

УДК 541.8 532.13

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ВОДА – ГЕКСИЛЕНГЛИКОЛЬ© 2010 А. П. Красноперова¹, В. В. Ткаченко¹, Г. Д. Южно¹,
А. Н. Ляпунова², Е. П. Безуглая²

Исследована плотность двойной системы вода- гексиленгликоль по всему составу смешанного растворителя в интервале температур 293.15 К — 338.15 К. Обсуждается влияние температуры и состава растворителя на избыточные молярные объемы и коэффициенты объемного термического расширения.

Ключевые слова: плотность, гексиленгликоль, вода, избыточные молярные объемы, смешанный растворитель, коэффициенты объемного термического расширения.

В современной фармации в качестве носителей лекарственных веществ используются смешанные водно-органические растворители, в частности, смеси воды с гликолями. Значительный интерес для использования в технологии жидких и мягких лекарственных форм представляет гексиленгликоль (2-метил-2,4-пентандиол). Гексиленгликоль стандартизован в Фармакопее США [1].

Общая формула гексиленгликоля $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, структурная - представлена на рис. 1.

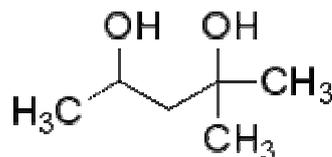


Рис. 1. Структурная формула гексиленгликоля [2].

Гексиленгликоль (HG) – двухатомный спирт, содержащий гидрофильные и гидрофобные группы. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) гексиленгликоля по Дэвису [3] равен 7,95, что соответствует ГЛБ этанола. ГЛБ других гликолей гораздо выше, например, у пропиленгликоля ГЛБ равен 9,38, у глицерина – 11,28. Гексиленгликоль можно отнести к дифильным веществам- с одной стороны он проявляет выраженные гидрофильные свойства, обусловленные наличием в молекуле двух гидроксильных групп, а с другой – за счет трех метильных радикалов он является гидрофобным веществом. Таким образом, низкая величина ГЛБ и дифильные свойства гексиленгликоля позволяют предположить, что его можно широко использовать в качестве растворителя как для веществ гидрофобной, так и гидрофильной природы [4-5].

Несмотря на научный и практический интерес к HG, физико-химические свойства водных смесей на его основе практически не исследованы [6]. Поэтому изучение физико-химических свойств этих растворов является важным этапом на пути создания новых лекарственных препаратов. Кроме того, исследование бинарных растворов вода - органический растворитель вызывает значительный интерес с точки зрения структурных преобразований и межчастичных взаимодействий, происходящих с изменением состава смеси.

Настоящая работа посвящена изучению объемных свойств растворов вода – гексиленгликоль в интервале температур 293.15К – 338.15 К по всей области составов.

Экспериментальная часть

Смешанные растворители вода — HG готовили гравиметрическим методом. Для этого использовали дважды перегнанную воду. HG предварительно очищали двукратной перегонкой под вакуумом по методике, описанной в [7]. Качество HG контролировали по плотности ($\rho_{20}^{\circ}\text{C}=925.0 \text{ кг/м}^3$) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{25}^{\circ}\text{C}=36.29$) [2].

¹ Харьковський національний університет імені В.Н.Каразіна

² ГП «Государственный научный центр лекарственных средств», г. Харьков

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 $0.005 \pm 0.008 \%$, составляет 0.02 %.

Результаты и их обсуждение

Как видно из таблицы плотность растворов падает с ростом концентрации НГ и температуры. Изотермы плотности (рис.1) нелинейны, что свидетельствует о неидеальности исследуемой системы [8].

Таблица. Плотность системы H_2O - НГ, кг/м^3

мол.доля НГ %	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15	338.15
0.00	998.2	997.0	995.1	993.5	991.9	990.2	988.0	986.4	983.1
0.80	999.9	997.7	995.7	993.4	991.3	989.2	986.9	984.5	980.6
1.67	999.4	997.8	991.1	992.8	990.5	988.0	985.3	983.5	978.8
3.67	999.2	997.0	994.7	991.8	989.2	986.1	983.0	980.7	975.3
6.13	997.2	994.6	992.0	988.6	985.5	982.6	978.7	975.1	969.7
9.23	994.5	991.2	988.2	984.2	980.9	977.2	973.7	969.9	963.5
13.2	988.9	985.1	981.3	977.4	973.4	969.4	966.0	961.9	954.6
18.6	981.1	977.9	973.9	969.7	965.7	961.5	957.1	952.4	945.1
26.2	971.0	967.7	964.0	959.6	955.5	951.4	947.0	941.9	934.7
31.4	965.3	961.6	957.8	953.8	949.5	945.7	941.7	936.4	929.2
37.9	958.0	954.8	950.8	946.7	943.1	938.5	933.7	929.8	922.2
46.4	950.4	947.1	943.4	939.0	935.9	930.5	926.5	921.6	914.5
57.8	941.9	938.3	934.2	929.9	926.0	922.0	917.9	913.2	906.0
74.3	932.9	929.4	925.2	921.5	917.3	913.3	909.6	904.7	897.5
88.2	926.3	922.8	919.0	914.9	911.2	907.1	903.1	898.5	891.2
100.0	921.0	916.9	913.3	909.3	905.0	901.2	897.5	892.6	885.5

При температурах 293.15-303.15 К в области с содержанием НГ $\sim 0.008-0,1$ м.д. на изотермах наблюдается небольшой максимум. Эта особенность обычно наблюдается при исследовании некоторых физико-химических свойств водных растворов гидрофобных молекул [9]. Этот факт связан, по-видимому, с преобладанием в этой области составов процессов стабилизации структуры воды небольшими добавками НГ.

Несмотря на то, что к настоящему времени накоплен значительный экспериментальный и теоретический материал по свойствам гликолей и их водных растворов [10-19], многие вопросы о межчастичных взаимодействиях в их водных растворах остаются до сих пор дискуссионными. Авторы работ [10, 18, 19] подчеркивают, что явление стабилизации структуры воды под действием малых добавок неэлектролита состоит в изменении состояния водородных связей между молекулами воды и не включает в себя образование связей между молекулами воды и неэлектролита.

Образование таких связей, например, ван-дер-ваальсово взаимодействие между неполярными группами и окружающими их молекулами воды, может служить только поводом к стабилизации структуры воды. Таким образом, стабилизация структуры воды вызвана не специфическими взаимодействиями молекул воды с неэлектролитом, а структурными изменениями в воде, вызванными внедрением неполярных ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) групп и представляет собой только часть общего эффекта упрочнения или разрушения структуры раствора. Полярные группы молекул неэлектролитов ($-\text{OH}$, $=\text{O}$), с одной стороны, могут замещать молекулы воды в узлах

льдоподобного каркаса (с одновременным внедрением неполярного радикала в пустоты), с другой стороны, образуя водородные связи, могут разрушать квазикристаллическую структуру воды. Суммарное влияние всех этих факторов и определяет структурные особенности водно-неэлектролитных смесей при малых содержаниях органического компонента [9].

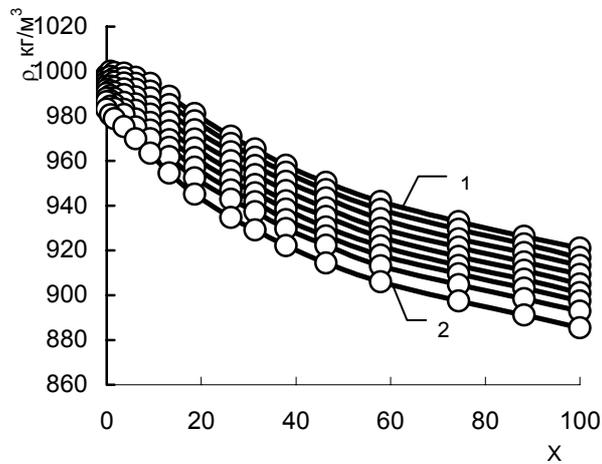


Рис. 2. Зависимость плотности растворов вода - гексиленгликоль от состава и температуры: X — мольная доля HG, %; 1-293,15 К, 2-338,15 К

Увеличение температуры, разрушая льдоподобный водный каркас, уменьшает эффект стабилизации, что приводит к исчезновению максимума на изотермах плотности.

Из данных о плотности рассчитаны отклонения псевдомольных объемов (V_M^E) от аддитивности [8]:

$$V_M^E = V_M - (V_{M_1} \cdot X_1 + V_{M_2} \cdot X_2), \quad (1)$$

где V_M^E — избыточный псевдомольный объем,

V_M — псевдомольный объем смеси,

V_{M_1} , V_{M_2} — мольные объемы 1-го и 2-го компонента, соответственно,

X_1 , X_2 — мольные доли 1-го и 2-го компонента, соответственно.

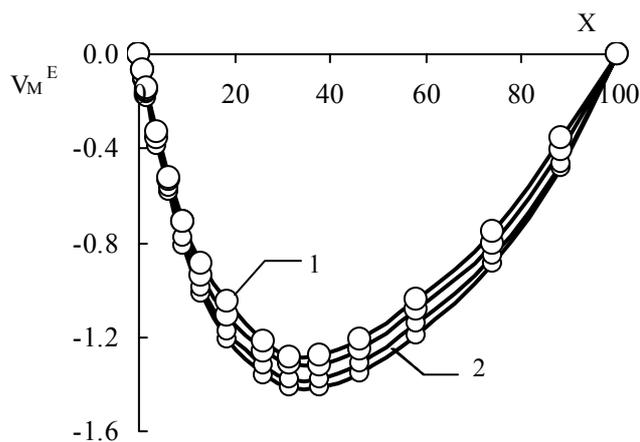


Рис. 3. Зависимость избыточного молярного объема системы V_M^E ($\text{cm}^3/\text{моль}$) вода — HG от состава системы: X – мольная доля HG, %; 1-338,15 К, 2-293,15 К.

Изотермы отклонений молярного объема смеси вода-гексиленгликоль от аддитивных значений при всех изученных температурах носят экстремальный характер и несимметричны (рис.2).

Значения V_M^E смесей во всей области составов отрицательны и свидетельствуют о том, что процесс образования растворов вода – гликоль идет со сжатием. Величина сжатия составляет более 1%, что предполагает значительное взаимодействие между компонентами смеси. Максимум V_M^E лежит в области содержания НГ ~ 0.33 м.д., что соответствует образованию ассоциатов НГ $2H_2O$ и согласуется с данными [11,12,18,19].

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[8]. Вопрос о том, какие из этих факторов являются определяющими, какие виды межмолекулярных взаимодействий обуславливают тип зависимости V_M^E от состава, окончательно не решен.

На примере большого количества бинарных жидкостей, компоненты которых ассоциированы за счет водородных связей [20], показано, что неспецифические взаимодействия обычно вносят положительный вклад в V_M^E , а специфические взаимодействия между разнородными молекулами — отрицательный. Отрицательные значения V_M^E могут быть связаны также со структурным фактором, с различием размеров молекул. Причем, чем больше это различие, тем больший отрицательный вклад оно вносит в V_M^E .

Можно предположить, что для системы вода - гексиленгликоль вклад в величину V_M^E , вносят как специфические взаимодействия между молекулами воды и гексиленгликоля, так и геометрические различия молекул смешиваемых компонентов.

Аналогичные зависимости V_M^E наблюдается для водных растворов оксиэтилированных гликолей [20-22], гликолей гомологического ряда $HO(CH_2)_nOH$ и их изомеров [16-19].

Рост температуры, усиливая тепловое движение, ослабляет взаимодействие между молекулами компонентов смеси, что приводит к уменьшению абсолютных значений V^E [12].

Политермические исследования плотности смешанных растворов вода-НГ позволили рассчитать коэффициенты объемного термического расширения, характеризующие относительное изменение объема, занимаемого раствором, при изменении температуры. Коэффициенты объемного термического расширения (α) вычисляли после аппроксимации мольных объемов полиномами второй степени от температуры [13,23]:

$$\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_P \quad (2)$$

Зависимость коэффициентов объемного термического расширения системы вода — НГ от состава смеси нелинейна (рис.3) и характеризуется наличием изгиба в диапазоне составов $10 < X < 30$ мол. % НГ.

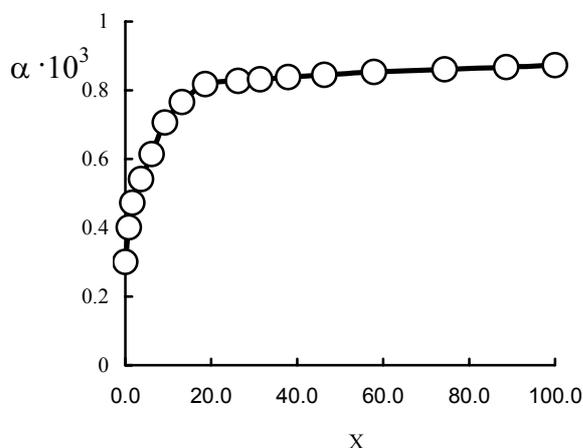


Рис. 4. Зависимость коэффициентов объемного термического расширения $\alpha \cdot 10^3$ (K⁻¹) от состава системы вода — НГ при 298.15 К: X — мольная доля НГ, %.

В работах [14,15,25,26] при исследовании концентрационных зависимостей коэффициентов внутреннего давления водных растворов 1,2-диолов и 1,n- диолов показано, что концентрационная область изгиба функции $(\Delta p/\Delta T) = f(X)$ является областью интенсивного преобразования структуры пространственно ассоциированных растворов.

Топологическая структура ассоциатов в жидкостях определяется рядом факторов. Один из которых — число специфических связей, образуемых молекулами. Если число возможных связей больше двух (как в случае HG и H₂O), то возможно образование разветвленных двух- или трехмерных сетчатых структур. Гексиленгликоль, являясь двухатомным спиртом, относится к веществам, характеризующимся развитой пространственной сеткой Н - связей [24-28]. Образование дефектов в такой сетке может быть связано с наличием углеводородных мостиков в молекуле HG, мешающих функционированию сетки Н-связей как единого целого.

Резкий рост коэффициентов объемного термического расширения смешанных растворов вода — HG в области $0 < X < 10$ мол.% HG свидетельствует о разрушении жесткой сетки водородных связей в воде при добавлении HG. При этом состав, отвечающий началу изгиба, — предельный для существования ненарушенной сетки Н – связей воды, а состав, отвечающий концу изгиба этой функции, соответствует наиболее устойчивому ассоциату вода — неэлектролит.

Принимая внутреннее давление за меру неспецифических (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий авторы [14] оценили вклад этих взаимодействий в полную энергию межмолекулярного взаимодействия в системах вода-диол. При повышении молярной концентрации диола до 30-40 мол.% абсолютная величина специфической составляющей уменьшается. Аналогичным образом изменяется специфическая составляющая при добавлении воды к диолам. Вероятнее всего это обусловлено тем, что добавки компонентов бинарных систем друг к другу разрушают сеточные образования как в воде, так и в диолах.

В соответствии с подходом [24-26] в системе вода – HG можно выделить три концентрационные области, которые находят отражение на зависимостях коэффициентов объемного термического расширения исследуемой системы.

В области составов $0 < X < 10$ мол.% HG происходит изменение пространственной сетки водородных связей воды с последующим ее разрушением.

В области составов $10 < X < 30$ мол.% HG вероятнее всего одновременно присутствуют структурные образования обоих компонентов, а также их гетероассоциаты различного состава.

В третьей концентрационной области с высоким содержанием диола коэффициенты объемного термического расширения практически остаются постоянными. Эта область оказывается наибольшей по протяженности и занимает больше половины концентрационного интервала. Можно предположить, что состояние гликоля в этой области составов сходно с его состоянием в чистом гексиленгликоле. Вода в этой области составов, вероятно находится в виде мономерных молекул и образует гетероассоциаты с гликолем. В то же время, результаты компьютерного моделирования смесей воды с высоким содержанием этандиола показали, что малое количество молекул воды самоассоциировано в димеры и малые кластеры [28].

Таким образом, анализ объемных характеристик системы вода-гексиленгликоль указывает на то, что в исследуемой системе имеется три концентрационные области составов с различной структурной организацией.

Литература

1. Hexylene Glycol // USP 30 – NF 25. – P. 1132.
2. CAS N 107-41-52.
3. Эмульсии. // Под ред. Ф. Шермана; Пер. с англ. Под ред. А.А. Абрамзона. – Л: Химия. Ленинград. Отд-ние, 1972. – 448 с.
4. Pharmaceutical Excipients / Edited by: Raymond C. Rowe, Paul J. Sheskey and Siân C. Owen. – London: Pharmaceutical Press. Electronic version, 2006.
5. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. - М.: «Химия», 1976. – 373 с.
6. Nishikawa S., Nakao N. Density, Viscosity and ultrasonic velocity of the Binary Mixture of Hexylene Glycol + Water from 298.15 K at Atmospheric Pressure // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. – 1985, Pt 1, –V. 81, N 8. – P. 1931-1938.

7. Органические растворители /Под ред. А. Вайсбергера. – М.: Изд-во иностр. лит-ры. – 1958. – 518 с.
8. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. – Л.: Химия, 1973. – 376 с.
9. Киселев М.Г., Пуховский Ю.П., Альпер Г.А. Роль самоорганизации растворителя в сольвофобных эффектах. // В кн. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. – М.: Изд-во ЛКИ, –2008. С.13-85.
10. Чистяков Ю. В., Егорова И. В. Объемные свойства смесей вода-пропиленгликоль и вода-триметиленгликоль при различных температурах. //Термодинамика и строение растворов. Межвузовский сборник. Иваново, 1979. С. 51-56.
11. McNamee C. E. Yamamoto S. Higashitani K. Effect of the Physicochemical Properties of Poly (Ethylene Glycol) Brushes on their Binding to Cells. // Biophys. Journ. –2007– V. 93; N. 1.–P. 324-334.
12. Carmel Jolicoeur and Ghyslain Lacroix. Thermodynamic properties of aqueous organic solutes in relation to their structure. Part III. Apparent molal volumes and heat capacities of low molecular weight alcohols and polyols at 25 °C // Can. J. Chem. – 1976. – 54(4). – P 624–631.
13. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А., Левочкина Г.М. Структурно-термодинамические характеристики и молекулярные взаимодействия в водных растворах диолов // Журнал структ. химии. –2007. Т. 48, №6– С.1154-1163.
14. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. Термодинамические характеристики и межмолекулярные взаимодействия в водных растворах оксиэтилированных гликолей. // Журн. общей химии. –2007. –Т. 37, Вып.7. – С.1154-1163.
15. Зайчиков А. М. Структурно-термодинамические характеристики и межмолекулярные взаимодействия в растворах с сетками водородных связей. Автореф. дисс... докт наук. Иваново. 2009. 32с.
16. Guo-Min Xu, Xin-Xue Li, Yi-Jiang Hu, Yan-Wei Wang, Gui-Chen Fan and Min Zhang. Density and Viscosity of the Binary Mixture of Triethylene Glycol Monoethyl Ether + Water from (293.15 to 333.15) K at Atmospheric. // J. Chem. Eng. Data, –2010. –55 (6). –P. 2345–2348.
17. 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.
18. Королев В.В. Калориметрия растворения хлоридов лития, натрия и калия в водных растворах многоатомных спиртов при различных температурах. Дисс... канд. хим. наук. Иваново.: ИХТИ, 1982. 160с.
19. Сафонова Л. П. Термодинамические характеристики сольватации $\Sigma(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$ в водных растворах гликолей гомологического ряда $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n=2-4$). Дисс... канд.хим. наук. Иваново.: ИХТИ, 1981, 185 с.
20. Handa Y. P., Benson G. C. Volume changes on mixing two liquids: A review of the experimental techniques and the literature data // Fluid phase equil. – 1979. –V. 3, № 2-3. –P. 185-249.
21. Cibulka J., Hobub R. // Chem. Listy . Hernahaez-Fuents. –1978. –V. 72. –P. 457-508.
22. Prolongo. M. G., Masegosa R. M., I. Hernandez-Fuentes, A. Horta Viscosities and excess volumes of binary mixtures formed by the liquids acetonitrile, pentyl acetate, 1-chlorobutane, and carbon tetrachloride at 25.degree.C // J. Phys chem. –1984. –V. 88, №10. – P. 2163-2167.
23. George J., Sastry N. V. Densities, Dynamic Viscosities, Speeds of Sound, and Relative Permittivities for Water + Alkanediols (Propane-1,2- and -1,3-diol and Butane-1,2-, -1,3-diol. // J.Chem. Eng. Data. – 2003. –V.48, №6 –P. 1529-1539.
24. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н., Бартел Й. Внутреннее давление бинарных водных растворов диаминов, моноэтаноламина и диолов. // Журн. физ. химии. – 2003. –Т.77, №3 – С.1456-1462.

25. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. О внутреннем давлении, его температурной зависимости и структуре жидкофазных систем. // Журн. структ. химии. – 2004. – Т.45, №1 – С.99-102.
26. М.Н. Родникова. Об упругости пространственной сетки водородных связей в жидкостях и растворах.// В кн. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. –М.: Изд-во ЛКИ, 2008.С.151-198.
27. Абросимов В.К., Иванов Е.В. Вода в неводных растворителях: состояние и сольватация.// В кн. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. –М.: Наука, 2003. –С.277-342.
28. Gubskaya A.V. Molecular Dynamics Simulation Study of Ethylene Glycol, Ethylenediamine and 2- Aminoethand. 2. Structure in Aqueous Solution // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V. 108. –P. 7165-7178.

Поступила в редакцию 12 августа 2010 г.

А. П. Краснопярова, В. В. Ткаченко, Г. Д. Юхно, А. М. Ляпунова, О. П. Безугла. Об'ємні властивості системи вода – гексиленгліколь.

Досліджена густина подвійної системи вода— гексиленгліколь по всьому составу змішаного розчинника в інтервалі температур 293.15 К — 338.15 К., обговорюється вплив температури і складу розчинника на надмірні молярні об'єми і коефіцієнти об'ємного термічного розширення.

Ключові слова: густина, гексиленгліколь, вода, надмірні молярні об'єми, змішаний розчинник, коефіцієнти об'ємного термічного розширення.

A. P. Krasnoporova, V. V. Tkachenko, G. D. Yukhno, A. N. Lyapunova, E. P. Bezuglaya. The volume properties of binary system "hexylene glycol + water".

The density of hexylene glycol–water system has been studied for the whole range of composition in the temperature range 293.15K - 338.15K. The influence of temperature and composition of a solvent on excessive molar volumes and coefficients of volumetric thermal expansion is discussed.

Key words: Density, Hexylene Glycol, water, excessive molar volumes, mixed solvent, coefficients of volumetric thermal expansion.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 932. Chemical Series. Issue 19(42).