

УДК 532.1; 544.35

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА (ПВП) НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Е.А.МАСИМОВ, С.Р.БАГИРОВА, Х.Т.ГАСАНОВА, Г.М.ШАХБАЗОВА

*Бакинский Государственный Университет,
Институт Физических Проблем
AZ1148, Азербайджан, г.Баку, ул. З.Халилова, 23
sbagirova2019@gmail.com*

Получена: 17.04.2024

Принята к печати: 02.10.2024

Ключевые слова: поливинилпирролидон (ПВП), полиэтиленгликол (ПЭГ) гидратация, число гидратации.

РЕФЕРАТ

Исследовано влияние поливинилпирролидона (ПВП) на величину суммы чисел гидратации анионов и катионов солей KJ и K_2SO_4 . Сумма чисел гидратации была определена рефрактометрическим методом. Полученные данные показывают, что присутствие полимера в растворе электролита уменьшает величину h_1+h_2 , что связано с конкуренцией между молекулами полимера и ионами в процессе гидратации.

Сольватация или гидратация (когда растворителем является вода) - один из разнообразных процессов, происходящих в растворах в результате взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества [1,2,3]. В результате гидратации частицы растворенного вещества (ионы, атомы, молекулы) и молекулы воды образуют гидраты, представляющие собой устойчивые или неустойчивые соединения. При этом молекулы воды не диссоциируют, то есть не образуются ион водорода (H^+) и ион гидроксид-иона (OH^-). Процесс гидратации при растворении веществ в воде и при образовании кристаллогидратов в многофазных системах играет важную роль. Частицы одних веществ слабо удерживают молекулы воды, другие сильно. Поскольку процесс гидратации в общем случае характеризует все энергетические и структурные изменения, происходящие в растворе, очень важно определение размера гидратного слоя и числа гидратации [4,5].

В представленной работе рефрактометрическим методом была определены сумма чисел гидратации ионов в водных растворах и также изучено влияния некото-

рых полимеров ПЭГ и ПВП на этот параметр. Результаты исследования показали, что с ростом молекулярной массы и концентрации полимеров сумма чисел гидратации ионов уменьшается.

Как известно, гидратация является результатом взаимодействия молекул растворенного вещества с водой. При растворении электролитов в воде за счет взаимодействия положительных и отрицательных частиц соединения с дипольными моментами молекул воды они диссоциируют, и в растворе возникают положительные и отрицательные ионы. Таким образом, соединения диссоциируют, ионы гидратируются, и степень гидратации характеризуется числом гидратации [6,7].

Представление об ионной гидратации явилось существенным шагом для правильного понимания процессов, происходящих в водных растворах и, тем самым, определило все дальнейшее развитие теории растворов электролитов. Интересно также отметить, что первая статья Н.С.Курнакова, опубликованная в 1894 г., посвященная вопросам гидратации ионов в растворах, тесно связана со структурой водных растворов электроли-

тов. Эта связь впервые была исследована в классическом исследовании Бернала и Фаулера. Значимый вклад в изучении гидратации ионов в растворах описан О.Я.Самойловым. Подход к изучению гидратации ионов в растворах Самойловым состоит в том, что гидратация рассматривается не как связывание ионами того или иного числа молекул воды раствора, а как действие ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды.

Существует множество методов для определения чисел гидратации и, естественно, значения чисел гидратации, полученные различными методами, не всегда совпадают [9,10].

Учитывая тот факт, что рефракция растворов во многих случаях содержит в себе информацию о структурах и процессах гидратации, авторы для получения аналитической формулы суммы чисел гидратации исходили из того факта, что в оптических частотах электрического поля, диполи и ионы не могут следовать за направлением поля в процессах поляризации среды, основную роль играют только электроны. В этом случае, поляризация описывается уравнением Лоренца-Лоренца

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_{H_2O} \alpha_{H_2O}}{3} + \frac{N_{K^+j} \alpha_{K^+j}^*}{3} + \frac{N_{A^{-i}} \alpha_{A^{-i}}^*}{3} + \frac{N_{K_i A_j} \alpha_{K_i A_j}}{3}, \quad (1)$$

здесь n показатель преломления раствора, α_{H_2O} , $\alpha_{K^+j}^*$, $\alpha_{A^{-i}}^*$, и $\alpha_{K_i A_j}$ -коэффициенты поляризации молекул воды, ионов K^+ и A^- , K_i и A_j молекулы растворенного вещества, соответственно.

В правой части члены уравнения (1) первый член относится к свободным молекулам воды, второй член - ионам калия (K^+), третий - анионам (A^-), четвертый член - недиссоциированным нейтральным молекулам (K^+ , A^-).

В работе [8] после некоторых математических преобразований для суммы чисел

гидратации диссоциированных ионов получено выражения

$$h_1 + h_2 = \frac{3Mtg\Phi}{\rho N_A \alpha_{H_2O}} - i \left(\frac{r_{K^+j}}{r_{H_2O}} \right)^3 - j \left(\frac{r_{A^{-i}}}{r_{H_2O}} \right)^3, \quad (2)$$

здесь M - молекулярная масса молекулы растворенного вещества, N_A - число Авагадро, α_{H_2O} - коэффициент поляризации молекул воды, r_{H_2O} - радиус молекулы воды, r_{K^+j} и $r_{A^{-i}}$ радиусы катиона и аниона, и j валентности ионов, $tg\Phi$ тангенс угла зависимости.

На Рис.1 представлены зависимости $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ от концентрации (c) для солей KBr и K_2SO_4 в концентрационном интервале $1 \leq c\% \leq 5$. Для вычисления величины $(h_1 + h_2)$ по формуле (2) были использованы значения $tg\Phi$ из графиков и значения других параметров из литературы ($\alpha_{H_2O} = 1.45 \cdot 10^{-30} m^3$, $r_{H_2O} = 140 pm$, $r_K = 138 pm$, и др.).

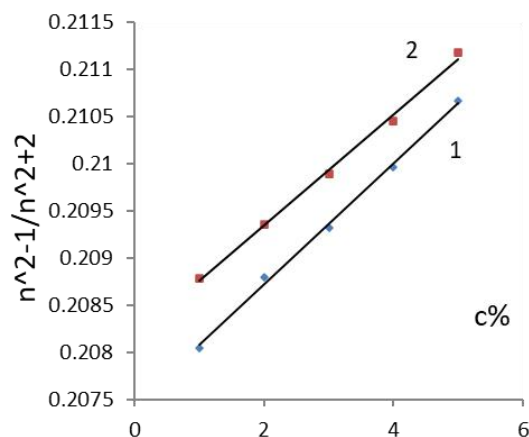


Рис.1

Зависимость величины (n^2-1/n^2+2) от концентрации($c\%$) водного раствора KBr (1) и KBr +полимер (PVP)(2)

В работе также было изучено влияние полимеров ПЭГ и ПВП на величину числа гидратации $(h_1 + h_2)$. Полученные данные представлены в Таблице1-3.

Таблица 1

Влияние полимера ПЕГ на величину числа гидратации KBr

Растворы	h_1+h_2
KBr+H ₂ O	24,2
KBr+PEQ(6000)+ H ₂ O- 0,3ml	16,7
KBr+PEQ(6000)+ H ₂ O-0,5ml	12,6

Таблица 2

Влияние полимера ПВП на величину числа гидратации KBr

Растворы	h_1+h_2
KBr+H ₂ O	18,4
KBr+ PVP (12000) 1 ml	13,5
KBr+ PVP (12000) 2 ml	12,2
KBr+ PVP (25000) 1 ml	12,1
KBr+ PVP (25000) 2 ml	10,8
KBr+ PVP (45000) 1 ml	10,9
KBr+ PVP (45000) 2 ml	8,4

Таблица 3

Влияние полимера ПЕГ на величину числа гидратации K₂SO₄

Растворы	h_1+h_2
K ₂ SO ₄ +H ₂ O	18,6
K ₂ SO ₄ + PVP (12000) 1 ml	11,9
K ₂ SO ₄ + PVP (12000) 2 ml	8,6
K ₂ SO ₄ + PVP (25000) 1 ml	16,3
K ₂ SO ₄ + PVP (25000) 2 ml	6,3
K ₂ SO ₄ + PVP (45000) 1 ml	10,0
K ₂ SO ₄ + PVP (45000) 2 ml	6,8

Полученные результаты, как следует из таблиц, показывают, что добавленные в раствор полимеры уменьшают сумму чисел гидратации, что свидетельствует о взаимодействии гидрофильных атомов кислорода полимеров с молекулами воды.

1. Э.А.Масимов, Б.Г.Пашаев, М.Р.Раджабов. Вискозиметрическое и денситометрическое исследование систем вода-ПЭГ-KBr, *Журнал физической химии*, **94** (2020) 1909-1915.
2. T.Nishimura, L.de Campo, H.Iwase, K.Akiyoshi. Determining the hydration in the hydrophobic layer of permeable polymer vesicles by neutron scattering, *J. Macromolecules*, **53** (2020) 7546-7551.
3. P. Pissis, A. Kyritsis. Hydration Studies in Polymer Hydrogels, *Journal of polymer science, part B: Polymer physics*, **51** (2013) 159-175.
4. M.M. Paez, S. Figueredo, D.S. Perez, M. Vergara, E. Lans. Volumetric, viscometric and molecular simulation studies of glycine in aqueous sodium sulphate solutions at different temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, **266** (2018) 718-726.
5. В.И.Волков, А.В.Черняк, Д.В.Голубенко, Н.В.Шевлякова, В.А.Тверской, А.Б.Ярославцев. Подвижность катионов и молекул воды в сульфокатионообменных мембранах на основе полиэтилена и сульфированного привитого полистирола, *Жур. Мембраны и мембранные технологии*, **10** (2020) 63-72.
6. Э.А.Масимов, Х.Ф.Аббасов. Влияние полимера на величину числа, *Journal of Qafqaz University*, №23 (2008) 59.
7. Э.А.Масимов, Х.Ф.Аббасов. Рефрактометрические определение числа гидратации ионов в разбавленных водных растворах сульфата магния, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **86** (2012) 399-401.
8. E.A.Masimov, H.F.Abbasov. In *Proceedings of the Conference on Chemical Thermodynamics, June 20-July 6, (2007)* 3S239.
9. J.Campbell. *Chemical Systems*, Freeman, New York, 1970; Mir, Moscow, **1** (1975).
10. E.A.Masimov, S.R.Bagirova, Kh.T.Hasanova. About phase separation of aqueous polymeric two-phase dextran-polyvinylpyrrolidone systems, *Funct. Mater.*, **30** (2023) 387-397.

**STUDY THE INFLUENCE OF POLYVINYLPYRROLIDONE (PVP)
ON HYDRATION PROCESSES IN ELECTROLYTES**

E.A.MASIMOV, S.R.BAGIROVA, X.T.HASANOVA, G.M.SHAHBAZOVA

The influence of polyvinylpyrrolidone on the value of the sum of hydration numbers of anions and cations of KJ and K_2SO_4 salts was investigated. The sum of hydration numbers was determined by the refractometric method. The obtained data show that the presence of a polymer in an electrolyte solution reduces the value of $h_1 + h_2$ which is associated with competition between polymer molecules and ions during the hydration process.

ELEKTROLİTLƏRİN HİDRATASIYA PROSESLƏRİNƏ POLİVİNİLPIRROLİDONUN TƏSİRİNİN TƏDQIQI

E.Ə.MƏSİMOV, S.R.BAGİROVA, X.T.HƏSƏNOVA, G.M.ŞAHBAZOVA

Polivinilpirolidonun (PVP) KJ və K_2SO_4 duzlarının anion və kationlarının hidratasiya ədədlərinin cəminə təsiri öyrənilmişdir. Hidratasiya ədədlərinin cəmi refraktometrik üsulla müəyyən edilmişdir. Alınmış nəticələr göstərir ki, elektrolit məhlulunda polimerlərin təsiri ilə $h_1 + h_2$ kəmiyyətinin qiymətləri azalır, bu da polimer molekulları ilə ionların su molekullarını özlərinə birləşdirmək sahəsindəki rəqabətlə əlaqədardır.