

УДК 541.8

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-400—1,2-ПРОПАНДИОЛ

© 2008 О. Ю. Сытник, Н. В. Ефимова, А. П. Красноперова

Исследована плотность двойной системы полиэтиленгликоль-400 — 1,2-пропандиол по всему составу смешанного растворителя и в интервале температур 288.15 К — 328.15 К. Обсуждается влияние температуры и состава растворителя на избыточные молярные объемы, коэффициенты объемного термического расширения и парциальные молярные объемы полиэтиленгликоля-400 и 1,2-пропандиола.

Уникальные свойства полиэтиленгликолей (ПЭГ) обуславливают их широкое промышленное, биотехнологическое и клиническое применение [1-3]. ПЭГи обладают высокой растворяющей способностью по отношению к веществам как гидрофильного, так и гидрофобного характера, что позволяет использовать их в качестве эффективной основы при создании лекарственных средств в виде мазей, пен и эмульсий [4]. Ранее нами исследована растворимость нитрата миконазола в системе полиэтиленгликоль-400 (ПЭГ-400) — 1,2-пропандиол (1,2-ПД) и показана перспективность использования этой системы в качестве основы мягких лекарственных средств [5-7]. Изучение физико-химических свойств двойных систем, используемых для создания лекарственных средств является необходимым этапом.

Настоящая работа посвящена исследованию объемных свойств двойной системы полиэтиленгликоль-400 — 1,2-пропандиол по всему составу смешанного растворителя и в интервале температур 288.15 К — 328.15 К.

Экспериментальная часть

Смешанные растворители ПЭГ-400 — 1,2-ПД готовились гравиметрическим методом. 1,2-ПД предварительно очищали двукратной перегонкой под вакуумом по методике [8]. Качество 1,2-пропиленгликоля определяли по плотности ($\rho_{25}^{\circ\text{C}}=1031.8 \text{ кг/м}^3$) и диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_{25}^{\circ\text{C}}=29.0$). В качестве второго компонента использовали ПЭГ-400 марки "Merck", Германия с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{25}^{\circ\text{C}}=13.9$ и плотностью $\rho_{25}^{\circ\text{C}}=1125.0 \text{ кг/м}^3$ и дополнительной очистке не подвергали.

Плотность определяли пикнометрическим методом. При измерениях применяли пикнометры вместимостью $(15-20) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, диаметр капилляров которых не превышал $1,5-2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Пикнометры калибровали при заданной температуре несколько раз в течение периода работы по дважды перегнанной воде.

Пикнометры, заполненные жидкостью, термостатировали 20-30 мин. Для каждого состава производилось не менее трех заполнений и трех взвешиваний при заданной температуре. Термостатирование осуществляли с точностью $\pm 0.05 \text{ К}$. Максимальная погрешность определения плотности с учетом систематической погрешности (0.005 %) и случайной погрешности, которая в зависимости от значения плотности лежит в пределах $0.005 \div 0.008\%$, составляет 0.020%.

Результаты и их обсуждение

Как видно из таблицы, плотность исследованной системы монотонно растет с ростом концентрации ПЭГ-400. Таким же образом ведет себя и молярный объем. Изотермы плотности и молярного объема близки к линейным, что характеризует систему ПЭГ-400 — 1,2-ПД как систему, близкую к идеальной или систему, в которой реализуется широкий спектр взаимокompенсующих межмолекулярных взаимодействий.

Из данных о плотности растворов ПЭГ-400 — 1,2-ПД были рассчитаны отклонения молярных объемов от аддитивных значений [9]. Зависимости избыточных молярных объемов от мольной доли ПЭГ-400 аппроксимировали уравнениями Редлиха-Кистера [10] третьей степени.

Как видно из рис. 1, изотермы отклонений молярного объема смеси ПЭГ-400 — 1,2-ПД от аддитивных значений носят сложный характер. В области небольших добавок ПЭГ-400 к 1,2-ПД отклонения отрицательные и небольшие (максимум 0.1% от величины молярного объе-

ма), что свидетельствует о наличии незначительного молекулярного сжатия в этой области. При этом повышение температуры приводит к уменьшению абсолютных значений отклонений. В области средних содержаний ПЭГ-400 в системе избыточные величины молярного объема положительные и также небольшие (максимум 0.2% от величины молярного объема), а повышение температуры способствует их росту.

Таблица. Плотность системы ПЭГ-400—1,2-пропандиол, кг/м³

Молярная доля ПЭГ-400, %	288.15	298.15	308.15	318.15	328.15
0.00	1039.5	1031.8	1024.9	1016.5	1010.0
2.33	1049.8	1041.9	1034.8	1026.2	1019.5
7.64	1067.0	1059.0	1051.7	1043.1	1036.0
16.7	1085.9	1078.0	1070.3	1062.0	1054.6
19.0	1089.3	1081.4	1073.9	1065.3	1057.8
33.7	1105.0	1097.3	1089.6	1081.6	1073.9
43.2	1111.7	1104.2	1096.4	1088.3	1080.8
65.2	1122.4	1114.9	1107.1	1099.2	1091.7
82.0	1127.9	1120.5	1112.7	1104.9	1097.3
100.0	1132.3	1125.0	1117.3	1109.6	1102.1

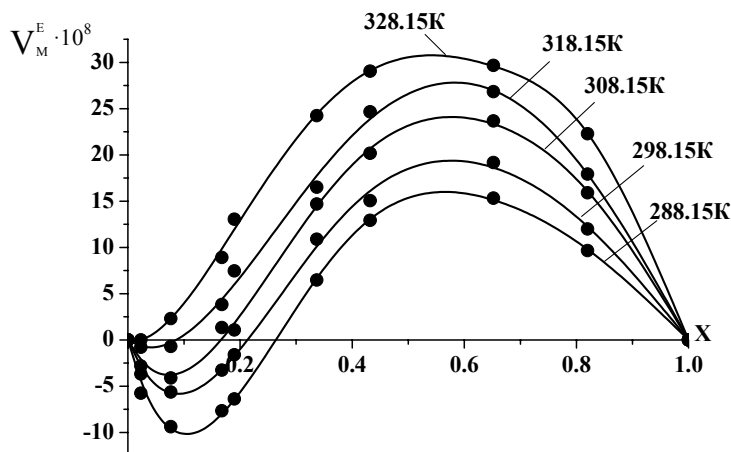
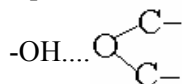


Рис. 1. Зависимость избыточного молярного объема системы (м³/моль) ПЭГ-400 —1,2-ПД от состава системы: X — молярная доля ПЭГ-400.

Известно, что [9,11] объемные эффекты смешения определяются следующими пространственными и энергетическими факторами: различием в размерах молекул смешиваемых компонентов, особенностями формы молекул, изменением корреляций молекулярных ориентаций, различием в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул, образованием химического соединения в растворе. Вопрос о том, какие из этих факторов являются определяющими, какие виды межмолекулярных взаимодействий обу-

словливают тип зависимости V_M^E от состава, окончательно не решен. При этом положительный вклад связывают с разрушением водородных связей. Отрицательный вклад может быть обусловлен как геометрическим различием молекул смешиваемых компонентов, так и специфическим взаимодействием между разнородными молекулами [9].

Система ПЭГ-400 —1,2-ПД является системой, в которой имеет место широкий спектр ассоциативных равновесий, включающих как самоассоциацию компонентов, так и ассоциацию молекул 1,2-ПД с молекулами ПЭГ-400 посредством межмолекулярных водородных связей. При этом возможно образование водородных связей нескольких типов: -ОН....-ОН,



что осложняет детерминирование вкладов различных типов взаимодействий в объемные эффекты.

На основании того, что плотность смесей ПЭГ-400 —1,2-ПД в исследованном интервале температур линейно зависит от температуры, нами рассчитаны коэффициенты объемного термического расширения- α [9]. Зависимость коэффициентов объемного термического расширения системы ПЭГ-400 —1,2-ПД от состава характеризуется максимумом (рис. 2) в области 10-15 мольн. % ПЭГ-400.

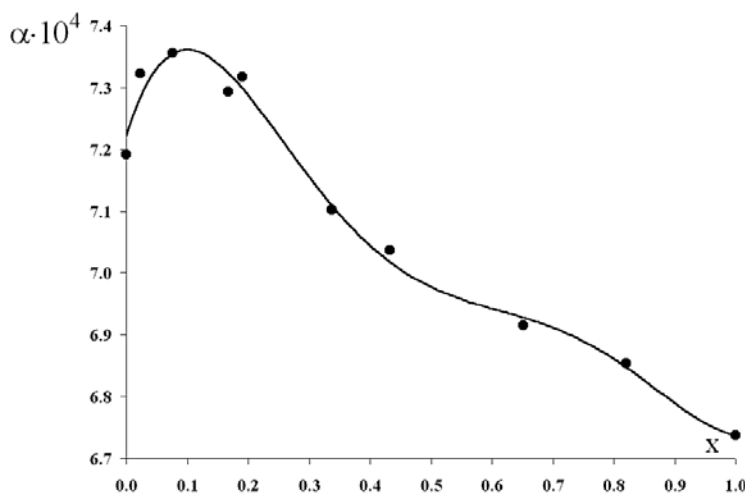


Рис.2. Зависимость коэффициентов объемного термического расширения $\alpha \cdot 10^4$ (K^{-1}) от состава системы ПЭГ-400 — 1,2-ПД при 298.15 К: X — мольная доля ПЭГ-400.

Известно, что 1,2-ПД относится к веществам, характеризующимся развитой пространственной сеткой водородных связей [12]. Экстремальное поведение коэффициентов объемного термического расширения смешанных растворов ПЭГ-400 — 1,2-ПД в области 10-15 мольн. % ПЭГ-400 свидетельствует о разрушении жесткой сетки водородных связей в 1,2-ПД при добавлении ПЭГ-400 и образовании более плотной структуры смешанного растворителя. Значения α в чистом 1,2-ПД значительно выше, чем в чистом ПЭГ-400. Это связано, по-видимому, не столько

с характеристиками водородных связей в чистых растворителях, сколько с различными температурными диапазонами фазовых переходов твердое вещество — жидкость — пар ($T_{зам}^{1,2-ПД} = 223$ К, $T_{кип}^{1,2-ПД} = 461$ К, $T_{зам}^{ПЭГ-400} = 283$ К, $T_{кип}^{ПЭГ-400} = 708$ К) в этих жидкостях.

При описании объемных свойств растворов важную роль играют парциальные молярные объемы. Особенностью зависимостей парциальных молярных объемов 1,2-ПД и ПЭГ-400 от состава смеси является наличие минимума (в случае 1,2-ПД) и максимума (ПЭГ-400) парциальных молярных объемов компонентов в области 20-25 мольн.% ПЭГ-400 (рис. 3, 4).

Известно, что наличие пространственной сетки Н-связи обуславливает сравнительно большой свободный объем молекулы, так как пространственное направление связей создает условия для этого [12]. Поэтому минимум парциально-молярных объемов 1,2-ПД вполне согласуется с выводом о разрушении жесткой сетки водородных связей в 1,2-ПД при добавлении ПЭГ-400 и, как следствие, уменьшении свободного объема молекул 1,2-ПД в исследуемом растворе.

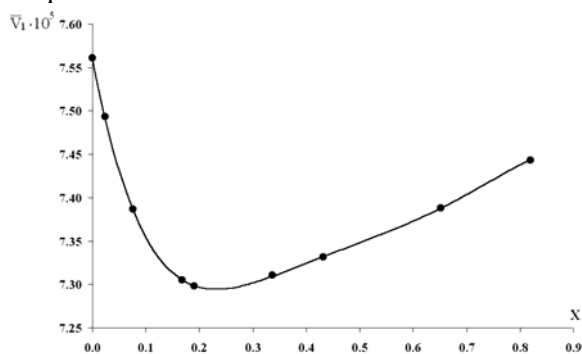


Рис.3. Зависимость парциальных молярных объемов 1,2-ПД $\bar{V}_1 \cdot 10^5$ (m^3/mol) от состава системы ПЭГ-400 — 1,2-ПД при 298.15 К: X — мольная доля ПЭГ-400.

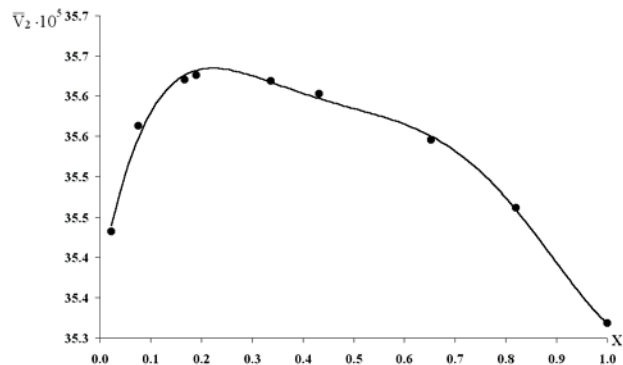


Рис.4. Зависимость парциальных молярных объемов ПЭГ-400 $\bar{V}_2 \cdot 10^5$ (m^3/mol) от состава системы ПЭГ-400 — 1,2-ПД при 298.15 К: X — мольная доля ПЭГ-400.

Наряду с этим, отрицательные отклонения молярного объема от аддитивных значений смеси ПЭГ-400 — 1,2-ПД указывают на то, что эффект уменьшения свободного объема молекулы 1,2-ПД в этой области вносит основной вклад в молярный объем смеси и приводит к незначительному молекулярному сжатию в области небольших добавок ПЭГ-400 к 1,2-ПД.

В то же время, при образовании раствора ПЭГ-400 — 1,2-ПД разрыв водородных связей между молекулами или ассоциатами 1,2-ПД может частично компенсироваться образованием новых связей между молекулами или ассоциатами 1,2-ПД и ПЭГ-400. Этот факт, по-видимому,

обуславливает наличие максимума парциальных мольных объемов ПЭГ-400 в области 20-25 мольн.% ПЭГ-400 в смеси ПЭГ-400 — 1,2-ПД. Результатом образования смешанных ассоциатов ПЭГ-400 — 1,2-ПД, возможно, является увеличение собственного объема молекулы ПЭГ-400 по сравнению с чистым ПЭГ-400 за счет конформационных преобразований цепи молекулы оксиэтилированного гликоля в среде 1,2-ПД. Известно [13], что энергия плоской конформации полиэтиленгликолиевой цепи лишь незначительно отличается от энергии спиральной конформации. Нетрудно предположить, что в 1,2-ПД, имеющем как гидрофильную, так и гидрофобную природу, оксиэтильная цепь ПЭГ-400 может иметь зигзагообразную структуру.

Литература

1. Molyneux. P. Water soluble synthetic polymers: properties and behaviour. - Florida: CRC Press, Boca Raton, 1984, -282 p.
2. Harris J.M., Zalipsky S. Poly(ethylene glycol)chemistry. -New York: Plenum Press, 1992. - 425 p.
3. Державна Фармакопея України – 1-е видання / Державний департамент з контролю за якістю, безпекою та виробництвом лікарських засобів і виробів медичного призначення. – 2001. - Харків: ВГ “РІРЕГ”. – 531 с.
4. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. - М.: «Химия», 1976. – 373 с.
5. Красноперова А.П., Сытник О.Ю., Юхно Г.Д., Безуглая Е.П., Ляпунов Н.А., Кричевский А.О. Некоторые закономерности растворения и сольватации миконазола в двойных и тройных смешанных растворителях на основе полиэтиленгликоля-400. //Журнал прикладной химии. – 2002. - № 3. – С. 1972-1975
6. Сытник О.Ю., Красноперова А.П., Ляпунов Н.А., Безуглая Е.П. Растворимость нитрата 1-[2,4-дихлор-*b*-(2,4-дихлорбензилокси)фенэтил]-имимдазола в смесях 1,2-пропиленгликоль-ПЭГ-400. //Вестник ХНУ. - 2003. - Химия. 10(33), № 596.-с. 166-170
7. Столпер Ю.М., Ляпунов Н.А., Безуглая Е.П., Сытник О.Ю., Зинченко А.А. Разработка вагинальных суппозиторий антимикробного действия на новых гидрофильных основах // Фармаком. – 2001. - № 3. – С. 84 – 91.
8. А. Вайсберггер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс Органические растворители. – Изд-во Ин. лит., 1958. – 543 с.
9. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. – Л.: Химия, 1973. – 376 с.
10. Абакшин В.А., Красноперова А.П. Методы измерения растворимости твердых веществ в жидкостях // Экспериментальные методы химии растворов. Сер.: Проблемы химии растворов. - М: Наука, 1997. – С.256-307.
11. Шахпаронов М.И., Галиярова Н.М. Диэлектрическая радиоспектроскопия водных растворов N,N-диметилформамида и диметилсульфоксида // Физика и физико-химия жидкостей. - М: Изд-во МГУ.- 1980. - № 4. - С.75-104.
12. Родникова М.Н. Особенности растворителей с пространственной сеткой Н-связей. //Журн. физ. химии. – 1993. - Т.67, №2 - С.275-280.
13. Dee G.T., Ougizawa T., Walsh D.J. The pressure-volume-temperature properties of polyethylene, poly(dimethyl siloxane), poly(ethylene glycol) and poly(propylene glycol) as a function of molecular weight // Polymer. – 1992. – Vol.33, №16. – P.3462-3469.

Поступила в редакцию 23 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). O.Yu. Sytnik, N.V. Efimova, A.P. Krasnoporova. Volume properties of the system polyethylene-glycole 400--1,2 propandiol.

Density of binary system of polyethyleneglycole-400-1,2 propandiol has been examined for all compositions of mixed solvent in the temperature range 288.15 K-328.15K. The influence of temperature and composition of the solvent on the excessive molar volumes is discussed, as well as coefficients of volumetrical thermal expansion and partial molar volumes of polyethyleneglycole 400 and 1,2 propandiole.