

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ И ДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ ВОДА–ПЭГ–КВг

© 2020 г. Э. А. Масимов^а, Б. Г. Пашаев^{а,*}, М. Р. Раджабов^а

^а Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

*e-mail: p.g.bakhtiyar@gmail.com

Поступила в редакцию 21.07.2019 г.

После доработки 12.05.2020 г.

Принята к публикации 14.05.2020 г.

Измерены динамическая вязкость и плотность системы вода–ПЭГ–КВг в интервале температур 293.15–323.15 К и 0–0.001 мол. доли. Рассмотрены фракции ПЭГ со средней молекулярной массой 1000, 1500, 3000, 4000 и 6000 г/моль; концентрация КВг 0.01 мол. доли. С использованием экспериментальных данных в указанном интервале температур и концентрации исследуемой системы рассчитаны активационные параметры вязкого течения (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия), а также парциальный молярный объем ПЭГ в растворе. Показано, что активационные параметры вязкого течения увеличиваются с ростом концентрации и молекулярной массы. Обнаружено, что с увеличением концентрации парциальный молярный объем ПЭГ в растворе уменьшается, а парциальный молярный объем на мономер не изменяется в зависимости от средней молекулярной массы ПЭГ. Описан простой способ определения числа гидратации макромолекулы полимера, на основе которого рассчитано число гидратации макромолекулы ПЭГ в растворе. Обнаружено, что число гидратации макромолекулы ПЭГ уменьшается с ростом температуры и увеличивается с увеличением молекулярной массы.

Ключевые слова: ПЭГ, КВг, водные растворы, активационные параметры вязкого течения, парциальный молярный объем, число гидратации

DOI: 10.31857/S0044453720120183

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) широко используется во многих отраслях промышленности (фармакология, биотехнология и т.д.), поэтому является одним из наиболее изученных полимеров [1–18]. Одна из причин широкого использования ПЭГ состоит в том, что он имеет много молекулярно-массовых фракций. ПЭГ не оказывает негативного влияния на иммунную систему организма, не обладает токсическими свойствами и быстро выводится из организма [5, 6]. Высокомолекулярные фракции ПЭГ термостойки и обладают хорошей устойчивостью к атмосферной влаге [6, 7]. Все молекулярно-массовые фракции ПЭГ растворимы в воде. Причина этого заключается в том, что группы ОН и атомы –О– и –Н в макромолекуле ПЭГ могут образовывать водородные связи с молекулой воды [8]. Наличие СН₂-групп в макромолекуле ПЭГ обуславливают гидрофобный эффект [9]. Исследования структурных свойств систем вода–ПЭГ и структурных изменений в растворе путем включения третьего компонента имеют большое научное и практическое значение.

В работе исследованы структурные особенности системы вода–ПЭГ–КВг методами вискози-

метрии и пикнометрии в интервале температур 293.15–323.15 К и концентраций 0–0.001 мол. доли ПЭГ. Динамическая вязкость и плотность исследуемых растворов измерены в указанных интервалах температур и концентрации (табл. 1). На основе экспериментальных оценок вычислены энергия активации Гиббса ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), энтальпия ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) и энтропия ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) активации вязкого течения, парциальный молярный объем (\bar{V}) ПЭГ в растворе и проанализированы их зависимости от концентрации (x) ПЭГ. Отметим, что в указанном интервале температур, как и при 293.15 К зависимость параметров $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ и \bar{V} от x изменяется с одинаковой закономерностью. Поэтому мы будем ограничиваться результатами, полученными при 293.15 К. В работе также предложен простой способ определения числа гидратации макромолекулы полимера в растворе, и на основе этого способа определены числа гидратации макромолекул ПЭГ с различной молекулярной массой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования. В качестве объекта исследования взята система вода–ПЭГ–КВг. Рассмотрены фракции ПЭГ со средней молекулярной массой 1000, 1500, 3000, 4000 и 6000 г/моль. Во всех случаях концентрация КВг составляла 0.01 мол. доли. Использованы ПЭГ и КВг “х.ч.”. Растворы изготовлены гравиметрическим методом. При приготовлении растворов использована бидистиллированная вода. Для приготовления образцов использованы аналитические весы KERN 770, измерения проведены с точностью до 0.0001 г. Вязкость измерена капиллярным вискозиметром ВПЖ-2 диаметром 0.56 мм, а плотность – тонким стеклянным пикнометром объемом 15 см³. Эксперимент проведен при нормальном атмосферном давлении. Время протекания жидкости в вискозиметре определено с точностью ±0.01 с. Все измерения выполнены 3 раза, взяты их средние значения. Плотность жидкости определена по изменению объема с помощью калиброванного пикнометра. Значения вязкости и плотности определены относительно эталонной жидкости. В качестве эталонной жидкости использована бидистиллированная вода, а значения вязкости и плотности воды взяты из [10]. Для определения вязкости и плотности растворов при различных температурах (293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15 и 323.15 К), вискозиметр и пикнометр помещены в термостат. Температура измерена с точностью ±0.05 К. Максимальная относительная погрешность эксперимента составляла при определении плотности 0.3%, а при определении вязкости – 1.0%.

По теории Френкеля и Эйринга [9, 19, 20], энергия активации Гиббса ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$) вязкого течения определяется выражением:

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (1)$$

Согласно теории Эйринга [19], $\eta_0 = N_A h \rho / M$. Здесь, $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро, $R = 8.31$ Дж К⁻¹ моль⁻¹ – универсальная газовая постоянная, $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Дж с – постоянная Планка, M – молярная масса раствора, которая определяется выражением $M = \sum_{i=1}^N x_i M_i$, где x_i и M_i – мольная доля и молярная масса i -го компонента соответственно [9]. При абсолютной температуре T динамическая вязкость (η) и плотность (ρ) жидкости определялись в эксперименте. Значения динамической вязкости (η) и плотности (ρ) жидкости в эксперименте определялись по абсолютной шкале температур T .

Энтальпия вязкого течения ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) определяется выражением [21, 22]:

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = R \frac{\partial \ln(\eta/\eta_0)}{\partial (1/T)}. \quad (2)$$

Определяя $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ из выражения (1) и $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ из выражения (2), с помощью формулы

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = \Delta H_{\eta}^{\ddagger} - T \Delta S_{\eta}^{\ddagger} \quad (3)$$

(известной в термодинамике) [9] мы можем определить энтропию активации вязкого течения.

Парциальный молярный объем (\tilde{V}) в растворе ПЭГ определяется по формуле [21–23]:

$$\tilde{V} = V_m + (1-x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T}, \quad (4)$$

где V_m – молярный объем раствора, равный:

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \sum \frac{x_i M_i}{\rho}. \quad (5)$$

Структурные характеристики растворов полимеров в основном определяются конформацией, размером, гидратацией и т.д. макромолекулы полимера [8, 12, 24]. Поскольку все биологические процессы происходят в воде, изучение гидратации макромолекул биологически важных полимеров является актуальным. Согласно современным представлениям, в разбавленных полимерных растворах линейные гибкие макромолекулы преобразуется в форму клубка [12, 13]. Предположим, что объем раствора, полученного при растворении полимера массой m_2 в воде объемом V_b , составил V_p . Обозначим объем каждого клубка в воде – V_k , а объем оставшейся внутри нее воды (гидратированной воды) – V_r . Обозначая число клубков в воде – N , мы можем написать:

$$V_p - V_b = N(V_k - V_r), \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} V_b &= \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{v_1 M_1}{\rho_1}, & V_p &= \frac{m}{\rho} = \frac{vM}{\rho}, \\ N &= \frac{m_2}{M_2} N_A = v_2 N_A, & V_k &= \frac{m_k}{\rho_1} = \frac{M_2}{N_A \rho_1}, \\ V_r &= \frac{m_r}{\rho_1} = \frac{N_r m_0}{\rho_1} = \frac{N_r M_1}{N_A \rho_1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь m_1 , m_2 и m – масса воды, полимера и раствора соответственно; M_1 , молекулярная масса M_2 – молекулярная масса, M – молекулярная масса воды, полимера и раствора; v_1 , v_2 и v – количество вещества воды, полимера и раствора; ρ_1 и ρ – плотность воды и раствора; m_r и m_0 – масса гидратированной воды и молекулы воды, N_r – количество молекул воды внутри клубка (число гидратации); N_A – число Авогадро. Поскольку клубки

Таблица 1. Зависимость плотности (ρ , кг/м³) и вязкости (η , мПа с) системы вода–ПЭГ–КВг от температуры и от концентрации ПЭГ(x) ($x_{\text{КВг}} = 0.01$)

x	ρ	η								
	$M_{\text{ПЭГ}} = 1000$		$M_{\text{ПЭГ}} = 1500$		$M_{\text{ПЭГ}} = 3000$		$M_{\text{ПЭГ}} = 4000$		$M_{\text{ПЭГ}} = 6000$	
$T = 293.15 \text{ K}$										
0	1047.3	0.966	1047.3	0.966	1047.3	0.966	1047.3	0.966	1047.3	0.966
0.0001	1048.1	0.994	1048.2	1.031	1048.7	0.848	1048.8	1.131	1052.4	1.583
0.0002	1048.8	1.025	1049.3	1.110	1050.6	0.764	1051.3	1.343	1056.8	2.178
0.0004	1050.7	1.109	1051.7	1.249	1054.2	0.695	1056.0	1.743	1066.0	4.884
0.0006	1052.6	1.184	1054.9	1.486	1059.1	0.635	1063.1	2.550	1075.4	7.712
0.0008	1054.5	1.217	1057.4	1.809	1063.0	0.584	1067.9	2.984	1083.8	12.66
0.001	1056.6	1.282	1060.9	1.979	1068.1	0.540	1075.6	3.976	1092.2	20.77
$T = 298.15 \text{ K}$										
0	1045.9	0.864	1045.9	0.864	1045.9	0.864	1045.9	0.864	1045.9	0.864
0.0001	1046.6	0.890	1046.8	0.921	1047.3	0.951	1047.4	1.007	1051.1	1.402
0.0002	1047.4	0.915	1047.8	0.988	1049.2	0.855	1049.8	1.189	1055.4	1.912
0.0004	1049.1	0.987	1050.1	1.108	1052.6	0.776	1054.3	1.533	1064.5	4.216
0.0006	1050.9	1.051	1053.1	1.313	1057.4	0.708	1061.2	2.224	1073.5	6.586
0.0008	1052.8	1.079	1055.7	1.589	1061.2	0.649	1065.9	2.592	1081.8	10.71
0.001	1054.8	1.136	1059.0	1.735	1066.1	0.598	1073.4	3.431	1089.7	17.38
$T = 303.15 \text{ K}$										
0	1044.3	0.778	1044.3	0.778	1044.3	0.778	1044.3	0.778	1044.3	0.778
0.0001	1045.0	0.800	1045.0	0.827	1045.7	1.061	1045.8	0.904	1049.6	1.251
0.0002	1045.7	0.823	1046.2	0.887	1047.5	0.952	1048.1	1.064	1053.8	1.692
0.0004	1047.4	0.887	1048.4	0.992	1050.9	0.860	1052.5	1.363	1062.8	3.687
0.0006	1049.1	0.943	1051.3	1.169	1055.4	0.782	1059.3	1.962	1071.5	5.688
0.0008	1051.0	0.965	1053.8	1.411	1059.4	0.715	1064.0	2.276	1079.6	9.162
0.001	1052.9	1.015	1057.0	1.535	1064.1	0.657	1071.3	2.993	1087.0	14.73
$T = 308.15 \text{ K}$										
0	1042.5	0.707	1042.5	0.707	1042.5	0.707	1042.5	0.707	1042.5	0.707
0.0001	1043.2	0.726	1043.3	0.751	1043.8	1.307	1043.9	0.819	1047.9	1.125
0.0002	1043.7	0.747	1044.2	0.803	1045.6	1.165	1046.2	0.958	1052.0	1.510
0.0004	1045.4	0.803	1046.3	0.894	1048.9	1.048	1050.5	1.220	1060.9	3.250
0.0006	1047.0	0.853	1049.1	1.051	1053.6	0.949	1057.4	1.748	1069.4	4.959
0.0008	1048.8	0.871	1051.6	1.262	1057.0	0.864	1061.6	2.018	1077.1	7.925
0.001	1050.7	0.916	1054.7	1.370	1061.8	0.791	1069.0	2.642	1084.3	12.66
$T = 313.15 \text{ K}$										
0	1040.2	0.646	1040.2	0.646	1040.2	0.646	1040.2	0.646	1040.2	0.646
0.0001	1040.8	0.663	1040.9	0.685	1041.5	1.513	1041.6	0.746	1045.6	1.020
0.0002	1041.4	0.681	1041.8	0.731	1043.2	1.342	1043.8	0.870	1049.6	1.357
0.0004	1042.9	0.732	1043.9	0.812	1046.4	1.200	1048.1	1.101	1058.5	2.886
0.0006	1044.5	0.776	1046.7	0.951	1050.9	1.081	1054.6	1.567	1066.7	4.359
0.0008	1046.2	0.790	1048.9	1.138	1054.4	0.979	1059.0	1.801	1074.3	6.912
0.001	1048.0	0.831	1052.0	1.229	1059.0	0.893	1066.1	2.347	1081.2	10.95

Таблица 1. Окончание

x	ρ	η	ρ	η	ρ	η	ρ	η	ρ	η
	$M_{\text{ПЭГ}} = 1000$		$M_{\text{ПЭГ}} = 1500$		$M_{\text{ПЭГ}} = 3000$		$M_{\text{ПЭГ}} = 4000$		$M_{\text{ПЭГ}} = 6000$	
$T = 318.15 \text{ K}$										
0	1038.1	0.594	1038.1	0.594	1038.1	0.594	1038.1	0.594	1038.1	0.594
0.0001	1038.7	0.610	1038.8	0.629	1039.3	1.960	1039.4	0.683	1043.5	0.930
0.0002	1039.2	0.625	1039.7	0.670	1041.0	1.730	1041.7	0.793	1047.4	1.225
0.0004	1040.7	0.671	1041.6	0.741	1044.1	1.540	1045.8	0.998	1056.2	2.578
0.0006	1042.2	0.710	1044.3	0.864	1048.5	1.381	1052.3	1.413	1064.2	3.855
0.0008	1043.8	0.722	1046.6	1.031	1051.9	1.245	1056.5	1.617	1071.8	6.068
0.001	1045.5	0.758	1049.5	1.110	1056.5	1.131	1063.5	2.099	1078.5	9.548
$T = 323.15 \text{ K}$										
0	1035.8	0.548	1035.8	0.548	1035.8	0.548	1035.8	0.548	1035.8	0.548
0.0001	1036.3	0.562	1036.4	0.580	1036.9	2.205	1037.1	0.629	1041.3	0.851
0.0002	1036.8	0.576	1037.3	0.617	1038.7	1.937	1039.3	0.728	1045.1	1.113
0.0004	1038.2	0.618	1039.2	0.680	1041.6	1.715	1043.4	0.911	1053.8	2.318
0.0006	1039.6	0.653	1041.8	0.791	1046.0	1.531	1049.9	1.284	1061.7	3.433
0.0008	1041.1	0.663	1044.0	0.941	1049.4	1.376	1053.9	1.463	1069.0	5.361
0.001	1042.8	0.696	1046.9	1.010	1053.9	1.245	1060.9	1.889	1075.5	8.373

плавают в растворителе, мы можем принять их среднюю плотность равной плотности растворителя. Теперь определим выражение для оценки количества гидратации. Учитывая выражение (7) в (6), упрощая полученное уравнение и вводя новые обозначения $x_1 = \frac{V_1}{V}$, $x_2 = \frac{V_2}{V}$, $M = x_1M_1 + x_2M_2$, получим:

$$N_r = \left(\frac{x_1}{x_2} + \frac{M_2}{M_1} \right) \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho} \right), \quad (8)$$

где x_1 — мольная доля воды, x_2 — мольная доля раствора. Учитывая $x_1 = 1 - x$, $x_2 = x$ в выражении (8), получим:

$$N_r = \left(\frac{1-x}{x} + \frac{M_2}{M_1} \right) \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho} \right). \quad (9)$$

Здесь x — мольная доля ПЭГ в системе вода–ПЭГ–KBr, M_1 — молярная масса растворителя (вода–KBr), M_2 — молярная масса ПЭГ, ρ_1 — плотность растворителя (вода–KBr) [9], ρ — плотность раствора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 и 3 представлены зависимости энергии активации Гиббса и энтальпии активации вязкого течения (ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger) системы вода–

ПЭГ–KBr от концентрации (x) ПЭГ при температуре 293.15 К для разных молярных масс ПЭГ. А на рис. 1 представлена зависимость энтропии активации вязкого течения (ΔS_η^\ddagger) от концентрации (x) ПЭГ. Расчеты показывают, что во всех рассмотренных случаях параметры ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger и ΔS_η^\ddagger уменьшаются с ростом температуры. Как видно из табл. 2 и 3 и рис. 1, для исследуемой системы активационные параметры вязкого течения (ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger) увеличиваются с ростом концентрации при данной температуре, а концентрация увеличивается с ростом средней молекулярной массы при данной температуре.

Когда жидкость находится в покое, вероятность перемещения частиц жидкости по всем направлениям одинакова. Однако во время течения переход частиц из одного места в другое в направлении течения больше, чем в других направлениях, а параметры ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger и ΔS_η^\ddagger равны разности значений соответствующих параметров при переходе 1 моля частиц из связанного состояния (G_c , H_c , S_c) в активное (G_a , H_a , S_a) [9]. Известно, что ΔG_η^\ddagger — энергия перехода 1 моля молекул из связанного состояния в активное, ΔH_η^\ddagger характеризует происходящие изменения в растворе с точки зрения энергии, а ΔS_η^\ddagger характеризует структурные

Таблица 2. Зависимость энергии Гиббса активации вязкого течения ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, Дж/моль) системы вода–ПЭГ–КВг от концентрации ПЭГ(x) ($x_{\text{КВг}} = 0.01$, $T = 293.15$ К)

x	$M_{\text{ПЭГ}} = 1000$	$M_{\text{ПЭГ}} = 1500$	$M_{\text{ПЭГ}} = 3000$	$M_{\text{ПЭГ}} = 4000$	$M_{\text{ПЭГ}} = 6000$
0	9222	9222	9222	9222	9222
0.0001	9299	9395	9495	9649	10485
0.0002	9385	9589	9804	10111	11326
0.0004	9596	9908	10389	10832	13411
0.0006	9776	10362	10818	11835	14635
0.0008	9862	10870	11522	12296	15949
0.001	10009	11117	11876	13063	17256

Таблица 3. Зависимость энтальпии активации вязкого течения ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, Дж/моль) системы вода–ПЭГ–КВг от концентрации ПЭГ(x) ($x_{\text{КВг}} = 0.01$, $T = 293.15$ К)

x	$M_{\text{ПЭГ}} = 1000$	$M_{\text{ПЭГ}} = 1500$	$M_{\text{ПЭГ}} = 3000$	$M_{\text{ПЭГ}} = 4000$	$M_{\text{ПЭГ}} = 6000$
0	16489	16489	16489	16489	16489
0.0001	16618	16923	17033	17180	18068
0.0002	16936	17221	17516	17827	19165
0.0004	17274	17578	18284	18826	21584
0.0006	17457	18294	18867	20094	23180
0.0008	17698	18984	19803	20697	24688
0.001	17889	19267	20406	21756	26328

изменения [3, 9, 25]. Таким образом, увеличение $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ с ростом концентрации растворимого вещества показывает, что для преодоления потенциального барьера для молекулы понадобится больше энергии. Увеличение $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ свидетельствует о более устойчивой структуре системы, а увеличение $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ показывает, что система перешла в более структурированное состояние [15, 21, 22]. По зависимостям активационных параметров вязкого течения ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) от концентрации (табл. 2, 3 и рис. 1) видно, что исследуемые системы при данной температуре становятся более структурированными при увеличении концентрации ПЭГ.

В водных растворах структурные свойства характеризуются молярным объемом компонентов раствора. Известно, что парциальный молярный объем i -го компонента равен изменению объема при добавлении 1 моля данного компонента к данной системе [9, 23]. В табл. 4 представлены зависимости парциального молярного объема ПЭГ (\tilde{V}) в системе вода–ПЭГ–КВг от концентрации (x) ПЭГ при 293.15 К для разных молярных масс ПЭГ. Расчеты показывают, что во всех рассмотренных случаях параметр \tilde{V} увеличивается с ростом температуры.

Как видно из табл. 4, парциальный молярный объем ПЭГ (\tilde{V}) в исследуемой системе уменьшается с увеличением концентрации ПЭГ и увеличивается с ростом средней молекулярной массы при данной температуре и концентрации. Расчеты показывают, что парциальный молярный объем ПЭГ на один мономер $\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{\text{ср}}$ при данной температуре и концентрации практически не зависит от средней молекулярной массы ПЭГ. На рис. 2 показана зависимость среднего значения молярного объема на один мономер от концентрации при температуре 293.15 К, для разных молярных масс ПЭГ. Эти зависимости мы можем представить с помощью выражения:

$$\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{\text{ср}} = 2004774.7x^2 - 5644.4x + 37.3.$$

Известно, что в пространстве объемная доля ассоциатов больших размеров меньше, чем объемная доля от суммы разделенных на отдельные части ассоциатов [11, 15]. Согласно модели двухструктурированной воды [9, 26, 27], вода состоит из кластеров разного размера, связанных водородной связью и из свободных молекул воды между кластерами. По зависимости парциального молярного объема от концентрации можно предположить, что молекулы ПЭГ, прежде всего,

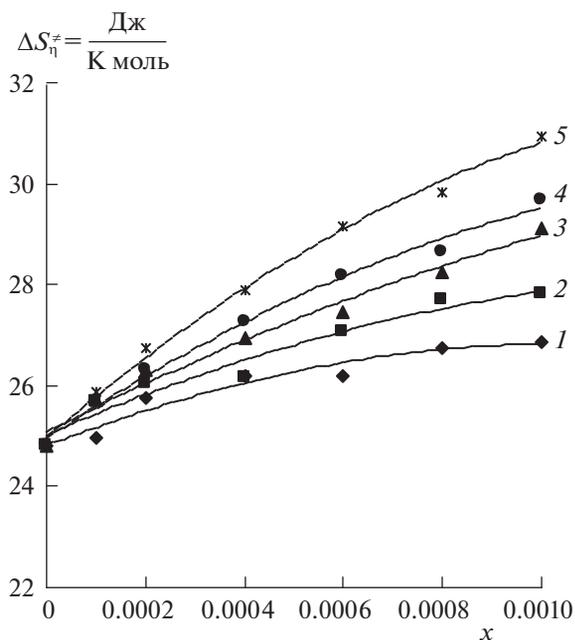


Рис. 1. Зависимости энтропии активации вязкого течения от концентрации ПЭГ в системе вода–ПЭГ–КВг ($x_{\text{КВг}} = 0.01$, $T = 293.15 \text{ К}$); $M_{\text{ПЭГ}} = 1000$ (1), 1500 (2), 3000 (3), 4000 (4), 6000 (5).

с помощью водородной связи соединяются со свободными молекулами воды. Это приводит к уменьшению парциального молярного объема ПЭГ за счет увеличения концентрации. Следовательно, за счет увеличения концентрации ПЭГ мы получаем более структурированный раствор. Понятия гидратации используются для описания взаимодействия между растворителем и растворителем. По мнению ряда авторов [8, 9], процесс гидратации позволяет уточнить общую физическую картину влияния различных веществ на структуру воды. Число гидратации ПЭГ при заданной молекулярной массе в данном интервале температур и концентраций определяется из выражения (8). Расчеты показывают, что число гидратации почти не зависит от концентрации ПЭГ.

Таблица 4. Зависимость парциального молярного объема (\bar{V} , см³/моль) системы вода–ПЭГ–КВг от концентрации ПЭГ (x) ($x_{\text{КВг}} = 0.01$, $T = 293.15 \text{ К}$)

x	$M_{\text{ПЭГ}} = 1000$	$M_{\text{ПЭГ}} = 1500$	$M_{\text{ПЭГ}} = 3000$	$M_{\text{ПЭГ}} = 4000$	$M_{\text{ПЭГ}} = 6000$
0	827	1275	2611	3512	4903
0.0001	816	1251	2572	3449	4864
0.0002	807	1230	2536	3388	4828
0.0004	790	1192	2472	3278	4765
0.0006	778	1161	2420	3182	4714
0.0008	770	1137	2380	3100	4676
0.001	765	1120	2351	3032	4649

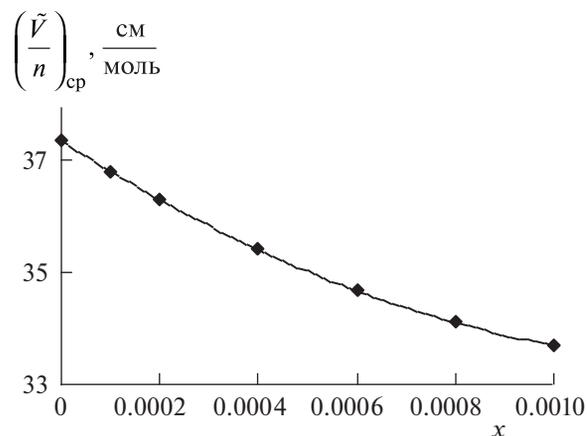


Рис. 2. Зависимость среднего значения парциального молярного объема на один мономер ПЭГ в системе вода–ПЭГ–КВг от концентрации ПЭГ ($x_{\text{КВг}} = 0.01$, $T = 293.15 \text{ К}$).

Мы предполагаем, что этот результат приемлем для разбавленных растворов. В работе взято среднее значение числа гидратации для разных концентраций при данных температурах. Средние значения N_r для системы вода–ПЭГ–КВг приведены в табл. 5. Как видно из табл. 5, число гидратации увеличивается с увеличением молекулярной массы ПЭГ и уменьшается с увеличением температуры.

Таким образом, по зависимостям энтропии активации вязкого течения и парциального молярного объема ПЭГ в растворе от концентрации можно предположить, что при данной температуре и для данной фракции ПЭГ с ростом концентрации, и при данной концентрации, но разных фракций ПЭГ с увеличением молекулярной массы раствор становится более структурированным. Можно предположить, что в исследуемой системе за счет водородных связей вокруг молекул ПЭГ образуются определенные агрегаты в результате скопления молекул воды (прежде всего свободных молекул воды). Это видно из табл. 5. С ростом концентрации ПЭГ количество таких аг-

Таблица 5. Зависимость числа гидратации ПЭГ системы вода–ПЭГ–КВг от температуры

T, K	$M_{\text{ПЭГ}} = 1000$	$M_{\text{ПЭГ}} = 1500$	$M_{\text{ПЭГ}} = 3000$	$M_{\text{ПЭГ}} = 4000$	$M_{\text{ПЭГ}} = 6000$
293.15	8.3	11.4	18.5	24.1	50.9
298.15	7.9	11.0	18.1	23.5	50.6
303.15	7.6	10.4	17.8	23.1	50.3
308.15	7.2	10.0	17.3	22.6	50.1
313.15	6.8	9.6	16.9	22.2	49.7
318.15	6.5	9.4	16.3	21.7	49.3
323.15	5.9	8.9	16.0	21.5	49.2

регатов увеличивается, а с ростом молекулярной массы увеличиваются и их размеры, в результате чего раствор становится более структурированным. С увеличением концентрации и средней молекулярной массы ПЭГ число и размеры таких агрегатов в растворе увеличиваются, что приводит к более структурированному раствору. Несомненно, структура системы вода–ПЭГ–КВг будет отличаться от структуры системы вода–ПЭГ, так как ионы K^+ и Bg^- подвергаются гидратации. Исследования [21] показывают, что значения параметров $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, \tilde{V} и N_r в системе вода–ПЭГ–КВг меньше, чем в системе вода–ПЭГ, т.е. соль КВг ослабляет структурный эффект ПЭГ. Следует отметить, что деструктивное воздействие соли КВг на структуру воды показано в [21]. Мы предполагаем, что это связано с отрицательной гидратацией ионов K^+ и Bg^- [21, 28].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ji Chen, Scott K. Spear, Jonathan G. Huddleston, Robin D. Rogers // *J. Green Chem.* 2005. V. 7. P. 64.
2. Шуляк И.В., Грушова Е.И., Семеченко А.М. // *Журн. физ. химии.* 2011. Т. 85. № 3. С. 485.
3. Parmono G., Mohammadi Nafchib A., Pirdashtic M. // *Phys. Chem. Res.* 2019. V. 7. № 4. P. 859.
4. Tang Z., Fang K., Song Y., Sun F. // *J. Polymers.* 2019. V. 11. P. 739.
5. Ланге К.Р. // Поверхностно-активные вещества, синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: “ПРОФЕССИЯ”, 2005. 240 с.
6. Sung J.H., Lee D.C., Park H.J. // *Polymer.* 2007. V. 48. P. 4205.
7. Bailey F.F., Koleske J.V. // *Poly(Ethylene Oxide)*. New York: Academic Press, 1976. 173 p.
8. Tirosh O., Barenholz Y., Katzhendler J., Prieve A. // *J. Biophysical.* 1998. V. 74. P. 1371.
9. Masimov E.A., Hasanov H.Sh., Pashayev B.G. // *Liquid Viscosity*. Baku: “Publishing House Laman”, 2016. 285 p.
10. Graber T., Andrews B., Asenjo J. // *J. Chromatogr. B* 2000. V. 743. P. 57.
11. Taboada M.E., Galleguillos H.R., Graber T.A., Bolado S. // *J. Chem. Eng.* 2005. V. 50. № 1. P. 264.
12. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гаджиева Ш.Н. // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 6. С. 845.
13. Pashayev B.G. // *J. Low Dimensional Systems.* 2019. V. 3 (2). P. 29.
14. Madadi B., Pazuki G., Nasernejad B. // *J. Chem. Eng.* 2013. V. 58. P. 2785.
15. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Раджабов М.Р. // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 12. С. 1913.
16. Mozafar A., Goodin J.R. // *Plant Physiol.* 1981. V. 67. P. 64.
17. Leininger N.F., Clontz R., Gainer J.L., Kirwan D.J. // *J. Chem. Engng Comm.* 2003. V. 190. P. 431.
18. Harris J.M. // *Springer Science & Business Media*, 1992. P. 385
19. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. // *Теория абсолютных скоростей*. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 600 с.
20. Френкель Я.И. // *Кинетическая теория жидкостей*. Л.: Наука, 1975. С. 221–235.
21. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гасанов Н.Г. // *Журн. физ. химии.* 2015. Т. 89. № 7. С. 1133.
22. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш. // Там же. 2017. Т. 91. № 4. С. 644.
23. Atkins P., De Paula J. // *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 2006. 1067 p.
24. Макагон Б.П., Вондаренко Т.А. // *Высокомолекуляр. соединения. (А)*. 1985. Т. 27. № 3. С. 563.
25. Тагер А.А. // *Физикохимия полимеров*. М.: “Научный мир”, 2007. 573 с.
26. Nemethy G., Scheraga H. // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. № 12. P. 3382.
27. Калоус В., Павличек З. // *Биофизическая химия*. М.: Мир, 1985. P. 267–273.
28. Samoylov O.Y. // *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов*. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 250 с.