

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНФОРМАЦИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

© И. В. Шуляк, Е. И. Грушова

Белорусский государственный технологический университет  
Беларусь, 220006, Минск, ул. Свердлова, 13а; e-mail: IlyaSh@tut.by, Grushova.e@mail.ru

*Выведена формула для определения парциального мольного объема растворенного вещества при различных концентрациях и на ее основе предложен метод определения парциального мольного объема при бесконечном разбавлении. Определены парциальные мольные объемы гомологического ряда полиэтиленгликолей с молекулярными массами 400, 1000, 1500, 2000, 4000, 20000 в водных растворах при бесконечном разбавлении. Анализ расчетных и экспериментальных парциальных мольных объемов показал, что в разбавленных растворах молекулы полиэтиленгликолей существуют в конформациях вытянутых спиралей. На основании литературных данных определены значения парциального мольного объема для высококонцентрированных растворов полиэтиленгликолей ПЭГ-400, ПЭГ-4000 и ПЭГ-6000. Показано влияние концентрации полиэтиленгликоля на структуру растворов. Установлено, что в интервале температур 25–40°C не наблюдается конформационных превращений.*

Важнейшей задачей физической химии является изучение строения и свойств молекул. Первостепенное значение имеет связь свойств соединений со строением молекул в растворе. Одним из подходов для решения данной задачи является изучение парциальных мольных свойств компонентов и, в частности, парциального мольного объема [1]. Согласно литературным данным [1–10], на основе анализа значений парциальных мольных объемов можно установить особенности поведения соединений в растворах: строение сольватных оболочек, влияние солевого фона на сольватацию, конформацию макромолекул и многое другое. Объемные термодинамические свойства жидкостей наиболее непосредственно связаны с упаковкой молекул и изменениями этой упаковки при изменении параметров состояния. Обусловлено это тем, что любые изменения структуры растворителя должны отражаться на парциальных мольных свойствах растворенного вещества в разбавленном растворе. В связи с этим изучение объемных характеристик разбавленных водных растворов веществ – важный способ исследования их строения [2]. Однако теоретическая интерпретация парциальных мольных объемов является сложной задачей.

Смешение или растворение веществ, как правило, влечет за собой изменение объема раствора [2, 3], т. е. изменяется свободный объем (объем, не занятый собственным объемом молекул данного вещества). При этом собственный объем молекул практически не изменяется. Поэтому изменение объема при смешении веществ представляет собой разность между объемом 1 моля вещества, измеренного при данной температуре, и собственным объемом молекул, содержащихся в 1 моле вещества. Изменение свободного объема при смешении жидкостей или растворении твердых тел может быть обусловлено различиями в энергии когезии между молекулами компонентов, размерах молекул, форме молекул [3]. Исследование указанных причин важно при изучении строения макромолекул в растворе.

Известно много работ, где представлены свойства растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы [4–10]. Однако в этих работах приведены объемные свойства концентрированных водных растворов полиэтиленгликолей, содержащих более 5 мас% растворенного вещества, или растворов полиэтиленгликолей в углеводородных или солевых растворителях. Сведения о свойствах

разбавленных растворов полиэтиленгликолей, когда концентрация полиэтиленгликолей менее 5 мас%, нами не выявлены.

Цель настоящей работы состояла в исследовании объемных свойств растворов полиэтиленгликолей в широком интервале концентраций и пространственного строения водных растворов полиэтиленгликолей на основе метода мольных объемов. Для этого необходимо было решить следующие задачи: 1) вывести формулу для определения парциальных мольных объемов веществ, применимую в широком интервале концентраций; 2) рассчитать парциальный мольный объем полиэтиленгликолей в водном растворе на основе экспериментальных значений плотности для различных концентраций; 3) рассчитать парциальный мольный объем полиэтиленгликолей, исходя из теоретических значений парциального мольного объема отдельных групп атомов, и сопоставить полученные результаты со значениями, полученными на основе экспериментальных данных.

Для вывода формулы, позволяющей определить парциальный мольный объем во всем концентрационном диапазоне, были использованы следующие понятия.

Парциальная мольная величина  $\bar{Q}_i$  есть изменение экстенсивного свойства раствора при добавлении к 1 молю раствора бесконечно малого количества  $i$ -го компонента, при постоянной температуре, давлении и числе молей остальных компонентов (1). В общем случае  $\bar{Q}_i$  не является термодинамической функцией; она может быть как положительной, так и отрицательной. Для чистого компонента парциальная мольная величина равна его мольной величине [11].

$$\bar{Q}_i = (\partial Q / \partial n_i)_{T,P,n} \quad (1)$$

В случае если экстенсивной величиной является объем, уравнение примет следующий вид (2).

$$\bar{V}_i = (\partial V_p / \partial n_i)_{T,P,n} \quad (2)$$

Здесь  $V_p$  – объем раствора, мл;  $\bar{V}_i$  – парциальный мольный объем  $i$ -го вещества, мл/моль.

Для вывода формулы, связывающей массовую долю и плотность раствора с парциальным мольным объемом, нами были использованы следующие величины: плотность раствора ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>), равная отношению массы раствора ( $m_p$ , г) к объему раствора ( $V_p$ , см<sup>3</sup>); масса раствора, равная сумме произведений количеств веществ ( $n_i$ , моль) компонентов на

их молекулярную массу ( $M_i$ , г/моль); удельный объем ( $V_{уд}$ , см<sup>3</sup>/г), представляющий собой величину обратную плотности раствора; массовая доля вещества ( $\omega$ , %), рассчитываемая как отношение массы вещества ( $m_b$ , г) к массе раствора ( $m_p$ , г), выраженная в процентах.

Производная удельного объема раствора от массовой доли растворенного вещества равна отношению производных удельного объема и массовой доли от количества растворенного вещества (3).

$$(\partial V_{уд} / \partial \omega_1)_{P,T,n_2} = (\partial V_{уд} / \partial n_1)_{P,T,n_2} / (\partial \omega_1 / \partial n_1)_{P,T,n_2} \quad (3)$$

Частные производные удельного объема и массовой доли от количества вещества находим по уравнениям (4, 5).

$$\begin{aligned} (\partial V_{уд} / \partial n_1)_{P,T,n_2} &= [\partial(1/\rho_p) / \partial n_1]_{P,T,n_2} = \\ &= \{ \partial [V_p / (n_1 M_1 + n_2 M_2)] / \partial n_1 \}_{P,T,n_2} \end{aligned} \quad (4)$$

$$(\partial \omega_1 / \partial n_1)_{P,T,n_2} = \{ \partial [n_1 M_1 / (n_1 M_1 + n_2 M_2)] / \partial n_1 \}_{P,T,n_2} \quad (5)$$

При дифференцировании уравнений (4) и (5) получаем выражения (6, 7).

$$\begin{aligned} (\partial V_{уд} / \partial n_1)_{P,T,n_2} &= -[V_{уд} M_1 / (n_1 M_1 + n_2 M_2)^2] + \\ &+ (\partial V_p / \partial n_1)_{P,T,n_2} / (n_1 M_1 + n_2 M_2) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} (\partial \omega_1 / \partial n_1)_{P,T,n_2} &= M_1 / (n_1 M_1 + n_2 M_2) - \\ &- M_1^2 n_1 / (n_1 M_1 + n_2 M_2)^2 \end{aligned} \quad (7)$$

Преобразование уравнений (6), (7) с учетом того что  $(\partial V_p / \partial n_1)_{P,T,n_2} = \bar{V}_1$ , дает следующие выражения (8, 9).

$$(\partial V_{уд} / \partial \omega_1)_{P,T,n_2} = [1 / (n_1 M_1 + n_2 M_2)] \cdot (\bar{V}_1 - V_{уд} M_1) \quad (8)$$

$$(\partial \omega_1 / \partial n_1)_{P,T,n_2} = [1 / (n_1 M_1 + n_2 M_2)] \cdot (M_1 \omega_2) \quad (9)$$

Подставляя выражения (8, 9), в уравнение (3) и проводя соответствующие математические преобразования, получаем уравнение, связывающее парциальный мольный объем вещества с его массовой долей в растворе (10).

$$(\partial V_{уд} / \partial \omega_1)_{P,T,n_2} = [V_{уд} - (\bar{V}_1 / M_1)] / \omega_2 \quad (10)$$

Данное выражение позволяет рассчитывать парциальные мольные объемы веществ в интервале концентраций от 0 до 100%. При расчете парциальных мольных объемов веществ необходимо знать

уравнение, описывающие зависимость плотности раствора ( $\rho_p$ ) или удельного объема раствора ( $V_{уд}$ ) от массовой доли растворенного вещества ( $\omega$ ):  $V_{уд} = f(\omega)$ .

Рассмотрим полученные результаты в рамках развитой выше теории.

**Разбавленные водные растворы полиэтиленгликоля.** В области разбавленных растворов зависимость  $V_{уд} = f(\omega)$  описывается полиномом первой степени [2, 4, 5]. Тогда уравнение (10) для области разбавленных растворов примет следующий вид (11).

$$V_1 = (V_{уд} - \text{tg}\alpha \cdot \omega_2) M_1 \quad (11)$$

Здесь  $\text{tg}\alpha$  – угол наклона прямой  $V_{уд} = f(\omega_2)$ .

Плотности разбавленных растворов исследуемых полиэтиленгликолей представлены в табл. 1. Из данных по плотностям растворов по формуле (11) были рассчитаны отсутствующие в литературе парциальные мольные объемы полиэтиленгликолей при бесконечном разбавлении (табл. 2).

Расчеты аддитивных парциальных мольных объемов  $\bar{V}_{ад}$  полиэтиленгликолей осуществляли по следующей формуле (12) [1, 2].

$$\bar{V}_{ад} = nV(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}) + (n-1)V(\text{CO}) \quad (12)$$

Здесь  $n$  – степень полимеризации;  $V(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})$  – аддитивный мольный объем элементарного звена,  $\text{см}^3/\text{моль}$ ;  $V(\text{CO})$  – инкремент мольного объема связи С–О,  $\text{см}^3/\text{моль}$ .

Так как в молекулах полиэтиленгликолей степень полимеризации велика, то при вычислении парциальных мольных объемов не учитывали их значения для конечных гидроксильных групп. Для расчета инкрементов парциальных мольных объемов групп  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$  и  $\text{CO}$ , согласно методике расчетов инкрементов мольных объемов [2], были предложены следующие формулы.

$$\begin{aligned} V(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}) &= \\ &= I[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}] - I(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}) \\ I[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}] &= I[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}] - \\ &- I[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}] \\ V(\text{CO}) &= 4I(\overbrace{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}}) - \\ &- 3I(\overbrace{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V(\text{CO}) &= [5I(\overbrace{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}}) - \\ &- 3I(\overbrace{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}})] \cdot 1/2 \end{aligned}$$

Данные по парциальным мольным объемам веществ в водных растворах, необходимые для расчета парциальных мольных объемов групп, представлены в табл. 3 [2].

Как видно из табл. 2 для исследуемых систем величина  $\epsilon_v$ , характеризующая отклонение экспериментальных величин  $\bar{V}_{парц}$  от аддитивно вычисленных  $\bar{V}_{ад}$ , составляет 28.1–42.9%. По-видимому, это обусловлено различием в сольватации низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений, содержащих оксиэтильную группу. Пространственное строение молекул этиленгликоля, ди- и триэтиленгликоля не позволяет молекулам воды окружить оксиэтильные группы со всех сторон и, как следствие, наблюдаются пустоты, увеличивающие парциальные мольные объемы. А вот молекулы полиэтиленгликоля в растворе приобретают конформацию спирали с таким пространственным шагом, который обеспечивает доступность оксиэтильных групп молекулам воды.

В работе [12] исследовалось влияние количества оксиэтильных групп в молекулах гликолей на структурную организацию и межмолекулярную ассоциацию в системах вода–гликоль. Установлено, что прочность межмолекулярных водородных связей заметно снижается с увеличением количества оксиэтильных групп в молекуле гликоля. Это обусловлено тем, что более прочные водородные связи между гидроксильными группами заменяются на связь между гидроксильными (ОН) и эфирными (С–О–С) группами. Процесс ассоциации, который весьма чувствителен к стерическим эффектам, затрудняется также с удлинением цепи молекулы гликоля.

По данным компьютерного моделирования [13], в интервале концентраций  $0 < x < 0.1$  этиленгликоль не оказывает заметного влияния на сетку водородных связей воды. Однако концентрационный интервал влияния добавок на сетку водородных связей воды для оксиэтилированных гликолей заметно меньше, чем для водных растворов этиленгликоля [12]. Кроме того, при введении в воду молекул неэлектролитов каркас водородных связей сохраняется неизменным при 298.15 К, а дальнейшее повышение температуры влияет на каркас водородных связей незначительно [12, 13].

Таблица 1

Температурно-концентрационные зависимости плотностей разбавленных водных растворов полиэтиленгликоля

Массовая доля полиэтиленгликоля, мас%	Плотность раствора, г/см <sup>3</sup>		
	25°C	30°C	40°C
ПЭГ-400			
0.468	0.9965	0.9957	0.9934
0.927	0.9970	0.9962	0.9939
1.510	0.9976	0.9969	0.9948
2.090	0.9982	0.9975	0.9953
2.588	0.9988	0.9981	0.9962
2.863	0.9992	0.9985	0.9964
3.634	1.0000	0.9994	0.9976
ПЭГ-1000			
0.536	0.9980	0.9968	0.9933
0.832	0.9985	0.9975	0.9938
1.493	0.9995	0.9984	0.9949
1.862	0.9999	0.9990	0.9958
2.503	1.0013	1.0003	0.9968
2.994	1.0022	1.0011	0.9980
4.191	1.0038	1.0030	0.9998
ПЭГ-1500			
0.463	0.9977	0.9962	0.9935
0.838	0.9982	0.9968	0.9941
1.469	0.9991	0.9978	0.9950
1.910	0.9998	0.9986	0.9957
2.635	1.0011	0.9996	0.9972
3.078	1.0019	1.0005	0.9982
4.288	1.0034	1.0022	1.0002
ПЭГ-2000			
0.527	0.9979	0.9959	0.9930
0.815	0.9984	0.9965	0.9936
1.496	0.9994	0.9974	0.9948
1.865	0.9999	0.9982	0.9952
2.500	1.0010	0.9990	0.9963
3.151	1.0020	1.0001	0.9972
4.249	1.0036	1.0018	0.9991
ПЭГ-4000			
0.437	0.9979	0.9963	0.9932
0.725	0.9984	0.9968	0.9938
1.282	0.9992	0.9976	0.9948
1.747	0.9999	0.9986	0.9956
2.367	1.0012	0.9997	0.9966
2.932	1.0022	1.0005	0.9980
3.730	1.0034	1.0020	0.9991

Таблица 1 (продолжение)

Массовая доля полиэтиленгликоля, мас%	Плотность раствора, г/см <sup>3</sup>		
	25°C	30°C	40°C
ПЭГ-20000			
0.193	0.9972	0.9960	0.9926
0.411	0.9976	0.9964	0.9929
0.807	0.9983	0.9970	0.9937
1.152	0.9990	0.9977	0.9942
1.520	0.9995	0.9982	0.9949
1.882	1.0001	0.9989	0.9955
2.641	1.0012	1.0001	0.9968

Таблица 2

Парциальные мольные объемы

T, °C	$\bar{V}_{\text{парц}}, \text{см}^3/\text{моль}$	$\bar{V}_{\text{аль}}, \text{см}^3/\text{моль}$	$\epsilon_v, \%$
Водный раствор ПЭГ-400, n = 9			
25	357±13	457	28.1
30	355±13	—	—
40	350±13	—	—
Водный раствор ПЭГ-1000, n = 22			
25	840±50	1140	35.6
30	835±50	—	—
40	825±50	—	—
Водный раствор ПЭГ-1500, n = 34			
25	1275±85	1770	38.9
30	1270±85	—	—
40	1240±85	—	—
Водный раствор ПЭГ-2000, n = 45			
25	1700±130	2347	38.2
30	1695±130	—	—
40	1690±130	—	—
Водный раствор ПЭГ-4000, n = 91			
25	3330±400	4762	42.9
30	3325±400	—	—
40	3300±400	—	—
Водный раствор ПЭГ-20000, n = 454			
25	18150±900	23820	31.1
30	18100±900	—	—
40	18050±900	—	—

Как видно из табл. 2 значения относительного отклонения ( $\epsilon_v$ ) увеличиваются с ростом молекулярной массы полиэтиленгликоля до 4000. Однако величина ( $\epsilon_v$ ) ПЭГ-20000 меньше, чем для ПЭГ-4000. По-видимому, при увеличении молекулярной массы полимера, а следовательно и длины цепи, проис-

Таблица 3

Парциальные мольные объемы веществ в водных растворах при 298 К

Соединение	$V$ , см <sup>3</sup> /моль	Соединение	$V$ , см <sup>3</sup> /моль
Этиленгликоль	54.65	Триэтиленгликоль	129.28
Диэтиленгликоль	92.25	Оксетан	61.35
Оксолан (тетрагидрофуран)	76.90	Оксан (тетрагидропиран)	91.80

ходит их сворачивание и, как следствие, начинают образовываться области статистического хаоса во взаимном расположении цепей, что и приводит к появлению участков недоступных молекулам растворителя.

Изменение парциальных мольных объемов полиэтиленгликолей с ростом температуры незначительно, что согласуется с литературными данными [1, 6]. Поэтому в данном температурном интервале не происходит конформационных превращений.

Ранее было установлено [14, 15], что с повышением температуры в водных растворах ПЭГ-400, ПЭГ-1000, ПЭГ-1500 наблюдается значительное ухудшение термодинамических параметров взаимодействия полиэтиленгликолей с водой (увеличивается константа Хаггинса). Однако для полиэтиленгликолей с молекулярной массой более 2000 термодинамическое качество растворителя с ростом температуры изменяется незначительно (изменение константы Хаггинса невелико). Поскольку с увеличением температуры для полиэтиленгликолей не происходит изменение парциальных мольных объемов, то ухудшение термодинамического взаимодействия полиэтиленгликоль–вода, по-видимому, обусловлено увеличением кинетической энергии более низкомолекулярных полиэтиленгликолей и разрывом водородных связей. Для высокомолекулярных полиэтиленгликолей энергия взаимодействия в системе полиэтиленгликоль–вода велика, поэтому не наблюдается значительного увеличения подвижности макромолекул и, как следствие, ухудшения качества растворителя.

Таким образом, исследование температурно-концентрационных зависимостей плотности разбавленных водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы позволило предложить методику оценки конформаций макромолекул в водных растворах. А сопоставление реологических и волюмометрических свойств более полно раскрыло поведение макромолекул полиэтиленгликолей в воде.

**Концентрированные водные растворы полиэтиленгликолей.** На основании значений плотности водных растворов ПЭГ-400, ПЭГ-4000, ПЭГ-6000 [6] были рассчитаны удельные объемы растворов. Согласно данным, приведенным в работах [6, 7], зависимость плотности растворов от концентрации описывается полиномом третьей степени (13).

$$\rho(\omega) = a + b\omega + c\omega^2 + d\omega^3 \quad (13)$$

Здесь  $\rho(\omega)$  – плотность раствора, г/см<sup>3</sup>;  $a, b, c, d$  – коэффициенты полиномиального уравнения зависящие от температуры;  $\omega$  – массовая доля компонента в %.

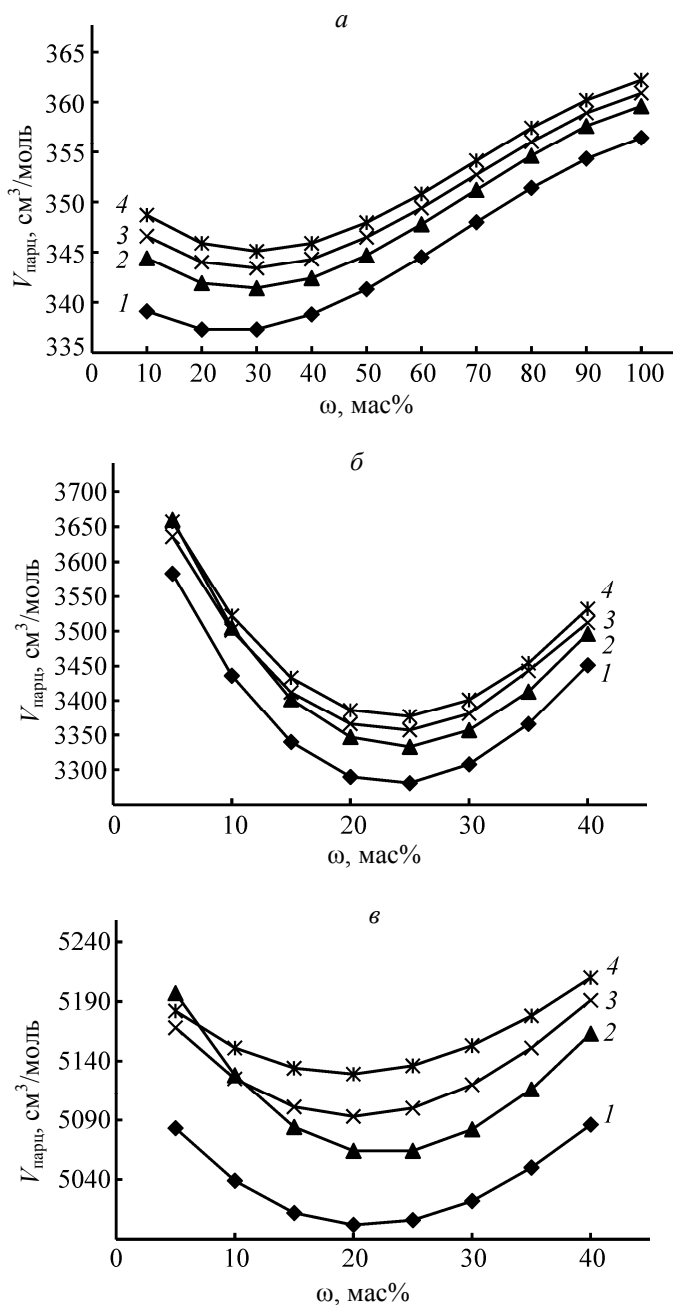
Поэтому уравнение (10) для области высокой концентрации полимера примет следующий вид.

$$\bar{V}_1 = [V_{уд} - (b + c\omega_2 + d\omega_2^2) \cdot \omega_2] \cdot M_1 \quad (14)$$

На рисунке представлены зависимости парциальных мольных объемов ПЭГ-400, ПЭГ-4000, ПЭГ-6000 от концентрации. Как видно из графических данных, с увеличением концентрации полиэтиленгликоля в воде вплоть до 20–25 мас% происходит уменьшение значений парциальных мольных объемов. При дальнейшем увеличении концентрации полиэтиленгликоля в растворе значения парциальных мольных объемов возрастают.

В работе [12] установлено, что при смешении ди- и триэтиленгликолей с водой при концентрациях, превышающих 30–40 мас%, разрушаются сеточные образования как в воде, так и в гликолях. Однако в целом сетка водородных связей между молекулами воды и полиэтиленгликоля сохраняется. Обусловлено это тем, что обладая сильными электронодонорными свойствами, этиленгликоли образуют ассоциаты с водой.

В системах вода–гликоль имеются три концентрационные области [16]. Первая – область разбавленных растворов, где гликоль не оказывает заметного влияния на сетку водородных связей молекул



Изотермы парциальных мольных объемов ПЭГ-400 (а), ПЭГ-4000 (б), ПЭГ-20000 (в): 1 – 27, 2 – 40, 3 – 45, 4 – 50°C.

воды. Во второй концентрационной области расчеты указывают на то, что в смесях воды с гликолями температурный фактор сильнее всего влияет на специфические взаимодействия, которые с ростом температуры заметно ослабевают. В растворах гликолей с более высокой концентрацией неводного компонента с большим числом оксиэтильных групп происходит более эффективное разрушение структуры воды не только при 298.15 К, но и при других температурах. В сетку водородных связей молекул

воды включаются молекулы гликолей, что приводит к ее постепенному изменению и образованию общей сетки водородных связей.

Наибольшей по протяженности является третья область с высоким содержанием органического компонента. Она характеризуется высокой концентрацией свободных ОН-групп воды. Компьютерное моделирование [13] показало, что в указанных условиях малое количество молекул воды самоассоциировано в димеры и кластеры. Это свидетельствует о том, что в области высоких концентраций органического компонента вода преимущественно диспергирована на отдельные молекулы и входит в состав гетероассоциатов с гликолями.

Как видно из рисунка, парциальные мольные объемы полиэтиленгликолей с увеличением концентрации уменьшаются. По-видимому, происходит внедрение макромолекул полиэтиленгликолей в тетраэдрический каркас молекул воды и разрушается сетка водородных связей молекул воды. При концентрации полиэтиленгликолей более 25% образуется каркас из молекул полиэтиленгликолей в полости которого находятся молекулы воды. Эти данные подтверждают положения о влиянии концентрации веществ на структуру воды [12, 13, 16].

Увеличение температуры вызывает разрыв водородных связей между молекулами воды [17], что приводит к изменению как направленности, так и топологии сетки водородных связей. При повышении температуры возрастает вклад слабых специфических и, вероятно, ван-дер-ваальсовых взаимодействий, играющих наряду с сильными водородными связями существенную роль в структурной организации жидкой воды.

Из графических данных (см. рисунок) видно, что с ростом температуры для ПЭГ-400 происходит увеличение парциальных мольных объемов. По-видимому, происходит разрушение тетраэдрической структуры воды и усиление взаимодействий в системе полиэтиленгликоль–вода за счет разрыва водородных связей и увеличения вклада ван-дер-ваальсовых сил в межмолекулярные взаимодействия. Полученные данные о влиянии температуры на парциальные мольные объемы полиэтиленгликолей, а также на структуру воды согласуются с экспериментальными данными, полученными для различных углеводов в водных растворах [18].

#### Экспериментальная часть

В работе исследовали концентрационные зависимости плотностей разбавленных водных раство-

ров полиэтиленгликоля при 25, 30 и 40°C. Исследуемые полимеры являлись коммерческими образцами со средними молекулярными массами 400 (385–415), 1000 (940–1060), 1500 (1400–1600), 2000 (1900–2200), 4000 (3900–4800), 20000 (17000–20000). Растворы готовили гравиметрическим методом. В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду. Плотности растворов измеряли пикнометрическим методом [19]. Термостатирование осуществляли с точностью до  $\pm 0.1$  К.

Данные по величинам концентрационных зависимостей плотностей растворов полиэтиленгликоля, со средними молекулярными массами 400 (385–415), 4000 (3500–4500), 6000 (5000–7000), где содержание полиэтиленгликоля превышает 5 мас% взяты из работы [6].

#### Список литературы

- [1] *Бурдастых Т.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ростов-на-Дону, 2008. 23 с.
- [2] *Белюсов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
- [3] *Тагер А.А., Адамова Л.В.* // Усп. хим. 1980. Т. 39. № 4. С. 618.
- [4] *Булгаревич С.Б., Бурдастых Т.В., Бойко М.В.* // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 7. С. 1162.
- [5] *Aroney M.J., Le Fevre J.W., Parkins G.M.* // J. Chem. Soc. 1960. N 7. P. 2890.
- [6] *Eliassi A., Modarress H., Mansoori G.A.* // J. Chem. Eng. Data. 1998. Vol. 43. P. 719.
- [7] *Gonzalez-Tello P., Catacho F., Blazquez G.J.* // J. Chem. Eng. Data. 1994. Vol. 39. P. 611.
- [8] *Сытник О.Ю., Ефимова Н.Ф., Красноперова А.П.* // Вісн. Харків. нац. унів. Хімія. 2008. Вип. 16. С. 299.
- [9] *Silva R.M.M., Minim L.A., Coimbra J.S.R., Garcia Rojas E.E., Mendes da Silva L.H., Rodrigues Minim V.P.* // J. Chem. Eng. Data. 2007. Vol. 52. P. 1567.
- [10] *Luciano L., Vincenzo M.* // J. Polym. Sci. 1978. Vol. 16. P. 1123.
- [11] *Карякин Н.В.* Основы химической термодинамики. М.: Академия, 2003. 464 с.
- [12] *Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А.* // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 7. С. 1134.
- [13] *Gubskaya A.V., Kusalik P.G.* // J. Phys. Chem. (A). 2004. Vol. 108. N 35. P. 7165.
- [14] *Шуляк И.В., Грушова Е.И., Семенченко А.М.* // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 3. С. 485.
- [15] *Шуляк И.В., Грушова Е.И., Кравченко А.М.* // Усп. хим. и хим. технол. Т. 23. № 4(97). 2009. С. 6.
- [16] *Koga Y.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 5172.
- [17] *Кесслер Ю.М., Петреценко В.Е., Ляценко А.К., Дунашев В.С., Бушуев С.В., Давлетбаева С.В., Мюге Ф., Пуховский Ю.П., Киселев М.Г., Федотова М.Ф., Тростин В.Н., Абросимов В.К., Иванов Е.В., Смирнов П.Р., Тростин В.Н., Ямагучи Т., Парфенюк В.И.* Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. М.: Наука, 2003. 404 с.
- [18] *Чумаков Р.В., Крестов Г.А., Абросимов В.К.* // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 6. С. 997.
- [19] *Дияров И.Н., Батуева И.Ю., Садыков А.Н., Солодова Н.Л.* Химия нефти. Л.: Химия, 1990. 240 с.