



**ULTRADŹWIĘKOWE BADANIA WODNYCH MIESZANIN GLIKOLU  
ETYLENOWEGO ORAZ POLIGLIKOLI ETYLENOWYCH 200 I 400**

**Ultrasonic studies of water mixtures with polyethylene glycol 200, 400  
and ethylene glycol**

**Wioletta Żwirbła**

Institute of Experimental Physics, University of Gdańsk,  
[dokwz@univ.gda.pl](mailto:dokwz@univ.gda.pl)

**STRESZCZENIE**

W pracy przedstawiono rezultaty pomiarów prędkości dźwięku oraz gęstości wodnych mieszanin glikolu etylowego (EG), poliglikolu etylenowego (PEG) 200, 400, w zakresie temperatur od 291.15 do 303.15 K. Z otrzymanych rezultatów doświadczalnych obliczono z równania Laplace'a współczynniki ściśliwości adiabatycznej. Zależności współczynnika ściśliwości adiabatycznej w funkcji ułamka molowego wykazują dwa charakterystyczne punkty w zakresie niskich stężeń, a mianowicie przecięcie się izoterm, oraz minimum izoterm. Wskazane prawidłowości są wynikiem oddziaływań strukturalnych, które najczęściej przypisywane są powstawaniu pseudo stabilnych struktur. Aby stworzyć model lokalnych struktur występujących w badanych układach cząsteczek, potrzebne były wiadomości dotyczące hydratacji cząsteczek badanych związków i tworzących się wiązań wodorowych. Dlatego też na tym skupiono szczególną uwagę w tej pracy.

**WPROWADZENIE**

Aby zrozumieć koncepcję „wodnych struktur”, czy definicję „wiązań wodorowych” ważne jest wyjaśnienie roli wody w wodnych roztworach. W tym celu można stworzyć model oddziaływań w mieszaninach wodnych polimerów. Takie układy wydają się być ciekawe nie tylko ze względu na obecność wody, ale i ze względu na obecność polimerów, ponieważ same polimery stają się w tym wypadku obiektem badań.

Poliglikol etylenowy (PEG) jest prostą strukturą molekularną  $\text{OH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$  i jest bardzo dobrym obiektem do badań efektów strukturalnych, ze względu na występowanie wiązań wodorowych i eterowych, mogących tworzyć mostki wodorowe z cząsteczkami wody. Kolejną zaletą tego polimeru, podczas badania hydratacji molekuł jest zależność jego właściwości od temperatury i stężenia jego wodnych roztworów. Jednakże najciekawszy jest fakt, iż PEG występować może w postaci heliksy [2]. Przy takiej konformacji molekuł, odległość między dwoma sąsiednimi atomami tlenu (wzdłuż całego

łańcucha cząsteczki) jest bardzo zbliżona (2,88 Å) do długości wiązania O-O w ciekłej wodzie (2,85 Å)[3].

Uzyskane wyniki pomiaru prędkości dźwięku oraz gęstości można wyrazić w postaci współczynnika ściśliwości adiabatycznej używając równania Laplace'a (1)

$$\beta_{ad} = (\rho c^2)^{-1}, \quad (1)$$

gdzie  $\rho$  jest gęstością, natomiast  $c$  prędkością dźwięku w badanych cieczach.

Wykreślając współczynnik ściśliwości adiabatycznej w funkcji ułamka molowego zauważyć można dwa charakterystyczne punkty w zakresie niskich stężeń badanych nieelektrolitów, a mianowicie przecięcie się izoterm, oraz minimum izoterm. Wskazane prawidłowości, są wynikiem oddziaływań strukturalnych, które przypisywane są powstawaniu klatrato-podobnych struktur typu I i II. I tak Baumgartner i Atkinson [1] przypisują punktowi minimum ściśliwości powstawanie takich struktur. Natomiast zgodnie z Endo [4], takie upakowanie struktur występuje przy stężeniu odpowiadającym punktowi przecięcia się izoterm. Badania akustyczne przeprowadzone dla poliglikoli etylenowych 1000 i 1540 wykazały podobne zachowanie, ale stwierdzono, że niemożliwe jest aby substancje te były w stanie utworzyć klatraty typu I lub II [5].

W prezentowanej pracy zaproponowany zostanie model oddziaływań molekularnych w układach poliglikoli etylenowych 200 i 400 oraz glikolu etylenowego w oparciu o badania akustyczne z uwzględnieniem zjawiska hydratacji i występowaniem mostków wodorowych.

## CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Pomiary prędkości dźwięku wodnych mieszanin glikolu etylowego (EG), poliglikolu etylenowego (PEG) 200, 400 przeprowadzono w zakresie temperatur od 291.15 do 303.15 K, przy pomocy miernika prędkości fal ultradźwiękowych MPFU, ECOLAB. W urządzeniu tym sygnał akustyczny generowany jest w zakresach częstotliwości od 1 do 10 MHz. Dokładność pomiaru wynosi 25  $\mu$ s.

Gęstość zmierzono przy użyciu mikroprocesorowego miernika gęstości typu MG-2P, ECOLAB. Kalibracja dokonana została za pomocą znanych wyników gęstości wody i powietrza.

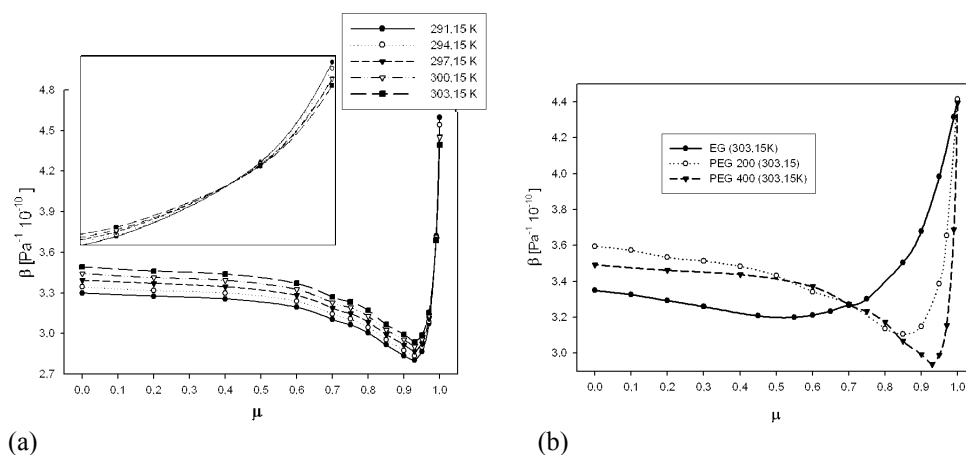
## WYNIKI POMIARÓW I ICH ANALIZA

Na rys. 1a przedstawiono otrzymane wyniki badań doświadczalnych ściśliwości adiabatycznej w funkcji ułamka molowego dla wodnych roztworów PEG 400. Wykres ten opisuje zmianę współczynnika ściśliwości dla różnych temperatur podczas zmniejszania stężenia PEG 400. Wspominane wcześniej dwa charakterystyczne punkty (przecięcie się izoterm, oraz minimum izoterm) są również widoczne. Podobne wyniki zostały uzyskane dla PEG 200. Natomiast wyniki pomiarów dla EG były zasadniczo różne. Choć izotermy przecinały się w jednym punkcie, to jednak nie można było dla takiego układu jednoznacznie określić punktu minimum (przebieg jednej z izoterm, przedstawia rys. 1b).

Współczynnik ściśliwości adiabatycznej posiada ekstremum przy stężeniu około 0,86 dla roztworu PEG 200 oraz 0,927 dla roztworu PEG 400. Korzystając z powyższych wyników można obliczyć ile molekuł wody przypada na jedną molekułę PEG dla odpowiednich ułamków molowych. I tak PEG 200 posiada minimum ściśliwości, gdy stosunek polimeru do wody wynosi ok. 1:6,1. Natomiast adekwatna zależność dla PEG 400 wynosi ok. 1:12,7. Taki rezultat można wytłumaczyć na podstawie następującego modelu:

dodawanie wody do polimeru powoduje wytwarzanie wiązań wodorowych pomiędzy wodą a atomami tlenu z wiązania eterowego. Zasadniczo, każdy atom tlenu z grupy eterowej może być akceptorem dwóch wiązań wodorowych. Ponadto na końcach każdej molekuly polimeru znajdują się również atomy tlenu.

W tej pracy postanowiono jednak rozpatrzyć jeszcze jeden przypadek. A mianowicie w pracach opartych o pomiary widm w podczerwieni [2] oraz dyfrakcji neutronów [3] zasugerowano kilka możliwych połączeń wodorowych w podobnych układach molekuł. Jeden z zaproponowanych modeli zakłada, że na dwa sąsiednie atomy tlenu grup eterowych przypada jedna cząsteczka wody. Uwzględniając takie położenie mostków wodorowych, można obliczyć ilość wody potrzebną do uzyskania pierwszej warstwy hydratacyjnej. Zatem dla PEG 200 ilość molekuł wody wynosi 6, natomiast dla PEG 400 jest ich odpowiednio 11. Taka ilość wody bliska jest stężeniu wodnych roztworów PEG 200 i 400 dla których obserwowano minimum ściśliwości.



Rys.1 Izotermy współczynnika ściśliwości adiabatycznej układu: a) PEG 400/woda w temperaturach od 291,15 do 303,15; b) EG, PEG 200 i PEG 400 w temperaturze 303,15 K

Charakterystyczne minimum nie jest praktycznie obserwowalne dla układu glikolu etylenowego i wody. Może to być np. rezultatem braku wiązań eterowych w badanym układzie, które powodowały większe usztywnienie układu dla przypadku układów poliglikoli z wodą. Ponadto na rys. 2 zauważyć możemy, że w miarę wzrostu długości molekuly, minimum to jest ostrzejsze i bardziej wrażliwe na zmianę stężenia, oraz że przesuwa się w kierunku mniejszych stężeń polimeru.

Zwiększając stopniowo ilość wody w roztworze oprócz minimum ściśliwości można także obserwować punkt przecięcia się izoterm. Zatem jest to stężenie, przy którym zmiana temperatury nie wpływa na stabilność struktury.

Współczynnik ściśliwości adiabatycznej odpowiadający punktowi przecięcia się izoterm występuje przy stężeniu około 0,884 dla roztworu EG oraz 0,969 i 0,983 dla roztworu PEG 200 i 400. Zatem w punktach, dla których  $d\beta_{ad}/dT \approx 0$ , stechiometryczny stosunek glikolu etylenowego do wody wynosi 1:7,6; natomiast 1:31 dla poliglikolu etylenowego 200, zaś dla poliglikolu etylenowego 400 zależność ta wynosi 1:58.

Pojawia się zatem pytanie z jakim zjawiskiem tutaj mamy do czynienia.

Podczas badań opartych o dyfrakcję neutronów [3] dla długich polimerów PEG (nazywanych PEO) stwierdzono, że w procesie hydratacji tych substancji można wyznaczyć dwa obszary hydratacyjne. Podano również przypuszczalną stechiometrię dla procesu hydratacji, a mianowicie stwierdzono, że na każdy monomer PEO przypada 6 molekuł wody. Mając na uwadze te informacje, można obliczyć stechiometrię takiego układu. Wyniki są następujące, dla PEG 200 ilość molekuł wody potrzebnych do wspomnianych oddziaływań wynosi 26, dla PEG 400 jest to liczba 56 natomiast dla EG jest to liczba 6. Wyniki te wydają się być podobne do tych otrzymanych w drodze pomiarów akustycznych.

## WNIOSKI

Można zatem pokusić się o przedstawienie następującej tezy, a mianowicie, że dodawanie do czystego polimeru wody powodujące pojawienie się charakterystycznego punktu minimum na wykresie zależności ściśliwości adiabatycznej od stężenia, jest wynikiem powstawania pierwszej strefy hydratacyjnej. Fakt iż zjawiska tego nie obserwujemy dla glikolu etylenowego jest wynikiem braku wystarczająco silnego oddziaływania międzymolekularnego, które jest konieczne do zaistnienia hydratacji. W wyniku dalszego dodawania wody uzyskujemy punkt przecięcia się izoterm ściśliwości, który odpowiada drugiej strefie hydratacyjnej.

Mając na uwadze podobieństwo między odległościami: kolejnych atomów tlenu w molekule polimeru i atomów tlenu w ciekłej wodzie oraz wyników uzyskanych w przedstawionej pracy zastanowić się można jakie molekuly faktycznie usztywniają badany układ. Mając na uwadze rozbieżności otrzymanych rezultatów pomiędzy roztworami glikolu etylenowego i poliglikoli etylenowych wnioskować można iż to te ostatnie powodują stabilizację układu.

Przeprowadzony eksperyment pokazuje, że ultradźwiękowe metody badań wodnych roztworów nieelektrolitów są bardzo przydatne podczas określania oddziaływań molekularnych. Pozwalają przyporządkować odpowiedni model układu molekuł, oraz określić ich hydratację.

## LITERATURA

1. E. K. Baumgartner and G. Atkinson, "Ultrasonic Velocity in Nonelectrolyte-Water Mixtures," *J. Phys. Chem.*, vol. 75, pp. 2336-2340, 1971.
2. R. Begum, H. Matsuura, "Conformational properties of short poly(oxyethylene) chains in water studied by IR spectroscopy," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 93(21), pp. 3839-3848, 1997.
3. T.W.N. Bieze, A.C. Barnes, C.J.M. Huige, J.E. Enderby and J.C. Leyte, "Distribution of Water around Poly(ethylene oxide): A Neutron Diffraction Study," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, pp. 6568-6576, 1994.
4. H. Endo, "The Adiabatic Compressibility of Nonelectrolyte Aqueous Solutions in Relation to the Structures of Water and Solutions," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 46, pp. 1106-1111, 1973.
5. C.E.H. Schmelzer, W. Żwirbla, E. Rosenfeld and B.B.J. Linde, "Acoustic investigations of pseudo-stable structures in aqueous solutions of polyethylene glycols," *J. Mol. Struct.*, vol. 699/1-3, pp. 47-51, 2004.