водной двухфазной системы ПЭГ-6000 – цитрат натрия. Добавление карбамида заметно изменяет положение бинодали указанной системы, увеличивая при этом область гомогенности системы, т.е. фазовое расслоение имеет место при больших концентрациях фазообразующих компонентов, чем в отсутствии мочевины. Ввиду того, что добавление карбамида к воде и водным растворам сопровождается разрушением структуры воды [13, 14, 20], должно быть ясно, что увеличение доли свободных молекул воды в системе должно привести к повышению степени гидратации полиэтиленгликоля и привести к изменению ближайшего водного окружения молекулы ПЭГ, благоприятствующего совместимости полиэтиленгликоля и водно-солевого раствора. Добавление в систему этилового спирта (в интервале концентраций 10–30 вес %) приводит к расслоению исследуемой системы на две фазы при более низких концентрациях фазообразующих компонентов, что находится в согласии с результатами измерения структурной температуры этих растворов [13]. Как было показано ранее [11, 14], этанол в указанном интервале концентраций структурирует воду, что должно отразиться на изменении водного окружения молекулы полиэтиленгликоля и, как следствие, на более раннем расслоении системы на две водные фазы. Добавление тиокарбамида практически не сказывается на положении бинодали водной двухфазной системы ПЭГ-6000 – цитрат натрия. Ранее было показано [13, 14, 20], что тиокарбамид не влияет на состояние воды, чем и объясняется отсутствие влияния его на положение бинодали указанной системы. Полученные данные подтверждают ранее высказанное предположение [5, 20], что фазовое расслоение в водных системах ПЭГ – соль происходит вследствие возникновения в них двух различных водных структур, образующихся за счет разной ориентации молекул воды вблизи молекул фазообразующих компонентов и их ионов. Добавление к таким водным системам веществ, разрушающих структуру воды, будет препятствовать возникновению таких различных водных структур, в то время как добавление веществ, структурирующих воду, должно благоприятствовать образованию двух различных не совместимых друг с другом водных структур, служащих основой водных фаз, на которые распадается система.

Список литературы

1. Альбертсон П. Разделение клеточных частиц и макромолекул. – М.: Мир, 1974. – 381 с.

2. Вайсберг А., Проскауэр Э., Руддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. – М.: ИЛ, 1958. – 513 с.

3. Красноперова А.П., Ткаченко В.В., Юхно Т.Д. Нетрадиционные экстракционные системы // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского, серия «Биология, химия». – 2011. – том 24 (63), № 3. – С. 132–137.

4. Кустов Л.М., Белецкая И.П. // Рос. хим. журн. (Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. – т. XLIII, № 6. – С. 3–12.

5. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Гасанова Х.Т. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – Иваново, 2008. – том 51, вып. 2. – С. 123–126.

6. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Оджагвердиева С.Я. Фундаментальные исследования. – 2014. – № 11. – С. 2411–2415.

7. Семиохин И.А. Физическая химия. – М.: Изд. МГУ, 2001. – 270 с.

8. Anastas P.T., Kirshhoff M.M., Williamson T.C. // Applied Catalysis A: General, 2001. – vol. 22. –P. 3–13.

9. Bares J., Cemi C., Fried V., Pick J. // Resueil de problemes-de chimie physique. Gautlet Vilars, Paris, 1966. – P. 236–238.

10. Masimov E.A., Abbasov H.F., Bagirov T.O. // J. of Qafqaz, 2009. – № 25. – P. 46–48.

11. Masimov E.A., Bagirov T.O., Zaslavsky B.Yu. // Journal of Qafqaz Universitety, 2007. – № 19. – P. 26–29.

12. Masimov E.A., Bagirov T.O., Mammadov I.Q., Bagirov A.A., Hasanova G.Z. // V International Conference. «Modern problems of physics». – Baku, 2008. – P. 158–160.

13. Masimov E.A., Pashayev B.G., Hasanov H.Sh., Ibrahimov N.A. // News of Baku University, series of physico-mathematical sciences. – 2008. – № 1. – P. 120–125.

14. Hatti-Kaul R., Aqueous Two-Phase Systems. // New York: Humana Press., 2000. – 611 p.

15. Perez B., Malpiedi L., Tubio G., Nerli B, et al. Experimental determination and thermodinamic modeling of phase equilibrium and protein partitioning in aqueous two-phase systems containing biodegradable salts. //Journal of chemical thermodinamic, 2013. – Y-56. – P. 136–143.

16. Salabat A., Absoni M.H., Bahar A.R. // J. Chromatogr.: B, 2007. – vol. 858. – P. 234–238.

17. Yukhno G.D., Tkachenko V.V., Krasnopyorova A.P. // Modern problems of physical chemistry: V International Conference, Donetsk, 5–8 September, 2011. – P. 201–202.

18. Zafarani-Moattar M.T., Salabat A. // Fluid Phase Equilibria, 1998. – vol. 152. – P. 57–65.

19. Zafarani-Moattar M.T., Emamian S., Hamzehzadeh S. // J. Chem. Eng. Data, 2008. – vol. 53. – P. 456–461.

20. Zaslavsky B.Yu., Bagirov T.O., Borovskaya A.A., Gasanova G.Z., Gulaeva N.D., Levin V.Yu., Masimov E.A., Mahmudov A.U., Mestechkina N.M., Miheeva L.M., Osipov N.N. and Rogozhin S.V. // J. Colloid and Polymer Science, 1986. – v. 264, № 12. – P. 1066–1071.