

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 534.

О МЕХАНИЗМАХ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯХ

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

Киевский университет им. Тараса Шевченко, физический факультет

252127 Киев, пр. Глушкова, 6

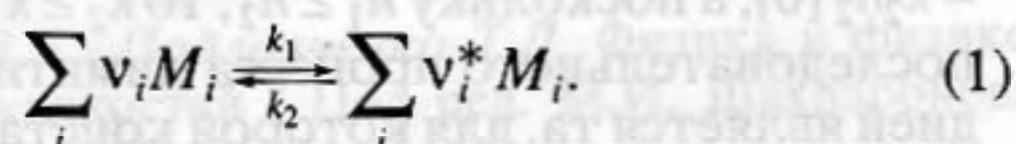
Поступила в редакцию 22.04.96 г.

В работе [1] изучены акустические спектры полиэтиленгликолей (ПЭГ). Экспериментально установлено, что акустические спектры ПЭГ состоят из двух простых областей дисперсии. Рассчитаны частоты релаксации, релаксационные силы и ряд других параметров простых областей дисперсии. Рассмотрены вероятные молекулярные механизмы, ответственные за простые области акустической релаксации. Установлено, что низкочастотная область релаксации обусловлена конформационными переходами. Экспериментально показано, что амплитуда дисперсии, обусловленная конформационными переходами, уменьшается при повышении температуры.

В данной работе мы рассмотрим вероятные молекулярные механизмы, ответственные за высокочастотную область дисперсии. Молекулы полиэтиленгликолей содержат две гидроксильные и эфирные группы. Наличие двух гидроксильных групп позволяет молекуле ПЭГ принимать участие в четырех межмолекулярных водородных связях $O-H\cdots O$ и образовывать разветвленные временные пространственные полимерные структуры. Эти структуры отличаются от обычных полимерных структур в основном тем, что энергия связи между звеньями этих структур на один или два порядка меньше, чем энергия химических связей. Кроме связей $O-H\cdots O$ в ПЭГ могут быть и другие, более слабые межмолекулярные связи типа $C-H\cdots O$, $C-H\cdots C$. Процессы образования и распада этих связей также активны в акустических спектрах. Однако, как показано в [2], эти процессы более быстрые, чем процессы образования и распада ассоциатов, образованных связями $O-H\cdots O$.

При анализе механизма структурной релаксации в ПЭГ мы воспользуемся следующей моделью. Любой макроскопический объем жидкого ПЭГ в течение времени структурной релаксации ($t \approx \tau_{стр}$) будем рассматривать как динамическую трехмерную коллективную систему (супермолекула, квазимолекула), отдельные фрагменты которой (молекулы, ассоциаты) соединены между собой короткоживущими межмолекулярными связями типа $O-H\cdots O$, $C-H\cdots O$, $C-H\cdots C$. Такая динамическая коллективная система имеет неупорядоченную сетчатую структуру, которая в ходе

теплового движения испытывает вариации. При временах наблюдения $t > \tau_2$ такая система находится в термодинамическом равновесии. Звуковая волна вызывает в ней сжатия и разрежения, т.е. локальные отклонения от термодинамического равновесия [3]. В местах разрежения количество межмолекулярных связей меньше, чем в местах сжатия. Этот процесс можно рассматривать как результат нормальной реакции, представляющей собой линейную комбинацию всех возможных молекулярных естественных реакций, сопровождающихся изменением общего числа связей в квазимолекуле [3–5]:

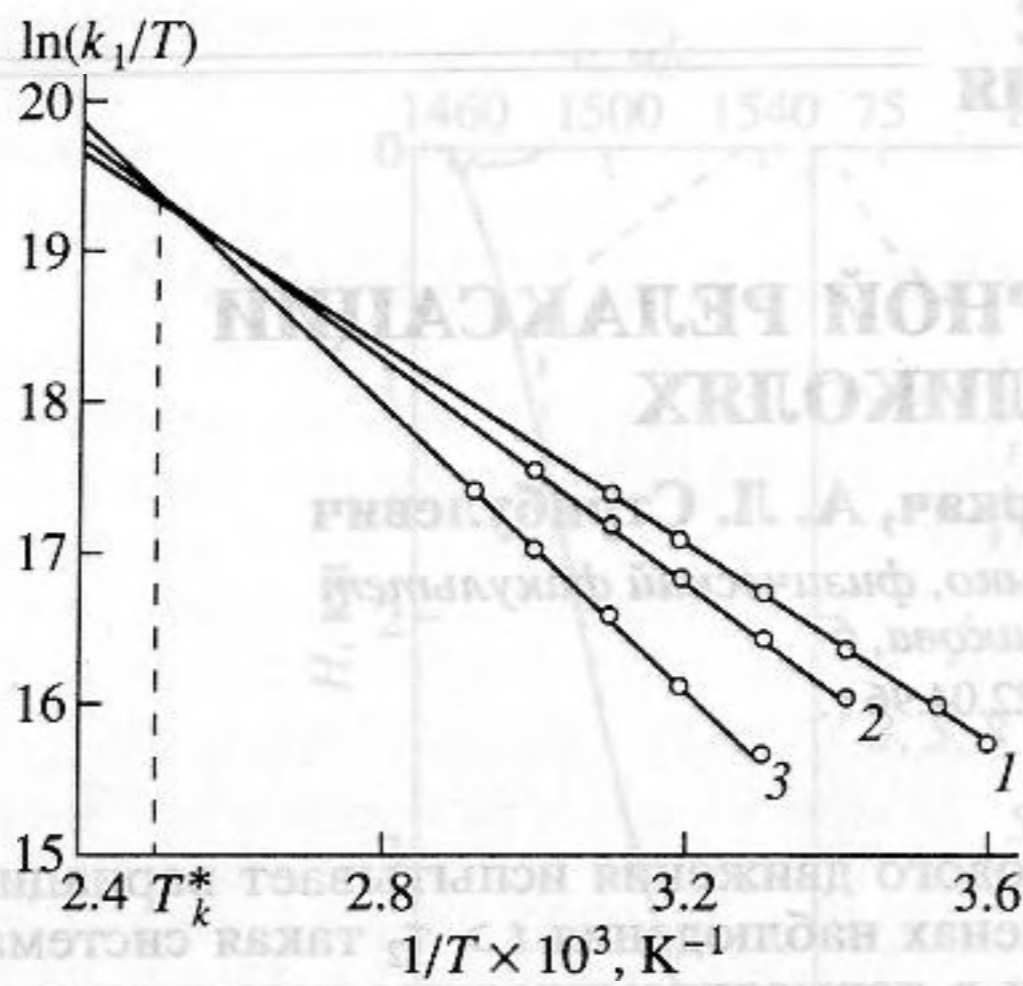


Левая и правая части уравнения (1) представляют собой некоторый произвольно выбранный образец ПЭГ до и после прохождения звуковой волны и отличаются по числу слабых межмолекулярных связей; v_i и v_i^* – стехиометрические коэффициенты; k_1 и k_2 – константы скоростей разрыва и образования связей.

Элементарные события реакции (1) протекают следующим образом. В жидкой квазимолекуле $\sum_i v_i M_i$, строение которой в данном случае уточнять нет необходимости, при распространении звуковой волны происходит разрыв одной или нескольких межмолекулярных связей и смещение соединенных этими связями частей $\sum_i v_i M_i$ относительно друг друга. Смещение достаточно велико, чтобы разорванные связи между теми же атомами не могли восстановиться. В результате разрыва связей и смещения квазимолекула $\sum_i v_i M_i$ изменяет свою структуру и пре-

вращается в квазимолекулу $\sum_i v_i^* M_i$. Если реакция (1) неколлективная, то время релаксации имеет вид [4, 5]:

$$\tau_{ps}^{-1} = k_1 n_1 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) = k_1 + k_2, \quad (2)$$

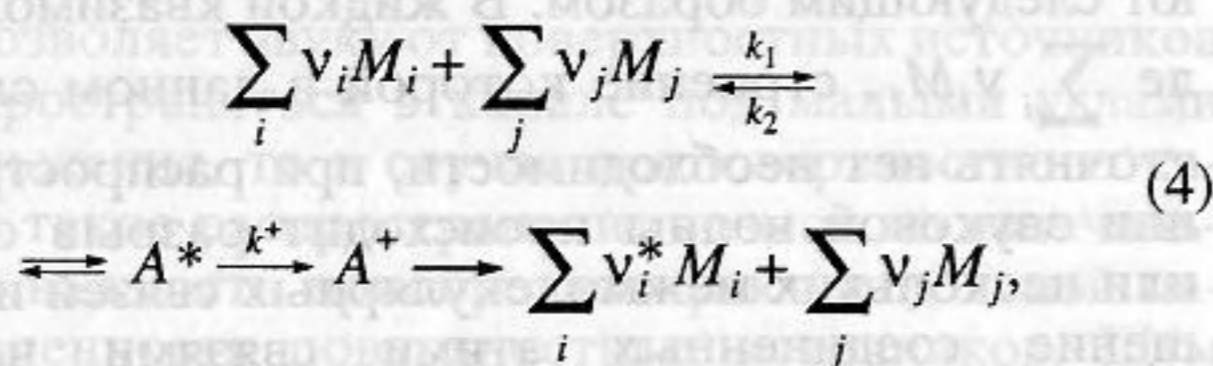


Зависимость $\ln(k_1/T)$ от обратной температуры: 1 – ПЭГ-200, 2 – ПЭГ-400, 3 – ПЭГ-600.

где n_1 – число межмолекулярных связей в квазимолекуле до прохождения звуковой волны, n_2 – число связей, разорванных в результате прохождения звуковой волны. При небольших отклонениях от равновесия (в акустической спектроскопии применяются звуковые волны малых амплитуд) $k_1 n_1 \approx k_2 n_2$ [6], а поскольку $n_1 \geq n_2$, то $k_2 \geq k_1$. Так как для последовательного процесса лимитирующей стадией является та, для которой константа скорости наименьшая, можно записать:

$$k_1 = \tau^{-1}. \quad (3)$$

В действительности механизм перехода, описываемый реакцией (1), значительно сложнее и требует учета влияния среды. Согласно общей схеме, реакция, протекающая под влиянием теплового движения молекул, должна записываться в виде [3, 7]:



где индекс j относится к молекулам среды, в которой протекает реакция (1); A^* – активный ком-

Зависимость термодинамических параметров структурной релаксации в полиэтиленгликолях

Вещество	$\Delta H^\ddagger, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S^\ddagger, \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$	κ	$\frac{\Delta E^+}{RT_k^*}$
ПЭГ-200	27.6	70.8		
ПЭГ-400	30.0	77.0	3.5×10^{-4}	2.7
ПЭГ-600	37.9	97.2		

плекс; A^+ – переходное состояние активного комплекса; k_1 и k_2 – константы скоростей образования комплекса A^* и возвращения его в исходное состояние соответственно; k^+ – константа скорости возникновения из комплекса A^* переходного состояния A^+ , после чего непременно происходит реакция (1), сопровождающаяся изменением общего числа макромолекулярных связей.

Активный комплекс представляет собой некоторое промежуточное состояние, которому на диаграмме энергия–координата реакции соответствует один или несколько локальных минимумов [3]. Как правило, активный комплекс состоит из реакционного центра (ядра) и сольватной оболочки. Молекулы среды, в которой протекает реакция (4), образуют сольватную оболочку активного комплекса и обуславливают его активацию до уровня, при котором в активном комплексе возникает переходное состояние A^+ . В активном комплексе происходит временная самопроизвольная стабилизация за счет перераспределения и накопления колебательной энергии по всем связям. Поэтому общая колебательная энергия может превосходить энергию диссоциации квазимолекулы. Эта накопленная энергия, перераспределяясь внутри активного комплекса, может сосредоточиться на одной или нескольких связях, что и приводит к его распаду. Если в реакционном центре активного комплекса возникает флуктуация энергии ΔE^+ , которая создает переходное состояние A^+ , активный комплекс распадается на продукты реакции.

Пользуясь теорией констант скоростей реакций в неидеальных системах, получаем [3]

$$\tau_{pi}^{-1} = k_1 = 4\pi e \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right], \quad (5)$$

где T – абсолютная температура, ΔS^\ddagger – энтропия активации, ΔH^\ddagger – энтальпия активации, κ – трансмиссионный коэффициент, равный вероятности возникновения в активном комплексе A^* переходного состояния A^+ ,

$$\kappa = 0.5 \exp\left[-\left(\frac{\Delta E^+}{RT_k^*}\right)^2\right], \quad (6)$$

где T_k^* – колебательная температура активного комплекса.

Используя приведенные в [1] значения времен релаксации, мы определили константы скоростей реакций (1) по уравнению (3). На рисунке представлены зависимости $\ln(k_1/T)$ от обратной температуры, из которых следует, что константы скорости k_1 реакции разрыва связи подчиняются уравнению

Аррениуса. Соответствующие энтальпии активации $\Delta H^\ddagger = -R \frac{\partial \ln(k_1/T)}{\partial(T^{-1})}$ приведены в таблице.

Из рисунка следует, что при $T = T_k^* = 400 \pm 10$ К функции $\ln(k_1/T) = f(T^{-1})$ пересекаются – наблюдается компенсационный эффект. Изокинетическая температура T_k^* для исследованных ПЭГ в пределах погрешности эксперимента совпадает с аналогичной температурой для одноатомных спиртов ($T_k^* = 410$ К). Таким образом, равенство изокинетических температур в ПЭГ означает, что активные комплексы реакций разрыва межмолекулярных связей термодинамически неразличимы.

При $T = T_k^*$ свободная энтальпия $\Delta G^\ddagger = 0$, поэтому

$$\Delta H^\ddagger = T_k^* \Delta S^\ddagger, \quad (7)$$

$$k_p = \frac{4\pi e k_B}{h} kT. \quad (8)$$

Здесь k_p – константа скорости реакции разрыва связи реакции (1) при $T = T_k^*$.

Рассчитанные с помощью соотношений (6)–(8) значения k и ΔS^\ddagger представлены в таблице. Из данных, приведенных в таблице, следует, что значения величин ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger возрастают с увеличением молекулярной массы ПЭГ.

Для объяснения этого факта можно предположить следующую гипотезу: энтальпия активации в данном случае необходима главным образом для образования в активном комплексе A^\ddagger колебательной энергии возбуждения, достаточной для того, чтобы разорвать две связи в ядре активного комплекса [3]. С повышением молекулярной массы ПЭГ возрастает количество атомов С, Н и О в углеродном радикале и возрастает число связей типа С–Н...С и С–Н...О между радикалом $R(OH)_2$.

Связи с окружающими молекулами способствуют колебательной дезактивации возбужденных ассоциатов. Кроме того, при большом числе связей энергия возбуждений перераспределяется

между большим числом колебательных степеней свободы. Для появления активного комплекса необходимо, чтобы число связей С–Н...С и С–Н...О с окружающей средой уменьшалось, энергия возбуждения комплекса повышалась, возможность ее притока к ядру активного комплекса возрастала, а отток энергии возбуждения в окружающую среду уменьшился. Так как увеличение радикала сопровождается ускорением оттока энергии колебательного возбуждения в комплексе A^\ddagger , на данном уровне необходимо разорвать большее число связей с окружением, а это сопровождается возрастанием энтальпии и энтропии активации системы. Изменение энтальпии активации не отражается на трансмиссионном коэффициенте. Необходимо отметить, что рассчитанные нами значения величин T_k^* , k и $\Delta E^\ddagger/RT_k^*$ для двухатомных спиртов (гликолей) в пределах погрешности их определения совпадают с аналогичными величинами для одноатомных спиртов [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сперкач В.С., Стрибулевич А.Л., Сперкач Я.В. Акустическая спектроскопия полиэтиленгликолей и кинетика процессов перестройки их структуры // Акуст. журн. 1997. Т. 43. № 4. С. 538–542.
2. Левин В.В., Подловченко Т.Л. Физика и физикохимия жидкостей / Под ред. М.И. Шахпаронова, М.: МГУ, 1973. С. 27.
3. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. шк., 1980. 352 с.
4. Сперкач В.С., Шахпаронов М.И. Теория вязкости жидкостей // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 7. С. 1732–1736.
5. Шахпаронов М.И., Сперкач В.С. Теория вязкости жидкостей. VI. Коллективная реакция, механизмы вязкого течения и связанные с ним процессы в жидкой воде // Там же. 1984. Т. 58. № 9. С. 2216–2220.
6. Moelwyn-Hughes E.A. The chemical statics and kinetics of solutions. London; New York, Academic press, 1971.
7. Шахпаронов М.И., Сперкач В.С. Теория вязкости жидкостей // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 3. С. 579–581.
8. Шахпаронов М.И., Астащенко Б.П. О механизмах теплового движения молекул в жидких спиртах // Там же. 1979. Т. 53. № 5. С. 1098–1107.