

Fənn: Çoxfazlı sistemlərdə maddələrin paylanması

Mövzu № 1. Çoxfazlı çoxkomponentli sistemlər. Tarazlıq şərtləri.

Termodinamikada sistem anlayışı geniş mənada, hər hansı yolla ayrılmış Kainatın bir hissəsidir. Sistem həndəsi sərhədə malikdir və onun bir çox xassələri bu sərhədin xassələri ilə təyin olunur. İstilik və maddə mübadiləsinə görə sistemlər üç yerə - *izolə edilmiş sistem, qapalı sistem, açıq sistemə* bölünür.

İstilik və maddə üçün keçilməz sərhədə malik olan sistemlər *izolə edilmiş sistem* adlanır. İzolə edilmiş sistemlərdə istənilən proses adiabatik baş verir. Müəyyən kənara çıxmaları nəzərə almaqla izolə edilmiş sistem kimi Düar qabından praktiki məqsədlər üçün istifadə etmək olar.

İstilik də daxil olmaqla bütün növ şüalanmalar üçün keçilən, lakin maddə üçün keçilməz sərhədə malik olan sistemlər *qapalı sistem* adlanır. Məhlullarda reaksiyaların öyrənilməsində, bioloji proseslərində termodinamik xassələrinin tədqiqində və s. ən çox qapalı sistem anlayışından istifadə olunur.

Ətraf mühitlə həm istilik və həm də maddələr mübadiləsində olan sistemlər *açıq sistem* adlanır. Açıq sistemlərə adətən canlı orqanizmlərdə daha çox rast gəlmək olar. Doğrudur, bu halda baxılan həcmə sərhədi həllolan müxtəlif maddələr üçün eyni olmaya da bilər. Bioloji obyektlərin tədqiqində sərhədin xassələri ilə yanaşı təzyiqin, temperaturun, həcmə və s. sabitlik şərtlərini də nəzərə almaq lazımdır.

Çoxkomponentli çoxfazlı sistemlər mürəkkəb termodinamik sistemlərdir. Nəzərə alsaq ki, termodinamik sistemi əmələ gətirən maddələr üç aqrekat halında - qaz, maye və bərk halda ola bilər onda məsələnin həlli daha da mürəkkəbləşir. Məlum olduğu kimi çoxlu sayda hissəciklərdən-komponentlərdən ibarət olan sistemləri və bu sistemlərdə baş verən prosesləri öyrənmək üçün xüsusi metodlardan istifadə etmək zəruriyyəti meydana çıxır. Həmin metodlar aşağıdakılardır: *dinamik metod, statistik metod və termodinamik metod*.

Dinamik metodun əsasını sistemi təşkil edən hissəciklərdən hər birinin kütləsini və ona təsir edən yekun qüvvəni bilməklə hissəciklərin hər biri üçün hərəkət tənliyini (*Nyutonun 2-ci qanununun riyazi ifadəsini*) tərtib etdikdən sonra alınan diferensial tənliklər sistemini başlanğıc şərtlər daxilində həll etmək təşkil edir. Bu tənliyi həll edərək hissəciyin sürətini, təcilini, maddi hissəciyin hərəkət miqdarını, kinetik enerjisini və onun hərəkətini xarakterizə edən digər fiziki kəmiyyətləri müəyyən etmək olar. Dinamik metod ilk baxışda cəzbedici görünür. Lakin, deyilənləri axıradək icra etmək o qədər də asan məsələ deyildir. Bu yolda qarşıma iki ciddi çətinlik çıxır. Bunlardan biri, baxılan sistemlərin (*cisimlərin*) çoxlu sayda hissəciklərdən ibarət olmasıdır. Belə ki, çoxlu sayda diferensial tənliklərdən (1 *qrammol* maddə üçün 6×10^{23} sayda) ibarət mürəkkəb sistemi həll edərək bütün molekulların koordinat (x_i, y_i, z_i) və impulslarını (K_x, K_y, K_z) müəyyənləşdirmək lazımdır. Bir saniyədə 1 milyon əməliyyat aparan kompüterdən istifadə etsək, qarşıma qoyduğumuz bu məsələni illər boyunca fasiləsiz işləməklə həll edə bilərik. Bu isə, praktik cəhətdən tamamilə əlverişsizdir. Ən yaxşı halda, müasir kompüterlərdən istifadə etməklə, hədsiz dərəcədə çoxlu sayda molekulların

koordinat və impulslarından ibarət nəhəng cədvəl tərtib etsək də, sistemin halını xarakterizə edən makroskopik parametrlər (həcm, təzyiq, temperatur) arasındakı əlaqələri müəyyən etmək, praktik olaraq mümkün deyildir.

Statistik metod. Yuxarıdakı qısa şərhdən göründüyü kimi, dinamik metod çoxlu sayda hissəciklərdən ibarət olan sistemdə gedən prosesləri öyrənmək üçün tamamilə əlverişsizdir. Başqa sözlə desək, belə sistemlərdə gedən fiziki prosesləri öyrənmək üçün, sistemi təşkil edən hər bir hissəciyi, yalnız onu xarakterizə edən fərdi fiziki kəmiyyətlərlə təsvir etməklə hissəciyin fərdi hərəkətini müəyyənləşdirmək yolu - dinamik metod yaramır. Çoxlu sayda hissəciklərdən ibarət sistemləri, ayrı-ayrı hissəciklərə aid fərdi kəmiyyətlərlə deyil, hissəciklər toplusuna, yəni bütövlüklə sistemə xas olan kəmiyyətlərlə xarakterizə etdikdə, ümid verici nəticələr alınır. Belə sistemlər statistik qanunlara tabedir. Sistemi təşkil edən hissəciklərin sayı çox olduqca, statistik yolla əldə edilən nəticələr daha etibarlı olur. Statistik sistemlərdə mövcud olan qanunlar, ehtimal nəzəriyyəsinə əsaslanaraq statistik metodla müəyyənləşdirilir. Bu metodla az miqdarda hissəciklərdən ibarət sistemlərdə gedən fiziki prosesləri öyrənmək olmaz. Statistikada, sistemi təşkil edən hissəciklərdən hər biri, hissəciklər toplusunun orta xarakteristikaları ilə təsvir olunur. Məsələn, statistik metodda söhbət ayrı-ayrı hissəciklərin (*fərdi hissəciklərin*) enerjisindən deyil, bir hissəciyə düşən orta enerjiden gedir.

Termodinamik metod. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, statistik metodla yalnız çoxlu sayda hissəciklərdən ibarət olan sistemləri tədqiq etmək olar, başqa sözlə, statistik metodun əsasını sistemdəki hissəciklər sayının kifayət qədər çox olması təşkil edir. Bu növ sistemlərdə baş verən fiziki hadisələri başqa metodla da öyrənmək mümkündür.

Müəyyən olunmuşdur ki, sistemdə baş verən hadisələrin daxili mexanizminə fikir vermədən də, sistemi bütövlükdə xarakterizə edən makroskopik fiziki kəmiyyətləri və onlar arasındakı əlaqələri müəyyən etmək mümkündür. Belə yanaşma üsulu *termodinamik metod* adlanır. Termodinamik metodun mümkünlüyü, sistemin çoxlu sayda hissəciklərdən ibarət olmasındadır. Bu mümkünlük onunla əlaqədardır ki, çoxlu sayda hissəciklərdən ibarət sistemin termodinamik tarazlıq halında, sistemin halını xarakterizə edən makroskopik parametrlər, onu təşkil edən hissəciklərin koordinat və impulslara görə ilkin paylanma detallarına qarşı həssas deyildir.

Termodinamik tarazlıqdakı sistemin təcrübi yolla ölçülmüş parametrləri (*temperatur, təzyiq və sair*) sistemin orta xarakteristikaları olmaqla yanaşı, hal parametrləridir. Sistemin makroskopik xarakteristikası olan hal parametrləri onun, yalnız verilmiş konkret halını xarakterizə edir, onun bu hala haradan və hansı yolla gəlməsindən asılı deyildir. Termodinamik metodda, sistemin halını xarakterizə edən müəyyən makroskopik kəmiyyətlər – temperatur, təzyiq, daxili enerji və sair arasında mövcud olan əlaqələr müəyyənləşdirilir. Məsələn, müəyyən qaz kütləsini üç makroskopik fiziki kəmiyyətlə - həcm, temperatur və təzyiqlə xarakterizə edərək, təcrübi yolla bunlar arasında əlaqə yaratmaq mümkündür: Boyle-Mariot, Gey-Lüssaq və sair qanunlar, məhz bu kəmiyyətlər arasında əlaqə yaradan qanunlardır.

Bir az əvvəl qeyd etdiyimiz kimi, haqqında söhbət etdiyimiz məsələləri statistik metodla da həll etmək mümkündür. Deməli, statistik və termodinamik metodlar eyni məsələləri müxtəlif yollarla həll edən metodlardır. Onu da unutmaq olmaz ki, bu metodlardan hər birinin özünə məxsus xüsusiyyətləri var. Məsələn, termodinamikada $pV = RT$ ifadəsi təcrübi yolla, statistik fizikada isə nəzəri olaraq ($p = nkT$ şəklində) müəyyənləşdirilir. Buradakı hər iki ifadə eyni məna daşıyır. Doğrudan da, N - bir mol qazdakı molekulların sayını, V isə 1 mol qazın həcmi ifadə etdiyindən, vahid həcmdəki molekulların sayı: $n = N/V$ olar. $Nk = R$ yazsaq, $P = nkT/V = RT/V$, yəni $pV = RT$ olur.

Sistemdəki fazaların və maddənin aqreqat hallarının sayına görə homogen və heterogen sistemlər fərqləndirilir.

Homogen termodinamik sistem o sistem sayılır ki, həmin sistemin daxilində bir-birindən kəskin sərhədlə ayrılmış fiziki xassələri, quruluşu və kimyəvi tərkibinə görə fərqlənən hissələr olmasın. Homogen sistemlərə misal olaraq qazların qarışığını, duzların doymamış məhlulunu, təmiz maddələrin kristallarının qarışığını, gümüş və qızılın ərintilərini və s. göstərmək olar.

Bir-birindən kəskin sərhədlə ayrılmış, fiziki-kimyəvi xassələrinə görə fərqlənən bircins hissələrdən ibarət termodinamik sistem *heterogen* termodinamik sistem adlanır. Heterogen sistemlərə misal olaraq bərk halda duz kristallarının olduğu duzların doymuş məhlullarını, iki və daha çox kristal maddələrin qarışığını, bir-birində məhdud həll olmaya malik su və su buxarını, qızıl və mis xəlitəsini və s. göstərmək olar.

Heterogen sistemi təşkil edən tərkib hissələri arasında heç bir kompleks əmələ gəlmə müşahidə edilmirsə, sistemin kimyəvi təkibi dəyişmirsə və yalnız faza keçidləri baş verirsə, belə tarazlığa *faza tarazlığı* deyilir. Faza tarazlığını öyrənmək üçün “faza”, “komponent”, “faza keçidi” anlayışlarından istifadə edilir.

Termodinamik sistem bir və ya bir neçə maddədən ibarət ola bilər. Hər hansı kimyəvi maddə sistemdən cədvəl preparativ metodlarla (buxarlanma, çökdürülmə, kristallaşma və s.) sistemdən ayrıla bilərsə və sistemdən kənarda sərbəst mövcud ola bilərsə həmin maddə sistemin *komponenti* adlanır.

İndiyə qədər biz bir neçə fazadan təşkil olunmuş fiziki qeyri-bircins, lakin kimyəvi bircinsli sistemlərdə termodinamik tarazlığı nəzərdən keçirdik. İndi isə bir neçə komponentdən ibarət mürəkkəb kimyəvi tərkibə malik sistemlərə baxaq. İkikomponentli binar sistemə duzun suda məhlulu misal ola bilər. Belə sistem bir fazalı (homogen, fiziki bircinsli) iki komponentli sistemdir. Əgər məhlul doymuş məhlul olarsa və onda duzun kristalları varsa, sistem ikifazalı ikikomponentli sistem olar. Su (istər maye, istər qaz, istər bərk) iki elementdən təşkil olunduğuna baxmayaraq kimyəvi nöqteyi-nəzərdən bir komponentli sistemdir. Əgər su elektrolizə məruz qalsa, onda o artıq binar sistem olacaqdır, çünki sistemdə suyun miqdarı ilə yanaşı hidrogenin və oksigenin də ayrılıqda miqdarları göstərilə bilər.

Beləliklə, əvvəlki paraqrafın nəticələrini ümumiləşdirərək n komponentdən və r fazadan ibarət sistemin tarazlıq tənliklərini yazmaq olar. Qeyd edək ki, bu paraqrafda səth enerjisinin mövcudluğu ilə bağlı səth effektlərini nəzərə almayacağıq.

Sistemin mexaniki tarazlığı (fazalar arasındakı sərhədin dəyişməzliyi) bütün fazalarda təzyiqin eyni olmasını tələb edir. Ona görə də bütün sistem bir təzyiqə (P) xarakterizə olunur. Termik (istilik) tarazlıq isə bütün fazaların temperaturunun eyni olmasını tələb edir. Deməli, bütün sistem eyni T temperaturu ilə xarakterizə olunur.

İndi müxtəlif və r fazadan ibarət olan sistemin kimyəvi tarazlıq (bir fazadan digər fazaya və əksinə keçən hissəciklərin sayının sabitliyi) şərtini müəyyənləşdirək.

Sistemdə asılı olmayan komponentlərin sayı n olsun. Bu halda hər bir fazada, ümumiyyətlə desək, bütün maddələr var. Onda hər bir faza təzyiq, temperatur və n kimyəvi potensialla xarakterizə olunacaqdır. Bir komponentli sistemdə artıq bizə məlumdur ki, kimyəvi tarazlıq şərti təzyiq, temperatur və kimyəvi potensialların bərabərliyindən ibarətdir.

Ayındır ki, çox komponentli sistemdə fazaların tarazlıq şərti onların temperaturlarının, təzyiqlərinin və hər bir komponentin fazalarda kimyəvi potensiallarının bərabərliyindən ibarət olacaqdır. Tutaq ki, bütün fazalarda təzyiq P , temperatur T -dir.

Onda bir komponentli sistem üçün (3) tarazlıq şərtini ümumiləşdirsək (müxtəlif fazalara və komponentlərə aid olan kimyəvi potensialları fərqləndirmək üçün kimyəvi potensiala iki rəqəm yazacağıq: onlardan yuxardakı indeks (rum rəqəmi) fazanı, aşağıdakı indeks (ərəb rəqəmi) komponenti göstərir).

$$\begin{aligned}\mu_1^I &= \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^r \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \dots = \mu_2^r \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_n^I &= \mu_n^{II} = \dots = \mu_n^r\end{aligned}\tag{1}$$

$n(r-1)$ sayda kimyəvi tarazlıq tənliklər sistemini alırıq. Bu potensiallardan hər biri $n+1$ sayda asılı olmayan dəyişənlərin funksiyasıdır. Bunlar P , T və götürülən fazada $n-1$ sayda komponentlərin konsentrasiyalarıdır.

Əslində hər hansı konkret məsələni həll etmək üçün bütün komponentlərin bütün fazalarda kimyəvi potensialları məlum olmalıdır. Lakin bu potensialların konkret ifadəsini bilmədən də fazaların tarazlıqlarının çox vacib qanunauyğunluqlarını müəyyənləşdirmək olar.

P və T -ni də nəzərə almaqla (2) tənliklərində məchulların sayı $2+r(n-1)$. Bu tənliklərin həlli olması üçün onların sayı hər halda məchulların sayından çox olmamalıdır, yəni

$$n(r-1) \leq 2 + r(n-1) ,$$

Buradan

$$r \leq n + 2 \tag{2}$$

olur. Beləliklə, bir-birindən asılı olmayan n -komponentdən ibarət olan sistemdə eyni zamanda maksimum $n+2$ sayda faza tarazlıqda ola bilər. (3) ifadəsi *Gibbsin fazalar qaydası* adlanır. Fazalar qaydasından xüsusi hal olaraq alınır ki, təmiz maddənin, yəni $n=1$ olduqda, maksimum üç fazası bir-birilə tarazlıqda ola bilər.

Əgər fazaların r sayı $n+2$ -dən azdırsa, onda (2) tənliklərində $n+2-r$ dəyişənlər ixtiyari qiymətlər ala bilər. Başqa sözlə, $n+2-r$ dəyişənlərdən hər biri tarazlığı pozmadan ixtiyari dəyişə bilər. Tarazlığı pozmadan ixtiyari dəyişə bilən dəyişənlərin sayı sistemin *termo-dinamik sərbəstlik dərəcəsinin sayı* adlanır. Əgər onu f hərfi ilə işarə etsək, onda fazalar qaydasını aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$f = n + 2 - r \tag{3}$$

Ayındır ki, f sıfırdan kiçik ola bilməz. Əgər fazaların sayı mümkün ola biləcək maksimal qiymət $n+2$ -yə bərabərdirsə, onda $f=0$ olar, yəni (2) tənliklərində bütün dəyişənlər müəyyən olunublar, onlardan heç birini tarazlığı pozmadan və fazalardan hər hansını yox etmədən dəyişmək olmaz.

Əgər $r=1$ (yəni bir fazadan ibarət sistem) olarsa, onda $f=2$ olar və sərbəst dəyişə bilən parametrlər temperatur və təzyiq olurlar. Əgər sistem ikifazalıdırsa ($r=2$), onda $f=1$ olar. Bu o deməkdir ki, P və T dəyişənlərdən yalnız biri ixtiyari (sərbəst) dəyişə bilər. Bu iki fazanın tarazlıq əyrisi üzərindəki nöqtələrə uyğun gəlir.

Doğrudan da, faza keçidi əyrisində temperatur təzyiqin və əksinə təzyiq temperaturun funksiyası olur. Məsələn, əgər söhbət qaz və maye arasındakı tarazlıqdan gedirsə, doymuş

buxarın təzyiqi temperaturun funksiyasıdır. $P_{\text{doy.}} = f_1(T)$, əgər sistemdə maye və bərk fazalar tarazlıqdadırsa ərimə temperaturu təzyiqin funksiyası olur $T_{\text{ər.}} = f_2(P)$.

Nəhayət, əgər $r = 3$ olarsa $f=0$ olar və bu, üçlük nöqtəsinə uyğun gəlir və bu nöqtədə hər iki parametr (P_0, T_0)

$$P_0 = f_1(T_0), \quad T_0 = f_2(P_0) \quad (4)$$

tənlikləri ilə təyin olunan müəyyən qiymətlər alırlar. Dörd fazanın ($r = 4$) tarazlıqda olması prinsipə mümkündür (məsələn, maye, qaz və iki bərk fazanın tarazlığı), lakin Gibbsin fazalar qaydası belə bir tarazlığı qadağan edir.

Mövzu № 2. Yüksək molekullu birləşmələrin hidrofobluğu

Makromolekulların fizioloji məhlullarının nisbi hidrofobluqlarının tədqiqi metodunun işlənilib hazırlanması

Göstəriləndiyi kimi (IV fəsil) maddənin su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemdəki

$$K = \frac{C_{\text{üzvi}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{V.1})$$

paylanma əmsalı maddənin su mühitindən üzvi birləşmə mühitinə keçid sərbəst enerjisini (ΔG) xarakterizə edir:

$$\Delta G_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{üzvi}} = RT \ln K \quad (\text{V.2})$$

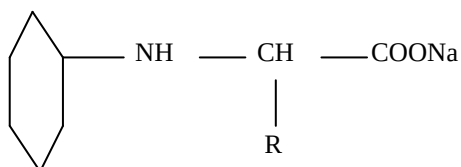
Burada $C_{\text{üzvi}}$ və $C_{\text{H}_2\text{O}}$ - maddənin uyğun olaraq ikifazalı sistemin üzvi və su fazasındakı konsentrasiyaları, K – tarazlıq paylanma əmsalı, R – universal qaz sabiti, T – mütləq temperaturdur. [31]-də göstərilmişdir ki, su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemin su fazasında olan duzların təbiəti maddələrin paylanma əmsalına (maddələr yükdaşımayan olduqda belə) təsir göstərir. Bu onu göstərir ki, iondaşımayan maddələrin molekullarının ikifazalı sistemin su fazasından üzvi birləşmə (H-oktanol) fazasına keçid sərbəst enerjisinin qiyməti su fazasında olan elektrolitlərin təbiətindən asılı olaraq dəyişir. Alınan nəticələri sözsüz ki, su fazasında olan duzların iondaşımayan paylanan maddələrlə qarşılıqlı təsiri ilə izah etmək olmaz. Üzvi fazanın xassəsinin su fazasında duzların olub-olmamasından asılı olmadığını qəbul etsək, onda paylanma əmsalının, eləcə də $\Delta G_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{üzvi}}$ kəmiyyətinin qiymətinin [31]-də müşahidə olunan dəyişmələrinin duzların təsiri ilə su fazasının strukturunun (termodinamik halının) dəyişməsi hesabına baş verdiyini söyləmək olar.

Əvvəlki fəsildə eyni zamanda göstərilmişdir ki, duzların suyun xassələrinə təsiri müəyyən dərəcədə bəzi polimerlərin suyun strukturunun təsiri ilə analojidir. Buna görə hesab etmək olar ki, ikifazalı su-üzvi birləşmə sisteminin su fazasında olan polimerlərin təsiri ilə paylanan maddənin paylanma əmsalının dəyişməsinə təhlil etməklə bu polimerin suyun strukturuna təsirini tədqiq etmək olar. Bu fərziyyə eyni zamanda ikifazlı su-polimer sistemlərinin tədqiqinə həsr olunmuş işlərin [112-114] nəticələrinə əsaslanır. [112-114]-də alınmış nəticələrə görə ikifazalı su-polimer sisteminin fazalarının xassələrinin fərqlənməsi bu fazalarda olan müxtəlif polimerlərin suyun strukturuna müxtəlif cür təsir etməsi ilə əlaqədardır. Bu fərziyyənin düzgünlüyü haqqındakı təsəvvürləri Uberreyterin [38] müxtəlif polimerlərin suyun struktur temperaturuna təsirinin tədqiqi zamanı aldığı nəticələr daha da möhkəmlədir. Bundan sonra işlədəcəyimiz «su və sulu məhlulların nisbi hidrofobluğu» termini nisbətən yeni olduğundan onun üzərində ətraflı dayanaq.

Ümumiyyətlə, «nisbi hidrofobluq» termini elmi ədəbiyyatda kimyəvi maddələri xarakterizə etmək üçün geniş istifadə olunur və bu və ya digər maddənin, xüsusi halda həlledicinin suya hərisliyini xarakterizə edir. Lakin eyni zamanda məlumdur ki, maddənin nisbi hidrofobluğu (onun suya olan hərisliyi) su mühitinin kimyəvi tərkibindən asılıdır. Beləliklə, su mühitinin (məhlulunun) maddəyə və ya hər hansı atomlar qrupuna olan və bu su mühitinin kimyəvi tərkibindən asılı olan hərisliyinə baxmaq olar. Bu elə yeni daxil edilən su məhlulunun nisbi hidrofobluğu termininin fiziki mənasını əks etdirir.

Su mühitinin nisbi hidrofobluğunu xarakterizə etmək üçün Zaslavskiy və Məsimov [141] su mühitinin hidrofob metilen qrupuna hərisliyini qəbul etməyi təklif etmişlər.

Əvvəllər göstərilmişdir ki, su-üzvi birləşmə və su-polimer ikifazalı sistemlərin fazalarının nisbi hidrofob-luqlarının fərqi qiymətləndirmək üçün metilen qrupunun sistemin fazalararası hipotetik keçid sərbəst enerjisindən istifadə etmək daha əlverişlidir. Bu kəmiyyəti təyin etmək üçün eyni homoloji sıraya aid olan və bir-birindən metilen qruplarının sayı ilə fərqlənən maddələrin ikifazalı sistemdə paylanma əmsallarının metilin qruplarının sayından asılılığını tədqiq etmək təklif olunmuşdur [141]. Bu məqsədlə alifatik yan zəncirə malik α -amin turşularının Na duzlarının homoloji sırası istifadə olunmuşdur [141]. Ümumi kimyəvi düsturu



olan etalon (marker) maddələrin adları, kimyəvi tərkibi və yan zəncirdəki metilen qruplarının sayı cədvəl V.I-də verilmişdir. Bu birləşmələrin ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemində paylanma əmsalı (K) əvvəlki fəsildə göstərildiyi kimi

$$\ln K = C + E \cdot n \quad (V.3)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada n – paylanan molekulun alifatik zəncirindəki metilen qruplarının effektiv sayı (izahı aşağıda), C və E fiziki mənalı əvvəlki paragraflarda izah olunan sabitlərdir. E parametri paylanan maddənin paylanma əmsalının loqarifminə bir metilen qrupunun verdiyi payın orta qiymətidir. Bu parametrin metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisi ilə əlaqəsini müəyyən edək.

Cədvəl V.1.

Nö	Marker maddənin adı	Kimyəvi tərkib	Yan zən-cir, yəni CH_2 qrup-larının sayı	Metile n qrupla rı-nın effek-tiv sayı
1	DNF qlisin	- CH-COOH	0	0,36
2	DNF alanin	- CH-CH_3 COOH	1	0,94
3	DNF-norvalin	CH-CH_2 - CH_2 - - CH_3 - COOH	3	2,57
4	DNF-norleysin	CH-CH_2 - CH_2 - - CH_2 - COOH	4	3,73
5	DNF-aminoktan turşusu	CH-CH_2 - CH_2 - - CH_2 - CH_2 -	6	5,98

		CH ₃ - -COOH		
--	--	----------------------------	--	--

(V.1)-dən K-nın və $\ln K$ -nın qiymətlərini

$$K = \frac{C_{okt}}{C_{H_2O}} = e^{-\frac{\Delta G_{H_2O \rightarrow okt}}{RT}} \quad (V.4)$$

və

$$\ln K = -\frac{\Delta G_{H_2O \rightarrow okt.}}{RT} \quad (V.5)$$

kimi yazıb, (V.3)-ü RT -yə vursaq

$$RT \ln K = RT \cdot C + RT \cdot E \cdot n \quad (V.6)$$

alarıq. (V.5)-dən

$$-RT \ln K = \Delta G_{H_2O \rightarrow okt} \quad (V.7)$$

olduğunu nəzərə alsaq (V.6)-dan

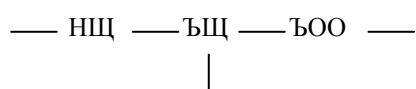
$$\Delta G_{H_2O \rightarrow okt.} = -RTE \cdot n - RTC \quad (V.8)$$

alarıq. Gördüyümüz kimi (V.8)-də $\Delta G_{H_2O \rightarrow okt.}$ maddənin molekulunun sudan oktanola bütövlükdə keçid sərbəst enerjisi,

$$\Delta G_{H_2O \rightarrow okt.}^{CH_2} = -RT \cdot E \quad (V.9)$$

isə bir metilen qrupunun su fazasından üzvi sistemə keçid sərbəst enerjisidir.

(V.3)-dəki C parametri paylanan maddənin molekulunun ion-polyar fraqmentinin paylanma əmsalının loqarifminə verdiyi paydır, başqa sözlə C parametri yuxarıda qeyd olunan markerlər üçün DNF-qlisinin



ion-polyar qrupunun su fazasından üzvi fazaya keçid Gibbs enerjisi ilə

$$\Delta G_{H_2O}^{\text{ion-polyar}} = -RT \cdot C \quad (V.10)$$

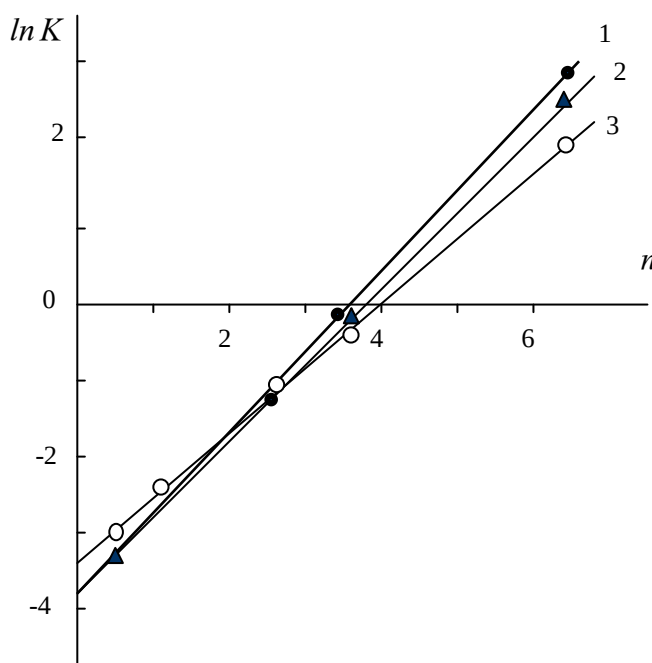
kimi əlaqədardır. DNF-amin turşusunun baxılan fraqmenti özündə bir tərəfdən yüklü karboksil qrupunu, digər tərəfdən hidrofob dinitrofenil qrupunu saxladığı üçün C parametri ion hidratlaşmasını | 113, 114 | -də olduğu kimi xarakterizə etmək üçün istifadə oluna bilməz.

Nisbi hidrofobluqlarının cəmi verilmiş amin turşusunun alifatik yan zəncirinin nisbi hidrofobluğuna ekvivalent olan metilen qruplarının sayına alifatik yan zəncirin metilen qruplarının ekvivalent (sayı) deyilir | 112 | . Bu say mühitin vəziyyətindən asılı olmayıb DNF-qlisin üçün 0,36; DNF-alanin üçün 0,94; DNF-norvalin üçün 2,57; DNF-norlesin üçün 3,73; DNF – 2 – amin – H – oktanol üçün DNF – aminoktan turşusu 6,41 qiymətlərini alır.

Sulu məhlulların nisbi hidrofobluqlarını kəmiyyətcə tədqiq etmək üçün işlənilib hazırlanmış metodun ilk mərhələsində (V.3) tənliyinin ödənilməsi və ya ödənilməməsi yoxlanılmışdır. Bunun üçün iki su-üzvi birləşmə sistemlərində paylanma əmsalının markerların metilen qruplarının ekvivalent sayından asılılığı öyrənilmişdir. Bu məqsədlə su fazasında polimer olmayan H – oktanol – su ikifazalı sistemi və su fazasında tədqiq olunan polimer olan ikifazalı sistem istifadə olunmuşdur və bu sistemlər üçün (V.3) tənliyindəki E və C əmsalları müqayisə olunmuşdur.

Elmi ədəbiyyatın əvvəlki paraqraflardakı müzakirəsində göstərilmişdir ki, sulu məhlullarda polimerlərin suyun termodinamik halına və strukturuna təsiri məhlulda olan duzların təbiətindən və konsentrasiyasından asılıdır. Ona görə də işlənən metodda su fazası kimi təmiz su deyil, fizioloji məhlul (0,01 M fosfat buferində 0,15M NaCl, pH 7,4) istifadə olunmuşdur.

İkifazalı su-üzvi birləşmə sistemində üzvi faza kimi H-oktanol götürülmüşdür. Bu seçim, yəni H-oktanol-su və ya H-oktanol – bufer məhlulu sistemlərinin seçilməsi hər iki sistemin farmakoloji aktiv maddələrin nisbi hidrofobluqlarının qiymətləndirilməsində və bioloji aktivlik - kimyəvi maddələrin nisbi hidrofobluğu asılılığının tədqiqində geniş istifadə olunması ilə əlaqədardır. Alifatik yan zəncirə malik olan dinitrofenilləşdirilmiş α -amin turşularının törəmələrinin ikifazalı H-oktanol – 0,15 M NaCl 0,01 M fosfat buferi (pH 7,4) sistemində paylanma əmsalının alifatik zəncirin uzunluğundan (n) asılılığı, V.1 şəklində göstərilmişdir.



Şəkildən görüldüyü kimi bu asılılıq xəttidir və (V.3) tənliyini ödəyir. Verilmiş halda $E=1,042\pm0,025$ qiymətini alır və bu qiymət metilen qrupunun sistemin su fazasından oktanol fazasına hipotetik keçid sərbəst enerjisinin (V.9)-dan hesablanmış

Şəkil V.1. Bir sıra ikifazlı sistemlərdə DNF-amin turşularının paylanma əmsalının molekulun yan alifatik zəncirindəki CH_2 qruplarının sayının ekvivalent qiymətlərindən asılılığı: 1 – H-oktanol - 0,15 NaCl 0,01 M fosfat buferində (pH=7,4); 2 – H-oktanol – həmin su mühitində 20% fikol – 400,3 – H-oktanol – həmin su mühitində PEQ – 1500.

$$\Delta G_{H_2O \rightarrow okt.}^{CH_2} = -618 \pm 2 \frac{\text{kal}}{\text{mol } CH_2}$$

qiymətinə uyğun gəlir. Qeyd etmək lazımdır ki,

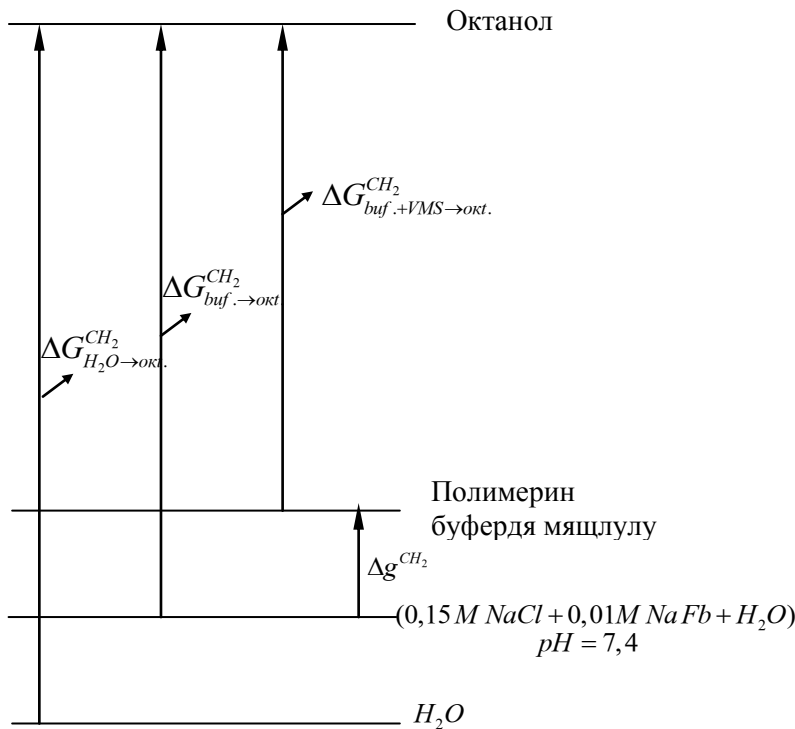
analoji kəmiyyət H-oktanol-su ikifazlı sistemdə -727 ± 17 kal/mol CH_2 qiymətini alır [125-126]. Beləliklə, su fazasında duzların olması (0,15 NaCl+0,01 M fosfat buferi pH 7,4) su fazasının hidrofobluğunu 109,0 kal/mol CH_2 qədər artırır. Bu Vanqın (31) aldığı nəticələrlə üst-üstə düşür.

V.1 şəklində eyni zamanda H-oktanol-eyni duz tərkibli su səhlulunda 20% fikol-400 və 33,15% polietilen-1500 həll olmuş ikifazlı sistemdə marker maddələrin paylanması göstərilmişdir. V.1 şəklindən 2,3 düz xətləri görüldüyü kimi bu asılılıqlar da xətti olub (V.3) tənliyini ödəyirlər. Hər üç halda V.3 tənliyindəki E və C parametrləri bir-birindən fərqlənirlər. Beləliklə, ikifazlı sistemlərin su fazasında (duzun suda məhlulunda) polimerlərin (fikol-400 və PEQ-1500) həll olması nəticəsində su fazasının nisbi hidrofobluğunu (H-oktanol fazasına nisbətən) dəyişdirir. Bu polimerin təbiətindən və konsentrasiyasından asılı olan E parametrlərinin dəyişməsində özünü biruzə verir. Bu o deməkdir ki, metilen qrupunun H-oktanol-bufer sistemində fazalararası keçid sərbəst enerjisi H-oktanol-polimerin buferdə məhlulu sistemində fazalararası keçid sərbəst enerjisindən fərqlənir. Sərbəst enerjilərin

additivlik prinsipinə görə metilen qrupunun H-oktanol-duzlu su məhlulu ikifazalı sistemində fazalararası keçid sərbəst enerjisi ilə ($\Delta G_{\text{buf.} \rightarrow \text{okt.}}^{CH_2}$) H-oktanol-polimer+bufer sistemində fazalararası keçid enerjisi ($\Delta G_{\text{buf.} + \text{VMS} \rightarrow \text{okt.}}^{CH_2}$) arasındakı fərqi Δg^{CH_2} - yəni metilen qrupunun bufer (su) fazasından bufer+VMS fazasına hipotetik keçid sərbəst enerjisini

$$\Delta g^{CH_2} = \Delta G_{\text{buf.} \rightarrow \text{okt.}}^{CH_2} - \Delta G_{\text{buf.} + \text{VMS} \rightarrow \text{okt.}}^{CH_2} \quad (\text{V.11})$$

tənliyi ilə ifadə etmək olar [142]. Deyilənlər sxematik olaraq V.2 şəklində göstərilmişdir.



Шякил В.2.

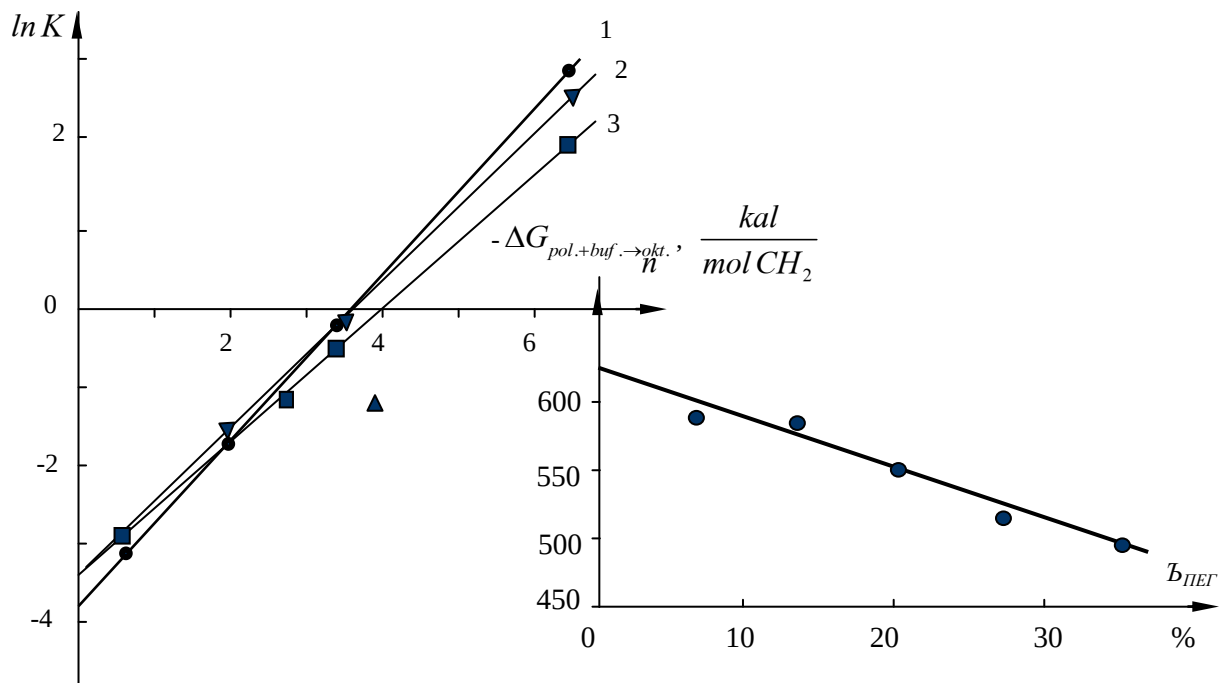
Qeyd etmək lazımdır ki, (V.11) tənliyi ikifazalı sistemin su fazasına polimer daxil etdikdə oktanol fazasında heç bir dəyişiklik baş vermədikdə ödənilir. Bu şərtin ödənilməsini yoxlamaq üçün H-oktanol fazasının xassəsi həmişə təhlil edilmişdir. Xüsusi halda bu fazada tədqiq olunan polimerin olmamasına və suyun miqdarının sabitliyinə nəzarət edilmişdir.

Bunun üçün H-oktanol fazasının sındırma əmsalı mütamadi olaraq ölçülmüşdür.

Δg^{CH_2} - kəmiyyəti su mühitinə polimer daxil edildikdə bu mühitdə molekullararası qarşılıqlı təsirlərin intensivliyinin dəyişməsinə və ya suyun termodinamik halının (strukturunun) dəyişməsinə göstərir. Ona görə hesab etmək olar ki, bu kəmiyyətin (Δg^{CH_2}) qiyməti su mühitində həll olan polimerin təbiətindən, onun molekul çəkisindən və məhluldakı konsentrasiyasından asılıdır.

V.3 şəklində marker (etalon) maddələrin homoloji sırasının H-oktanol-polietilenqlikolun buferdə məhlulu ikifazalı sistemində paylanma əmsalının metilen qruplarının ekvivalent sayından (n) asılılığı göstərilmişdir. Xətlərin hər

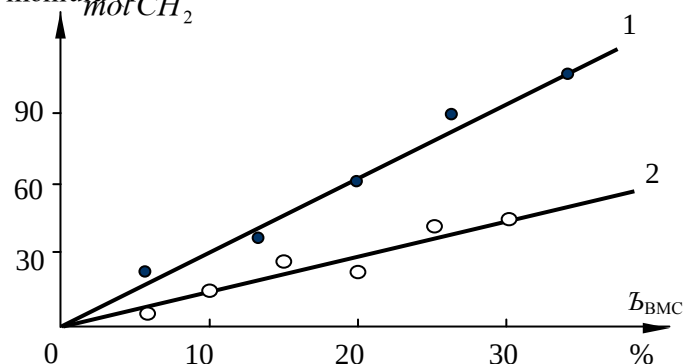
biri polimerin su fazasındaki müxtəlif konsentrasiyalarına aiddir. Alınan nəticələr göstərir ki, E parametri (metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisi) polimerin su fazasındaki konsentrasiyasından asılı olaraq monoton dəyişir. $\Delta G_{\text{buf.}+\text{VMS} \rightarrow \text{okt.}}^{\text{CH}_2}$ kəmiyyətinin qiymətinin polimerin konsent-rasiyasından asılılığı V.4 şəklində göstərilmişdir. V.5(1) şəklində isə metilen qrupunun buferdən polimerin (PEQ-1500) bu buferdəki məhluluna hipotetik keçir sərbəst enerjisinin polimerin konsentrasiyadan asılılığı göstərilmişdir (hesablamalar V.11 tənliyi vasitəsilə aparılmışdır). Həmin şəkildə V.5(2) analogi asılılıq su mühitinə fikol-400daxil edildiyi hal üçün göstərilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, alınan nəticələr su mühitinin duz tərkibindən asılı deyildir.



Şəkil V.4 $\Delta G_{\text{pol.}+\text{buf.} \rightarrow \text{okt.}}$ parametrinin polietilenqlikolun

(1500) su fazasındaki konsentrasiyasından asılılığı
Şəkil V.3. Bir sıra ikifazlı sistemlərdə DNF-anın
turşularının paylanma əmsalının molekulun CH_2
qruplarının sayının ekvivalent qiymətlərindən asılılığı: $\frac{\text{kcal}}{\text{mol CH}_2}$
– H-oktanol – polietilenqlikol (1500) buferdə məhlulu (1-
6,63%; 2-19,89%; 3 – 33,15%).

V.5 şəklində təqdim olunan nəticələr göstərir ki, həm fikol-400, həm də PEQ-1500 polimerlərinin konsentrasiyası



Şəkil V.5 Δg^{CH_2} parametrinin polimerlərin (1-PEQ-1500, 2-fikol-400) su fazasındaki konsentrasiyasından asılılığı

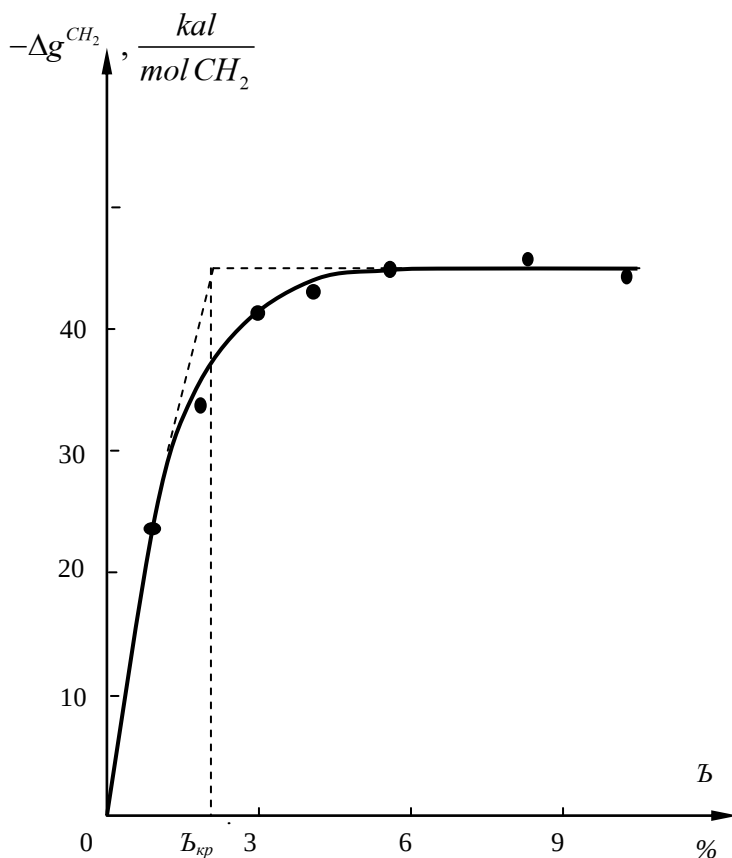
artdıqca duz-su məhlulunun nisbi hidrofobluğu artır. Alınan nəticələr ümumi

$$\Delta g^{CH_2} = \beta \cdot C_M \quad (V.12)$$

tənliyi ilə təsvir olunurlar. Burada C_M polimerin su fazasındakı konsentrasiyası, β - tədqiq olunan polimerin su mühitinin nisbi hidrofobluğuna təsirinin molyar effektivliyini xarakterizə edən əmsaldır.

Lakin istənilən maddənin duz-su sistemindəki məhlulunun nisbi hidrofobluğunun maddənin konsentrasiyasından asılı olaraq sonsuz artmasını təsəvvür etmək çətindir. Deyilənləri yoxlamaq üçün poliakrilamidin suyun nisbi hidrofobluğuna təsiri tədqiq edilmişdir [143]. Verilmiş sistemdə Δg^{CH_2} kəmiyyətinin poliakrilamidin ($M_w = 3,84 \cdot 10^5$) konsentrasiyasından asılılığı V.6 şəklində göstərilmişdir. Doğrudan da, şəkildən göründüyü kimi poliakrilamidin buferdə məhlulunun nisbi hidrofobluğu onun konsentrasiyasından asılı olaraq artır və konsentrasiyanın müəyyən qiymətindən sonra sabit qalır. Konsentrasiyanın kritik qiyməti Δg^{CH_2} -nin konsentrasiyadan təcrübi asılılığından şəkildən göründüyü kimi punktir xətlər vasitəsilə təyin olunur. Hesab etmək olar ki, konsentrasiyanın kritik qiymətində (C_{kr}) polimerin sulu məhlulunda suyun strukturundan fərqli

kvazidayaınlı struktur formalaşır və bu struktur konsentrasiyanın sonrakı artmasından asılı olmur. Bu struktur məhlulun nisbi hidrofobluğunun $\delta(\Delta g^{CH_2})$ limit qiymətinə uyğun gəlir.



Şəkil V.6. Poliakrilamidin ($M_0 = 3,84 \cdot 10^5$) buferdə məhlulu üçün Δg^{CH_2} parametrinin polimerin konsentrasiyasından asılılığı

Mövzu № 4. Hidrofobluq, hidrofob qarşılıqlı təsir .

Hidrofob effektinin təzahürünə xarakterik misal olaraq səthi aktiv maddələrin (SAM) sulu məhlullarında baş verən mitseləmələgəlmə prosesini göstərmək olar [129, 130]. Bu prosesin ən vacib xarakteristikalarından biri mitseləmələgəlmənin kritik konsentrasiyasıdır (MKK). MKK elə konsentrasiyadır ki, bu konsentrasiyada səthi aktiv maddələrin (SAM) molekulları və ya onların aqreqatları (mitsellər) əmələ gətirərək məhlulun həcmindən ayrılaraq ayrıca faza əmələ gətirirlər [129, 130]. Mitseləmələgəlmə prosesi və MKK-nın qiyməti səthi aktiv maddələrin molekullarının həndəsi ölçü və formalarından, kimyəvi təbiətindən, həlledicinin təbiətindən və onun daxilində olan birləşmələrin (duzların, qeyri-elektrolitlərin, polimerlərin, üzvi həlledicilərin və s.) konsentrasiyasından aslıdır.

İondaşıyıcı səthi aktiv maddələrin sulu məhlullarında MKK-ya duzların təsirini məhlulda olan əks ionların səthi aktiv maddələrin ionlarına göstərdiyi ekranlaşdırıcı effekti ilə izah etmişlər [129, 130]. Bu effekt nəticəsində (SAM)-lərin eyni adlı yüklərə malik hidrofilyar qruplarının mitsell-sulu məhlul sisteminin sərhəddinə toplanmasına mane olan elektrostatik dəf etmə qüvvələri zəifləyir. Üzvi həlledicilərin əlavə olunmasının səthi aktiv maddələrin sulu məhlullarda mitsel əmələ gətirməsi prosesinə təsiri daha mürəkkəb xarakter daşıyır [43]. Asetonun və H-propanolun su-üzvi birləşmə məhlulunda alkilammoniy - xloridlərin MKK-na təsirin tədqiqi göstərmişdir ki, bu kəmiyyət deterqentin sulu məhlulundakı həlledicinin fiksə olunmuş konsentrasiyasında maksimumdan keçir [131]. Müşahidə olunan bu effektin Miyaqışı [151] asetonun və H-propanolun təsiri ilə su məhlulunun nisbi hidrofobluğunun dəyişməsi ilə, başqa sözlə, suyun strukturunun və hidrofob qarşılıqlı təsirlərin intensivliyinin dəyişməsi ilə izah edir. Bu dəyişmə isə öz növbəsində deterqentin su mühitinə olan hərisliyinə təsir edir. Şik və başqaları [132] iondaşımayan səthi aktiv maddələrin su-duz məhlullarında mitseləmələgəlmənin kritik konsentrasiyasının qiymətinin duzun təbiətindən və konsentrasiyasından asılılığını duzların suyun strukturuna analoji təsiri ilə izah etmişlər. Suyun strukturunu çox güclü dəyişdirən karbamidin əlavə olunması iondaşıyan və iondaşımayan səthi aktiv maddələrin su məhlullarında MƏG prosesinə köklü təsir göstərir [130,132].

Məlumdur ki, [133,134] natriumalkilsulfatın və setiltrimetilammonium bromidin MKK-nın qiymətləri polietilenqlikol və polivinilsəpə kimə polimerlərin təsiri ilə nəzərə cəpacaq dərəcədə dəyişirlər. [134] -ə görə metilen qrupunun sudan polietilenoksidin sulu məhluluna hipotetik keçid sərbəst enerjisi analoji xarakteristikasının sudan mitselin nüvəsinə keçid qiymətindən

bir qədər çox olur. Səthi aktiv maddələrin sulu məhlullarında MKK-nın qiymətinin yüksəkmolekullu birləşmələrinin təsiri ilə sürüşməsi «mitseləoxşar» polimer – SAM komplekslərinin əmələ gəlməsi ilə izah olunur [134].

Səthi aktiv maddələrin polimerlərlə qarşılıqlı təsirlərin müxtəlif metodlarla tədqiq etdikdə (tarazlıq analiz metodu [134], səthi gərilmə əmsalının ölçülməsi metodu [133]) alınan nəticələri izah etmək üçün polimerləri su məhluluna daxil etdikdə suyun strukturunun və ya suda molekullararası qarşılıqlı təsirlərin dəyişdiyini qəbul etmişlər [133, 134]. Məsələn, polivinil spirti olan SAM-nun sulu məhlulunda səthi aktivliyin azalmasının səbəbi onun konsentrasiyasının polimerlərlə əmələ gətirdiyi komplekslərin hesabına azalması deyil, su mühitinə olan hərisliyin artması ilə əlaqədardır.

Aromatik karbohidrogenlərin, polivinilpirrolidonun, donuz albuminin və digər maddələrin suda məhlullarında həllolma qabiliyyətlərinin tədqiqi yuxarıda irəli sürülən hipotezin düzgünlüyünü təsdiq edir. Məsələn, perilenin albuminin sulu məhlulunda həllolma qabiliyyəti 43 mm/M_{zülal}, tetrametil turşusunun sulu məhlulunda 0,55 mm/M_{turşu} və polivinilpirrolidonun sulu məhlullarında 0,32 mm/M polimer qiymətlərini alır.

Fermentativ reaksiyalar mühitinə suda həll olan polimerləri daxil etdikdə fermentlərin, substratların və inhibitorların kimyəvi aktivliyi artır [136]. Fermentativ reaksiyaların komponentlərinin xarakteristikalarının dəyişməsinə bir çox səbəblərlə izah etməyə cəhd olunsada polimerlərin suya təsir edərək, onun strukturunu dəyişdirməsinin bu proseslərdə rolu daha inandırıcıdır [137].

Məlumdur ki, müxtəlif suda həll olan polimerlər su məhlullarından zülalları çökdürmə qabiliyyətinə malikdirlər [137].

Polietilenqlikol, polivinil spirti, dekstran və polivinilpirrolidon bu növ polimerlərdəndirlər.

I fəsildə duzların biopolimerlərin suda həllolma qabiliyyətinə təsiri mexanizmi haqqında Melandar-Xorvat [33] hipotezinə toxunmuşduq. Melander-Xorvat modeli

$$\ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right) = \beta + \Lambda \cdot m - \sigma \Omega \cdot m \quad (\text{IV.13})$$

tənliyi ilə təsvir oluna bilər. Burada ω və ω_0 zülalın uyğun olaraq duzun sulu məhlulunda və təmiz suda həllolma qabiliyyətləri, m – duzun konsentrasiyası,

σ - səthi gərilmənin molyar inkrementi, β, Λ və Ω fiziki mənalara əvvəlki paragraflarda göstərilmiş sabitlərdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, (IV.13) tənliyinin forması polietilenqlikolun zülalların həll olmasına olan təsirini təsvir edən

$$\log S = K - \alpha[\text{PEQ}] \quad (\text{IV.14})$$

tənliyi ilə praktiki olaraq üst-üstə düşür. Burada S – zülalın polietilenqlikolun sulu məhlulunda həllolma qabiliyyəti $[\text{PEQ}]$ - polietilenqlikolun konsentrasiyası, K və α - zülalın təmiz suda həllolma qabiliyyəti və polimerin zülalın həllolma qabiliyyətinin təsirini xarakterizə edən parametrdir. [137]-də polietilenqlikolun zülalın həllolma qabiliyyətinə təsirini xarakterizə edən aşağıdakı tənlik alınmışdır:

$$\log S = \log \alpha_0 - A_{12}[\text{PEQ}] \quad (\text{IV.15})$$

Burada α_0 - zülalın doymuş su məhlulundakı aktivliyidir, A_{12} – məhlulda zülalın aktivlik əmsalının polimerin konsentrasiyasından asılılığının aşağıdakı tənliklə ifadə olunan xarakteristikasıdır:

$$\log \gamma_p \approx A_{12}[\text{PEQ}] \quad (\text{IV.16})$$

γ_p - zülalın polimer məhlulundakı aktivlik əmsalıdır. (IV.13), (IV.14), (IV.15) tənliklərinin hər biri müxtəlif əlavələr olduqda zülalın suda həllolma qabiliyyətini xarakterizə edir. Bunlardan (IV.13) tənliyi sistemə duz əlavə olunan, (IV.14) və (IV.15) tənlikləri isə sistemə iondaşmayan polimer əlavə olunan hala uyğundurlar. Bu tənliklərin oxşarlığının təsadüfi olmadığını təsəvvür etsək, duzların və polimerlərin zülalların suda həllolma qabiliyyətinə təsirinin eyni və ya qismən eyni bir mexanizmlə həyata keçdiyini qəbul etmək olar.

Zülalların suda həllolma qabiliyyətinə duzların təsirinin mexanizmi polimerlərin analogi təsirindən daha geniş tədqiq olunduğundan Melander və Xorvat [33] modelinə bir daha nəzər salaq. Bu modelinə bir daha nəzər salaq. Bu modelə görə duzların çökdürücü təsiri onların çökdürmə əmsalları ilə xarakterizə olunurlar. (IV.13) tənliyindəki Ω sabiti zülal makromolekulunun səthinin qeyri-polyar hissəsinin sahəsini, həlledicinin molyar həcmi, yəni duzların təsiri ilə həllolma qabiliyyəti dəyişən biopolimerin spesifik xassələrini xarakterizə edir. σ - parametri duzun su məhlulunun səthi gərilməsinə təsirini xarakterizə edir. Məlumdur ki, [138] polimerlər su məhlullarının səthi

gərilməsinə təsir göstərir. Digər tərəfdən | 139 | -da müəyyən olunmuşdur ki, ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemlərində fazalararası səthi gərilmə əmsalının qiyməti bu sistemi əmələ gətirən üzvi həlledicilərin nisbi hidrofobluqlarından, başqa sözlə metilen qrupunun su fazasından qeyri-su fazasına keçid sərbəst enerjisindən asılıdır. Bütün bunlar polimerlərin zülalların suda həll olmasına təsirinin heç olmazsa, qismən onların su məhlulunun nisbi hidrofobluğunu dəyişdirməsi ilə əlaqədar olduğunu deməyə imkan verir. Beləliklə, sistemə daxil edilən polimer onun nisbi hidrofobluğunu, yəni su mühitinin strukturunu dəyişdirir, bu isə öz növbəsində zülalların həmin dəyişmiş mühitdə həllolma qabiliyyətinə öz təsirini göstərir. Belə ki, İverus və Luranq | 140 | göstərmişlər ki, fibrinogen eyni bir məhlulda 3%-li polietilenqlinolun ($M_w=6000$) və 6%-li dekstranın ($M_w=71000$) təsiri ilə çökmür. β -lipoproteinin çökməsi üçün məhlulda 4% polietilenqlikol, 12% dekstranın olması kifayətdir. α -makroqlobulin məhlulda 8% PEQ olduqda çökdüyü halda 20%-ə qədər dekstran onun sulu məhlulda çökməsi üçün kifayət etmir.

Polimerlərin suyun strukturunu dəyişdirmə qabiliyyəti çoxlu sayda müxtəlif metodlarla müxtəlif müəlliflər tərəfindən təsdiq olunmuşdur. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif müəlliflərin müxtəlif fiziki və fiziki-kimyəvi metodlarla aldığı nəticələr bir çox hallarda bir-birindən fərqlənirlər.

Beləliklə, kiçikmolekullu və yüksəkmolekullu birləşmələrin su ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində suyun termodinamik halının və ya strukturunun dəyişməsinə aid elmi ədəbiyyatda külli miqdarda elmi tədqiqat işlərinin nəticələrinin təhlili aşağıdakı nəticələrə gətirib çıxarır.

Hidrofob effekt (hidrofob qarşılıqlı təsirlər) suyun strukturunun və molekullararası hidrogen rabitələrinin spesifik xüsusiyyətləri nəticəsində meydana çıxır | 1,5,10,20,21 |. Ona görə svuyun strukturunun dəyişməsi əksər hallarda suda hidrofob effektinin təzahürünün intensivliyinin dəyişməsinə səbəb olur. Tədqiqat metodlarından və obyektlərindən asılı olaraq hidrofob effektinin intensivliyinin dəyişməsi özünü maddələrin modifikasiya olunmuş su mühitində həll olma qabiliyyətinin dəyişməsində, makromolekulların konfigurasiya və konformasiyalarının dəyişməsində, maddələrin su mühitinə olan hərisliyinin dəyişməsində və s. biruzə verir. Bütün bu dəyişmələr bioloji sistemlərin komponentlərinin funksional halının dəyişməsi ilə müşayiyyət olunur. Beləliklə, su mühitinin strukturunu dəyişdirə bilən hər bir maddəyə bioloji funksiyaların nizamlayıcısı (requlyatoru) kimi baxmaq olar.

Hal-hazırda suyun birqiymətli fiziki modeli olmadığından suyu tədqiq etmək üçün tətbiq olunan fiziki və fiziki-kimyəvi metodlar sulu məhlulların və təmiz suyun xarakteristikalarının müqayisəli təhlilinə əsaslanırlar. Məlumdur ki, suyun bioloji sistemlərdəki xarakteristikaları təmiz suyun

xarakteristikalarından fərqlənirlər [1, 3]. Bu fərq bioloji sistemin təbiətindən, fizioloji halından və kimyəvi tərkibindən (xüsusilə makromolekulyar tərkibindən) asılıdır [3]. Ona görə bioloji sistemlərdə suyun ən adekvat modeli kimi suyun geniş müxtəlif termodinamik hallara (strukturlara) malik olduğunu hesab edən kontinual modelini qəbul etmək olar.

Elmi ədəbiyyatda suyun çoxkomponentli sistemlərdə (bioloji sistemlər belə sistemlərdən hesab edilə bilər) termodinamik halının tədqiq etmək üçün tətbiq olunan bir çox müxtəlif metodlar mövcuddur. Bu metodlardan biri su-üzvi birləşmə ikifazlı sistemlərdə metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisinin təhlili metodudur. Bu metod, kimyəvi maddələrin nisbi hidrofobluqlarını təyin etmək üçün geniş tətbiq olunduğunu nəzərə alsaq perspektivli hesab oluna bilər. Məlumdur ki, kimyəvi maddələrin su mühitinə olan hərisliyini xarakterizə edən nisbi hidrofobluqları onların bioloji aktivliyini müəyyən edən ən vacib parametrlərdən biridir. Bu təcrübi faktı izah etmək üçün elmi ədəbiyyatda belə bir təsəvvür qəbul olunmuşdur ki, canlı sistemə çoxkomponentli çoxfazlı sistem kimi baxmaq olar və bu sistemlərdə maddələrin paylanması onların fazalara olan hərisliyi ilə əlaqədardır. Məhz bu təsəvvürlər, bu maddələrin canlı orqanizmlərin toxumaları və orqanlarında paylanmalarının onların nisbi hidrofobluqları ilə müəyyən olunması haqqındakı nəzəriyyənin əsasını təşkil edir [74,75].

Kimyəvi maddələrin nisbi hidrofobluğu bu maddələrin molekullarının təbiəti, quruluşu və konformasiyası ilə yanaşı onları əhatə edən su mühitinin tərkibindən də asılıdır. Su mühitinin tərkibinin təbii və sintetik birləşmələrin nisbi hidrofobluğuna təsiri müxtəlif bioloji proseslərin requlyasiyasında vacib rol oynayır [45, 46, 53]. Su mühitinin kimyəvi tərkibinin maddələrin nisbi hidrofobluqlarına təsiri sistemin komponentlərinin məhluldakı suyun strukturunu modifikasiya etmələri ilə əlaqədardır. Bu təsəvvürlər çox sayda təcrübi elmi-tədqiqat işlərinin nəticələri ilə təsdiq olunur. Hesab etmək olar ki, su-üzvi həlledici və polimerin sulu məhlulu – üzvi həlledici ikifazlı sistemlərdə metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisinin qiymətlərinin təhlili polimer birləşmələrinin məhlullarda suyun termodinamik halın tədqiq etmək üçün çox perspektivlidir.

Digər tərəfdən aydındır ki, kimyəvi birləşmələrin sulu məhlullarında suyun strukturunun dəyişməsi məhlulun komponentlərinin su mühiti ilə qarşılıqlı təsirin nəticəsində baş verir. Məlumdur ki, maddə ilə su mühitinin qarşılıqlı təsir sərbəst enerjisi həmin maddənin nisbi hidrofobluğu ilə müəyyən olunur. Ona görə maddələrin nisbi hidrofobluqlarını kəmiyyətə qiymətləndirmək üçün su-polimer ikifazlı sistemdə paylanma metodundan istifadə etmək daha əlverişlidir. Su-polimer ikifazlı sistemindən üstünlüyü ondan ibarətdir ki, əvvəla bu sistemlər canlı orqanizmdə mövcud şəraiti

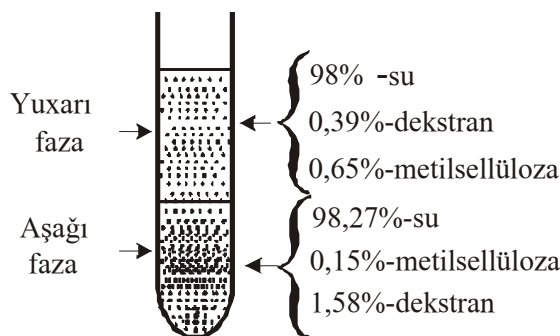
modelləşdirir (məsələn, qan - toxuma mayesi, hüceyrədaxili və hüceyrəxarici su mühitləri və s.), digər tərəfdən bioloji molekulları denaturasiyaya məruz qoyan üzvi birləşmədən istifadə etmək lüzumu qalmır.

Mövzu № 5. İkifazalı polimer-polimer-su sistemləri.

Müxtəlif bioloji strukturların və hissəciklərin təmizlənməsi və bir-birindən ayrılması (bircinsli hissəciklərin müxtəlif fraksiyalara ayrılması) biokimya, biofizika və s. üzrə tədqiqatlarda həlledici rol oynayır. Məsələn, hüceyrənin daxilindəki hissəciklər çox mürəkkəbdirlər və onları bir-birindən ayırmaq öyrənmək vacibdir. Onlar bir-birindən ölçülərinə, formasına və kimyəvi tərkibinə görə fərqlənilirlər. Bu hissəciklər çox mobildirlər. Ona görə aqreqasiya və dissosiasiya edə bilirlər. Alınan qarışıqda bir çox komponentlər olduğu üçün onların bir-birindən yalnız bir metodla ayırmaq mümkün deyil. Mövcud metodlarla hissəciklərin ayrılması onların xassələrinin müxtəlifliyinə (səthi xassələrinin, ölçülərinin, sıxlıqlarının, yüklərinin və s.) əsaslanır.

Bu metodlardan biri hissəciklərin iki fazalı maye-maye sistemlərində qeyri-bərabər paylanması metodudur. İki fazlı maye sistemlər xassələri ilə bir-birindən fərqlənən iki polimeri eyni bir həlledicidə həll etdikdə alınır. Bioloji sistemlərin ayrılmasında istifadə olunan ikifazalı sistemləri almaq üçün həlledici kimi su götürülür. Belə halda hər iki fazanın əsasını su təşkil etdiyi üçün bu cür iki fazalı sistemlərdə bioloji hissəciklərin bir-birindən ayrılması çox əlverişlidir. Bioloji hissəcikləri fazalarda müxtəlif cür qeyri-bərabər paylanmasının səbəbi onların səthlərinin fazalardakı mühitlə müxtəlif cür qarşılıqlı təsirdə olmalarıdır. Bəzi hallarda böyük miqdarda biopolimerlərin təmizlənməsi və ayrılması zərurəti yaranır. Buna misal olaraq təmiz fermentlər və müxtəlif vaksinlər almaq üçün lazım olan viruslara olan ehtiyacı göstərmək olar. Belə hallarda elə metodlar seçilməlidir ki, onlar "yumşaq" və effektiv olmaqla bərabər eyni zamanda böyük miqdarda materialın alınması üçün yararlı olsunlar. Bu nöqteyi nəzərdən ən əlverişli metodlardan biri biopolimerlərin iki fazalı maye-maye sistemlərində paylanmasıdır. Bu metodun əsasında maddələrin fazalarda qeyri-bərabər paylanması durur. Həll olan maddələr üçün paylanma başlıca olaraq iki əsas fazalarda baş verir və paylanma əmsalı (K) ilə xarakterizə olunur

$$K = \frac{C_j}{C_a} \quad (\text{II.1})$$

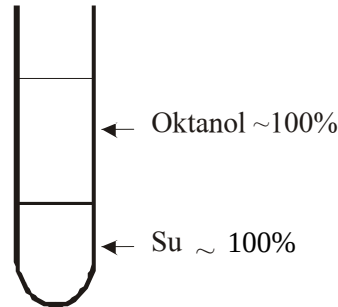


Şəkil II.1

C_j və C_a paylanan maddənin uyğun olaraq yuxarı və aşağı fazalardakı konsentrasiyalarıdır. İdeal halda paylanma əmsalı maddənin konsentrasiyasından və fazaların həcmlərinin nisbətindən asılı olmur və əsasən hər iki fazanın və maddənin xassələrindən və temperaturundan asılı olur.

Əgər paylanan maddələr emulsiya, suspenziya və s. asılmış halda olan hissəciklərdən ibarətdirsə, onda iki fazanı ayıran təbəqəni nəzərə almamaq olmaz, çünki həmin hissəciklər təbəqənin səthində müəyyən qədər adsorbsiya olunurlar. Belə hallarda sistem iki fazalı yox, üç fazalı olur. Qeyd edək ki, hissəciklərin iki fazalı sistemlərdə ayrılmasının əsasında bu sistemlərin seçilməsi durur. Bioqen hissəciklər və makromolekulları təmizlədikdə və ayırdıqda iki fazalı sistemlərin seçilməsində ortaya müəyyən problemlər çıxır. Belə hallarda sistem "yumşaq", yəni sistemdə suyun miqdarı çox olmalıdır. Daha sonra sistemin ion tərkibi, osmotik təzyiq, pH-ın qiyməti, denaturasiya edici effektlər nəzərə alınmalıdır. Bioloji hissəciklər çox zərif olurlar və yuxarıda adları çəkilən kəmiyyətlərin müəyyən qiymətlərində öz bioloji funksiyalarını itirirlər. Elə bu səbəbdən də bioloji sistemlər üçün iki fazalı üzvi-su sistemləri tətbiq edilə bilməz. Su-üzvi birləşmədən təşkil olunmuş ikifazalı sistemlərdə bioloji hissəciklərin əksəriyyəti su fazasına yığışırlar və ona görə də paylanma əmsalını tapmaq mümkün olmur. Digər tərəfdən bu cür sistemlərdə fazaları ayıran sərhəd səthinin səthi gərilmə əmsalı böyük olduğundan zərif bioloji hissəciklər (hüceyrə strukturları) dağıla bilər. Üzvi birləşməni özündə saxlayan iki fazalı sistemlərdə olan bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün iki fazalı su-polimer sistemlərindən istifadə edirlər. Xassələrinə görə bir-birindən fərqlənən müxtəlif polimerlərin sulu məhlullarını qarışdırdıqda müəyyən şəraitdə (konsentrasiya və temperaturun müəyyən qiymətlərində) homogen məhlul iki fazaya ayrılır. Ayrılan fazalarda suyun miqdarı çox böyük olub fazaların tərkibinin 85-90%-ni təşkil edir. Şəkil 2.1-də 1,1% dekstran-su 0,36% metilselluloza-su məhlullarının qarışığından əmələ gələn dekstran+metilselluloza+su sisteminin fazalara ayrılması, komponentlərin fazalarda miqdarı göstərilmişdir. Qeyd edək ki, ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemlərində komponentlər praktik olaraq bir-birində həll olmadığından (və ya cüzi miqdarda həll olduğundan) yuxarı faza üzvi birləşmədən (məsələn, II.2-ci şəkildə oktanol) aşağı faza isə yalnız sudan ibarət olur. İkifazalı su-polimer sistemlərinə fazalararası səthi gəlmə çox kiçikdir (0,0001-0,1 dn/sm), ikifazalı

su-üzvi birləşmə sistemlərində isə səthi gərilmə $1\div 20$ dN/sm tərtibində olur. Maddələrin ikifazlı sistemlərdə ayrılmasının mexanizmi çox mürəkkəbdir. Əgər molekul hər hansı fazada yerləşibse, onun ətraf mühitlə qarşılıqlı təsirləri müxtəlif təbiətə malikdirlər. Burada müxtəlif növ rabitələr, o cümlədən hidrogen rabitələri, ion rabitələri, hidrofob rabitələri və zəif əlaqələr iştirak edə bilirlər.



Şəkil II.2

Lakin onların yekun effekti müxtəlif fazalarda müxtəlif olur. Hissəciyin bir fazadan digərinə (məsələn, aşağı fazadan yuxarı fazaya) keçməsi üçün lazım olan enerji ΔE olarsa, onda tarazlıq halında komponentlərin kimyəvi potensiallarının fazalarda bərabərliyindən paylanma əmsalı üçün

$$k = \frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (\text{II.2})$$

ifadəsini alırıq. Burada k - Bolsman sabiti, T - mütləq temperatur, ΔE - maddəni və ya molekulu bir fazadan digər fazaya keçirmək üçün lazım olan enerjidir. Aydınır ki, ΔE paylanan hissəciklərin ölçülərindən asılıdır. Doğrudan da, hissəciyin ölçüsü böyük olduqda onun çox atomları həlledici (fazanın mühiti ilə) ilə qarşılıqlı təsirə girir. Bryensted hissəciklərin paylanmasını xarakterizə etmək üçün aşağıdakı düsturu təklif etmişdir.

$$\frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\lambda M}{kT}} \quad (\text{II.3})$$

M - molyar kütlə, λ - molyar kütlədən asılı olmayan, lakin hissəciyin digər xassələrindən asılı olan əmsaldır.

Sferik formalı hissəciklər üçün molyar kütləni hissəciyin səthi (A) ilə əvəz etmək olar.

$$\frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\lambda A}{kT}} \quad (\text{II.4})$$

Beləliklə, fazalarda hissəciklərin paylanmasının xarakteri əsasən onların ölçülərindən və səthlərinin xassələrindən asılıdır. Sözsüz ki, bu proseslərdə zərrəciyin tam yükü öz rolunu oynamalıdır. Əgər, məsələn, fazalar arasında potensiallar fərqi varsa (u_1-u_2), (II.4) düsturunda $Z(u_1-u_2)$ həddi daxil edilməlidir. Bu halda (II.4) ifadəsi

$$\frac{C_i}{C_a} = e^{\frac{\lambda_1 A + Z(u_1-u_2)}{kT}} \quad (\text{II.5})$$

şəklinə düşər. Burada λ_1 -hissəciklərin ölçülərindən və ümumi yükün miqdarından asılı olmayıb, başqa amillərdən asılı olan əmsaldır, Z tam yükün miqdarıdır.

Beləliklə, paylanan hissəciklərin yükü, səthinin sahəsi və s. kimi parametrlərin azacıq dəyişməsi paylanma əmsalının kəskin dəyişməsinə gətirir, bu da paylanma metodunun böyük ayırdetmə qabiliyyətinin olmasını göstərir. Digər metodların hər biri hissəciklərin yalnız bir xassəsinə (məsələn, yükün miqdarına, səthinin sahəsinə, kütləsinə və s.) əsaslandığı halda paylanma metodu bütün deyilən xassələrin hamısı ilə əlaqədardır. Bu səbəbdən də paylanma metodu daha böyük ayırdetmə qabiliyyətinə malik olur.

Ə II.2. Maye çox fazalı sistemləri

İki müxtəlif (A və B) polimerlərinin (məs. Jelatin-aqar, dekstran-metilsellüloza və s.) su məhlullarını qarışdırsaq, müəyyən temperaturda və polimerlərin müəyyən konsentrasiyalarında bu sistem iki bir-biri ilə tarazlıqda olan fazaya ayrılır (şəkil I.1). Bu fazaların tərkibinin analizi göstərir ki, fazaların biri A - polimeri ilə, digəri isə B - polimeri ilə zəngin olur və hər iki fazanın əsas hissəsini həlledici (baxılan halda su) təşkil edir. Bir-birinə qarışmayan bu iki faza xassələrinə görə bir-birindən fərqlənirlər. Lakin bu fərq kiçik molekullu birləşmələrdən əmələ gələn (su-efir, su-benzol, su-oktanol və s.) iki fazalı sistemlərin fazalarının xassələri arasındakı fərqdən kiçik olur. Fazaların sıxlıqlarının və sındırma əmsallarının bir-birindən çox az fərqlənməsi bəzi hallarda onların sərhədlərinin aşkar olunmasında çətinlik törədir. Fazaları ayıran sərhəd səthi gərilmə əmsalı çox kiçik olduğundan qabın divarı ilə $\sim 90^\circ$ bucaq əmələ gətirir. Çoxlu sayda polimer cütlərinin üzvi

həllədicilərdə ikifazalı sistemlər əmələ gətirib-gətirə bilməməsi tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, əksər hallarda bu cütlər eyni bir həllədicidə iki fazalı sistemlər əmələ gətirir. Müəyyən olunmuşdur ki, əgər iki polimer bir həllədicidə iki fazalı sistem əmələ gətirirsə, bir qayda olaraq, onlar digər həllədicidə də iki fazalı sistem əmələ gətirirlər.

İki fazalı sistemləri bir polimeri iki kiçik molekuldu komponentlərlə qarışdırmaqla da almaq olar. Məsələn, polietilenqlikol, kalium fosfat və su bir-biri ilə qarışdıqda komponentlərin konsentrasiyalarının müəyyən nisbətlərində iki fazalı maye sistem əmələ gətirirlər. Belə sistemdə aşağı faza duzla, yuxarı faza isə polietilenqlikolla zəngin olur. Bəzi hallarda polimerlərin biri və ya hər ikisi çökərək bərk faza əmələ gətirirlər.

Beləliklə, bir və ya bir neçə polimerləri eyni həllədicilərlə qarışdırdıqda polimer yüklü olub-olmamasından və hansı həllədicilərlə (üzvi və ya su) qarışdırılmasından asılı olmayaraq fazalara ayrılma baş verir. İki müxtəlif polimer məhlullarını qarışdırdıqda üç müxtəlif nəticə alınır:

1. İki polimer bir həllədicidə uyumlu olmur, sistem iki fazaya ayrılır, polimerlər müxtəlif fazaların əksəriyyətini təşkil edirlər:

2. Fazalara ayrılma zamanı hər iki polimer eyni bir fazaya toplanır və ikinci faza praktiki olaraq həllədicidən ibarət olur. Belə proseslər kompleks koaservasiya adlandırılır.

3. Məhlullar tam qarışaraq homogen sistem (məhlullar) əmələ gətirirlər.

Bir sıra su faza sistemlərinin tərkibi aşağıda (cədvəl II.1) göstərilmişdir. Onlar iki əsas qrupa bölünmüşlər (A və B). Sistemdə iki polimer olan hal A, bir polimer olan hal isə B qrupuna aid edilir. A qrupu yenidən 4 yarım qrupa bölünür:

A1 - qrupuna yalnız ion daşımayan polimerlər;

A2 - qrupuna bir ion daşımayan polimer bir polielektrolitlər;

A3 - qrupuna eyni adlı yükləri daşıyan polielektrolitlər;

A4 - qrupuna isə müxtəlif adlı yükləri daşıyan polielektrolitlər daxildirlər.

B qrupuna aid olan sistemlər iki yarımqrupa bölünürlər.

B1- qrupuna ion daşımayan polimer və yüklü kiçik molekuldu komponentlər.

B2 - qrupuna isə polielektrolit və duzlar daxil olurlar.

A1, A2 və A3 - qruplarında iki polimer müxtəlif fazalarda paylanırlar. A4 - sistemlərində duzun konsentrasiyasından asılı olaraq ya kompleks koaservasiya, ya da polimerlərin uyuşmazlığı müşahidə olunur.

Bir neçə qarşılıqlı uyuşmayan polimerlərin məhlullarını qarışdırsaq üç, dörd, beş və daha çox fazalı sistemlər əmələ gəlir.

Polimer qarışıqlarının fazalara ayrılmasının nəzəri əsasları ilə bir sıra tədqiqatçılar məşğul olmuşlar və müasir termodinamik nəzəriyyələrin tətbiqi

bu proseslərin əksəriyyətini keyfiyyətcə izah etməyə imkan vermişdir. Sistemlərin qarışdırılması zamanı alınan nəticə (fazalara ayrılma, ayrılmama və s.) əsasən iki amillə müəyyənləşir. Birincisi molekulları bir-biri ilə qarışdırdıqda entropiyanın artması hesabına əldə olunan entropiya uduşu, ikincisi isə qarışan molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirdir. Entropiyada uduş qarışdırılan maddələrin molekullarının sayından asılıdır. Ona görə də birinci yaxınlaşmada hesab etmək olar ki, həm böyük, həm də kiçik molekullar üçün entropiya eynidir. Ayrı-ayrı molekulların qarşılıqlı təsirlərinə gəldikdə isə onlar molekulun ölçüsü artdıqca artır, çünki tam qarşılıqlı təsir enerjisi molekulların ayrı-ayrı hissələrinin qarşılıqlı təsir enerjilərinin cəminə bərabərdir. Beləliklə, böyük molekullar üçün əsas rol entropiyanın dəyişməsi yox molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirin təbiəti və intensivliyi oynayır. Əgər qarışdırılan 2 polimerin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir itələmə xarakteri daşıyarsa onda bu iki polimer məhlulda uyuşmurlar, belə sistem iki fazaya ayrılır və polimerlər hərəsi bir fazada cəmləşirlər. Əksinə, əgər qarışan polimerlərin molekulları arasında cəzibə qüvvələri üstünlük təşkil edərsə, onda bir ümumi fazanın yaranması, yəni polimerlərin bir fazaya toplanması ("kompleks koaservasiya") termodinamik cəhətdən daha əlverişli olar. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, polimerlərin bir ümumi fazaya yığılması üçün molekullar arasındakı cazibə qüvvələri çox güclü olmalıdır. Nəhayət, hər iki təbiətli qüvvələr çox kiçik olduqda sistem tam qarışır və homogen faza əmələ gətirir. Qeyd etmək lazımdır ki, polimer qarışıqlarının fazalara ayrılması ilə kiçik molekullu birləşmələrin qarışıqlarının fazalara ayrılma mexanizmləri prinsipcə eynidir. Lakin polimer məhlullarının fazalara ayrılmasının spesifik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, onların ölçülərinin çox böyük olması hesabına fazalara ayrılma hətta təbiətcə çox yaxın polimerlər üçün və çox kiçik konsentrasiyalarda da baş verir.

Cədvəl II.1

İkifazlı su-polimer sistemləri

Su ikifazlı polimer sistemlər	Əlavə	
A. Polimer-polimer-su		
1. Yüksüz polimer (P) – yüksüz polimer (Q) – su		
P	Q	
Polipropilenqlikol	- metoksipolietilenqlikol	
	- polietilenqlikol	-
polivinil spirti		
	- polivinilpirrolidon	-
oksipropildekstran		- dekstran

Polietilenqlikol	- polivinil spirti	-
polivinilpirrolidon	- fikol	- dekstran
Polivinil spirti	- metilsellüloza	-
oksipronildekstran		- dekstran
Polvinilpirrolidon	- metilsellüloza	-
dekstran		
Metilsellüloza	- oksipropildekstran	
	- dekstran	
Etiloksietilsellüloza	- dekstran	
Oksipropildekstran	- dekstran	
Fikol		

2. Polielektrolit (P) – yüksüz polimer (Q) – su

P	Q		
Dekstran sulfatın	- polipropilenqlikol		
natrium duzu	- metoksi polietilenqlikol	NaCl	-
polietilenqlikol	NaCl	- polivinil spirti	NaCl
	- polivinilpirrolidon	NaCl	-
metilsellüloza	NaCl	- etiloksietilsellüloza	
NaCl	- oksipronildekstran	NaCl	
- dekstran	NaCl		
Karbonsimetildekstranın			
natrium duzu	- metoksi polietilenqlikol	NaCl	
	- polietilenqlikol	NaCl	
	- polivinil spirti	NaCl	
P	Q		
Karboksimetildekstranın			
natrium duzu	- polivinilpirrolidon	NaCl	
	- metilsellüloza	NaCl	
	- etiloksietilsellüloza	NaCl	
	- oksipropildekstran	NaCl	
Karboksimetilsellülozanın			
natrium duzu	- polipropilenqlikol	NaCl	
	- metoksi polietilenqlikol	NaCl	
	- polietilenqlikol	NaCl	
	- polivinil spirti	NaCl	
	- polivinilpirrolidon	NaCl	
	- metilsellüloza	NaCl	
	- etiloksietilsellüloza	NaCl	
	- oksipropildekstran	NaCl	

DEAE-dekstran-HCl	- polipropilenqlikol	NaCl
	- polietilenqlikol	Li ₂ SO ₄
	- metilsellüloza	
	- polivinil spirti	

3. Polielektrolit (P) – polielektrolit (Q) – su; hər iki elektrolit turş qruplar təşkil edir.

P	Q
Dekstran sulfatın natrium duzu	- karboksimetildekstranın natrium duzu
Dekstran sulfatın natrium duzu	- karboksimetilsellülozanın natrium duzu
Karboksimetildekstranın natrium duzu	- karboksimetilsellülozanın natrium duzu

4. Polielektrolit (P) – polielektrolit (Q) – su; P – turş qruplar təşkil edir, Q – əsaslar.

P	Q
Dekstran sulfatın natrium duzu	
- DEAE – dekstran-HCl	NaCl

B. Polimer (P) – kiçikmolekullu birləşmə (L) – su sistemləri

1.

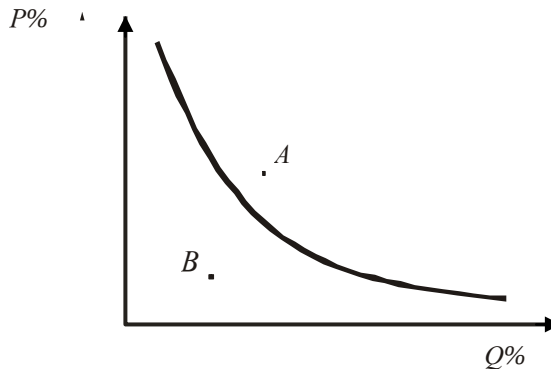
P	L
Polipropilenqlikol	- kalium fosfat
Metoksipolietilenqlikol	- kalium fosfat
Polietilenqlikol	- kalium fosfat
Polivinilpirrolidon	- kalium fosfat
Polipropilenqlikol	- qlükoza
Polivinil spirti	- butilsellüloza
Polivinilpirrolidon	- butilsellüloza
Dekstran	- butilsellüloza
Dekstran	- propil spirti
Dekstran sulfatın natruim duzu	- natrium xlor

2.

Ə II.3. Faza diaqramı

Qeyd olunduğu kimi, iki polimerin suda məhlullarını sabit temperaturda qarışdırdıqda komponentlərin konsentrasiya-larının müəyyən nisbətlərində iki fazalı sistem əmələ gəlir. Komponentlərin iki fazalı sistem əmələ gətirən konsentrasiyalarının qiymətləri arasındakı nisbət faza diaqramında öz əksini tapır. Belə nümunəvi hal diaqramı şəkil II.3-də göstərilmişdir. Koordinat oxlarında P və Q - polimerlərinin faizlə konsentrasiyaları göstərilmişdir.

İki oblastı-ikifaza əmələ gələn oblastla homogen faza (bir faza) əmələ gələn oblastları bir-birindən ayıran əyri binodal əyrisi adlanır. Əyridən yuxarıda yerləşən nöqtəyə (A) uyğun konsentrasiyalarda qarışıq iki fazaya ayrılır, əyridən aşağıda yerləşən nöqtələrə (B) uyğun konsentrasiyalarda isə sistem homogen olaraq qalır və iki fazaya ayrılmır. İki fazalı təsvir etmək üçün hər iki fazanın



Şəkil II.3

Tutaq ki, şəkildə sistemin bütün polimerlərinin kütləsinə nəzərən xarakterizə edir.

olan A nöqtəsi tərkibini (P və Q bütün qarışığın faizlə qiymətləri) Aşağı və yuxarı

fazaların tərkibləri, uyğun olaraq, B və C nöqtələri, eləcə də ümumi konsentrasiya A' -nöqtəsi ilə göstərilən sistemdə fazalarda polimerlərin tərkibi B¹ və C¹ nöqtələri ilə təyin olunurlar (şəkil II.4). B və C, B¹ və C¹ cüt nöqtələri binodal əyrisi üzərində yerləşirlər və düyün nöqtələri, onları birləşdirən xətlər isə birləşdirici xətlər adlanırlar. Sistemin ümumi tərkibini göstərən A-nöqtəsi B ilə C-ni birləşdirən birləşdirici xəttin üzərindədir. BC birləşdirici xəttin üzərində olan istənilən nöqtədə (sistemin ümumi tərkibini göstərən nöqtədə) sistemin hər iki fazasının tərkibi eyni olub, bir-birindən yalnız həcmli ilə fərqlənirlər. Əgər P-polimerinin kütləsini yuxarı fazadakı qiymətini m_j , aşağı fazadakı qiymətini m_a və bütün sistemdəki qiymətini m₀ ilə işarə etsək

$$m_j + m_a = m_0 \quad (II.6)$$

olar. Digər tərəfdən

$$m_j = V_j \cdot \rho_j \cdot C_j \quad (II.7)$$

yaza bilərik. Burada V_j - yuxarı fazanın həcmi, ρ_j - fazanın sıxlığı, C_j - isə P-polimerinin yuxarı fazada faizlərlə konsentrasiyasıdır. Analoji olaraq

$$m_a = V_a \cdot \rho_a \cdot C_a \quad (II.8)$$

olduğundan (V_a - aşağı fazanın həcmi, ρ_a - sıxlığı, C_a - isə P- polimerinin aşağı fazadakı konsentrasiyasıdır)

$$100m_0 = (V_a \cdot \rho_a + V_j \cdot \rho_j) \cdot C_0 \quad (\text{II.9})$$

olar. Burada C_0 - P-polimerinin faizlərlə ümumi konsentrasiyasıdır. (II.8) və (II.9) ifadələrini (II.6)-da yazsaq

$$V_j \cdot \rho_j \cdot C_j + V_a \cdot \rho_a \cdot C_a = (V_j \cdot \rho_j + V_a \cdot \rho_a) C_0 \quad (\text{II.10})$$

və ya

$$\frac{V_j \cdot \rho_j}{V_a \cdot \rho_a} = \frac{C_a - C_0}{C_0 - C_j} \quad (\text{II.11})$$

alırıq.

Hal diaqramından görünür ki,

$$\frac{C_a - C_0}{C_0 - C_j} = \frac{AB}{AC} \quad (\text{II.12})$$

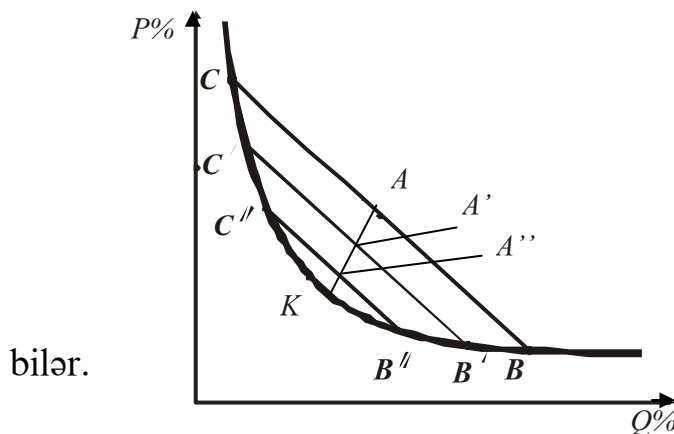
ona görə də

$$\frac{V_j \cdot \rho_j}{V_a \cdot \rho_a} = \frac{AB}{AC} \quad (\text{II.13})$$

olur. Buradan

$$\frac{V_j}{V_a} = \frac{\rho_a}{\rho_j} \cdot \frac{AB}{AC} \quad (\text{II.14})$$

yaza bilərik. Fazaların sıxlıqları bir-birinə çox yaxın olduğundan (onların qiyməti 1÷1,1 arasında dəyişir) fazaların həcmələri nisbəti birləşdirici xəttin üzərində olan AB və AC



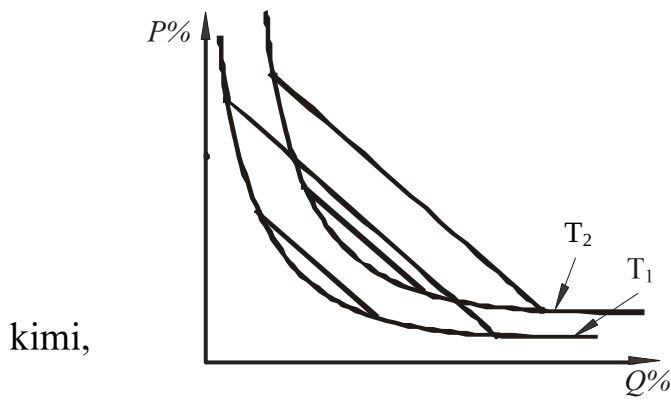
Şəkil II.4

(II.15)

məsafələrinə görə hesablan

$$\frac{V_j}{V_a} \approx \frac{AB}{AC}$$

Şəkil II.4-dən göründüyü kimi, sistemin fazalarının tərkibləri K-nöqtəsinə yaxınlaşdıqca onların fərqi azalır və K-nöqtəsində onların həcmli və tərkibləri bərabər olur. Bu nöqtə böhran nöqtəsi adlanır. Sistemin ümumi tərkibini böhran nöqtəsindən çox cüzi yuxarı və aşağı dəyişməsi bir fazalı sistemdən iki fazalı sistemə keçməyə uyğun gəlir (bu zaman onların həcmi praktiki olaraq dəyişmir). Binodal əyrisində yerləşən bütün nöqtələr müəyyən mənada "böhran" nöqtələridir, yəni həmin nöqtələrdən aşağıda yerləşən nöqtələr bir fazalı sistemə, yuxarıda olan nöqtələr isə ikifazalı sistemə uyğun gəlir, lakin fazaların həcmli yalnız yeganə böhran nöqtəsində - K nöqtəsində bir-birinə bərabər olur. Böhran nöqtəsinin yaxınlığında iki fazalı sistemin xassələri sistemin ümumi konsentrasiyanın dəyişməsinə daha həssasdırlar.



kimi,

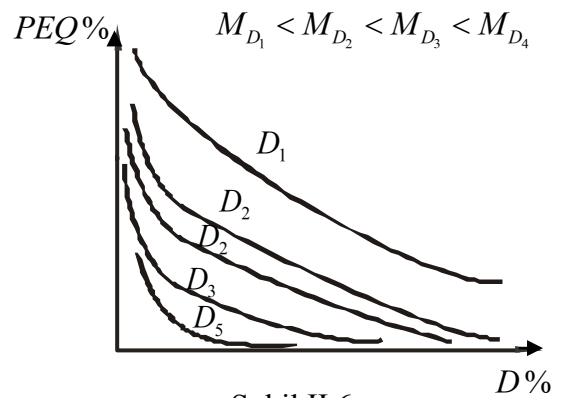
böhran

çox

Şəkil II.5

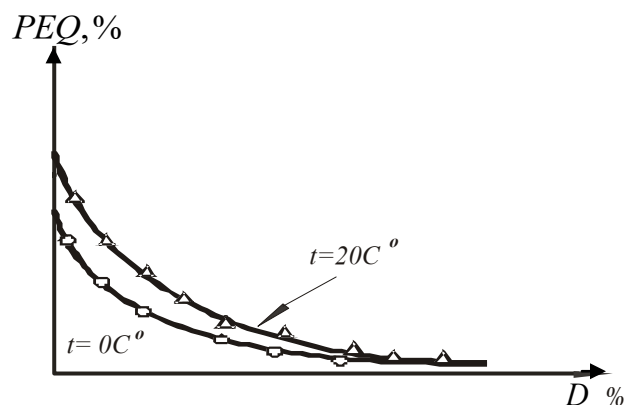
apardıqda böhran nöqtələrinə yaxın nöqtələrin həssaslığı diqqətlə nəzərə alınmalıdır. İki fazalı polimer sistemlərin faza dioqramları bir sıra amillərdən asılıdır. Şəkil II.6-da dekstran-PEQ-su iki fazalı sistemlərin hal dioqramı göstərilmişdir. Faza dioqramı molyar kütləsi sabit olan polietilenqlikol və molyar kütləsi müxtəlif olan dekstranlar üçün qurulmuşdur. Şəkildən göründüyü kimi, dekstranın molyar kütləsi böyük olduqca sistemin fazalara ayrılması üçün daha kiçik konsentrasiyalar tələb olunur və binodallar daha assimetrik olurlar.

Analoji hal sistemin temperaturunu dəyişdirdikdə də müşahidə olunur. Şəkil II.5-də müxtəlif temperaturlara uyğun binodallar verilmişdir. Göründüyü temperaturun müəyyən qədər dəyişməsi fazaların xassələrini nöqtəsinə yaxın nöqtələrdə daha dəyişir, ona görə təcrübə



Şəkil II.6

Dekstran - PEQ-su sistemlərində PEQ-in molyar kütləsi sabit saxlanılmaqla müxtəlif miqdarda oksipropil qruplar olan dekstranlarla ($M_d=500$) ikifazalı sistemlərin tədqiqi göstərmişdir ki, dekstranda hidrofob qrupların sayı çox olduqda polimerin polietilenqlikolla uyurlaşması artır.



Şəkil II.7

İkifazalı polimer sistemlərinin binodal ayrılırları sistemin temperaturundan asılıdır. Şəkil II.7-də PEQ-600-D48 sistemləri üçün müxtəlif temperaturalarda (0°C və 20°C) hal diaqramları göstərilmişdir. Göründüyü kimi, $t=0^{\circ}\text{C}$ -dəki binodal əyrisi koordinat başlanğıcına daha yaxındır, yəni t -nin kiçik qiymətində sistem konsentrasiyanın daha kiçik qiymətində fazalara ayrılır. Müxtəlif ikifazalı polimer sistemlərində fazalara ayrılma müddəti də müxtəlif olur. Fazalara ayrılma müddəti onların özlülüklərindən, sıxlıqları fərqiindən və s. parametrlərdən asılıdır. Müxtəlif sistemlər üçün fazalara ayrılma müddətləri (τ) cədvəl II.2-də verilmişdir.

Cədvəl II.2

Sistem	(τ)
Dekstran-polietilenqlikol	5÷15 dəq
Duz- polietilenqlikol	5÷60 dəq
Dekstran-sulfat-PEQ	5÷60 dəq
Dekstran-metilselluloza	1÷12 saat
Dekstran-sulfat-	0,5÷6 saat

polivinilspirt Dekstran-sulfat- oksipropil dekstran	0,5÷6saat
---	-----------

Əgər sistemi əmələ gətirən fazaların özlülükləri eynidirsə fazalara ayrılma müddəti onların həcmələrinin nisbətindən asılı olur. İkifazalı polimer sistemlərində fazaəmələgətirən polimerlər yüklü deyillərsə sistemə daxil edilən duzların təsiri çox zəif olur. Lakin sistemdə polielektrolit olarsa duzların təsiri çox böyük olur. Məsələn, polietilenqlikol-dekstran sulfat-su sistemində duzların təsiri effektiv kationların aşağıdakı sıra boyu artır.

$\text{Li}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ (duzların hamısı xloridlərdir). Bəzi hallarda duzların konsentrasiyasının müəyyən qiymətlərində ikifazalı sistemin əmələgəlməsi üçün polietilenqlikol lazım olmur, dekstran sulfat-duz-su ikifazalı sistem əmələ gətirirlər.

Təcrübələr göstərir ki, sistemi əmələ gətirən polimerlər polidispersdirlərsə onda böhran nöqtəsindən uzaqlarda fazalara ayrılma prosesi, yəni homogen fazadan heteroogen fazaya keçid kəskin olur. Lakin sistemin böhran nöqtəyə yaxın tərkibində monodispers polimerdə olduğu kimi fazalara ayrılma kəskin olur. Çünki bu tərkibdə fazaların həcmi bərabər olur və fraksiya ayrılma baş vermir. Bəzən polidispers polimerlərdən təşkil olunmuş sistemlər ikidən çox fazalara ayrılırlar.

Mövzu № 6. İkifazalı polimer-qeyri üzvi elektrolit sistemləri.

İkifazalı polimer-su sistemlərində paylanma metodunun tətbiqinin genişlənməsi və inkişafı bu sistemləri əmələ gətirən komponentlərin və bu metodla istehsal olunan məhsulların iqtisadi səmərəliliyinin müqayisə olunması zəruriyyətini yaratdı [166]. Bu qiymətləndirilmə [166] göstərdi ki, praktiki olaraq bütün hallarda polimer-polimer-su ikifazalı sistemləri polimer-qeyri-üzvi elektrolit (polimer-duz-su) ikifazalı sistemlərə nisbətən daha az iqtisadi səmərəli olur.

Bu və sonradan göstəriləcək bir sıra digər səbəblərdən tədqiqatların diqqət mərkəzi əsasən polimer və qeyri-üzvi elektrolitlərin əmələ gətirdiyi ikifazalı sistemlərə yönəldi. Bəzi polimerləri qeyri-üzvi elektrolitlə qarışdırdıqda duzun konsentrasiyasının müəyyən qiymətindən böyük qiymətlərində iki polimerin suda məhlulunda olduğu kimi sistem iki fazaya parçalanır. Sistemin fazalarından biri duzla, digəri isə polimerlə zənginləşmiş olur və hər iki fazada ümumi həlledici su olur. Bu növ sulu ikifazalı sistemlər elmi ədəbiyyatda polietilenqlikol, polipropilenqlikol, metoksi polietilenqlikol, polivinilpirrolidon [167], polivinilsulfon turşusu [168] və dekstran sulfatın

natrium duzu |167| üçün geniş təsvir olunmuşlar. Bu sistemlərdən praktiki cəhətdən ən əlverişlisi polietilenqlikol-duz-su sistemidir.

Polietilenqlikol (PEQ) – suda qeyri-məhdud həll olan ucuz sintetik polimerdir. Kimyəvi təbiətinə görə PEQ, molekulunun kənarlarında hidroksil qrupları olan iondaşmayan xətti poliefirdir. Polietilenqlikolun sulu məhlulları digər sintetik polimerlərin suda məhlullarından nisbətən kiçik sıxlığı ilə fərqlənirlər. Bu səbəbdən ikifazalı sistemin tarazlıqda olan fazalarının – polimerlə zəngin olan faza ilə duzla zəngin olan fazanın sıxlıqları arasındakı fərq, ikifazalı polimer-polimer-su sistemlərinin fazalarının sıxlıqların arasındakı fərqdən böyük olur. Bu isə öz növbəsində sistemin fazalara ayrılması prosesini sürətləndirir. Məsələn, polimer-polimer-su ikifazalı sistemlər üçün fazalara ayrılma müddəti 24 saata yaxın olduğu halda polimer-duz-su ikifazalı sistemlərdə bu müddət ~5-10dəq olur. Digər tərəfdən polietilenqlikol heç bir toksik xüsusiyyətlərə malik olmadığından onun əsasında alınan ikifazalı su sistemləri biotexnologiyada, yeyinti və farmokologiya sənayesində tətbiqi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Polietilenqlikolun hansı qeyri-elektrolitlərin sulu məhlulları ilə qarışdırdıqda ikifazalı sistem əmələ gətirməyinə həsr olunmuş elmi ədəbiyyatda dərc olunmuş işlərin nəticələri bir sıra hallarda ziddiyyət təşkil edirlər. Məsələn, Adamtseva və başqaları |169| göstərmişlər ki, polietilenqlikolla K, Na və s. sulfatların sulu məhlullarının qarışıqlarında ikifazalı sistemlər əmədlə gəlmir. Daha sonra |170|-də göstərilmişdir ki, ammonium və qələvi metalların xloridlərinin sulu məhlullarında polietilenqlikolla ikifazalı sistem əmələ gətirmirlər. BDU-nun maddə quruluşu kafedrasında aparılan tədqiqat işlərinin nəticələri |171| göstərmişdir ki, polietilenqlikol aşağıdakı duzların sulu məhlulları ilə qarışdırıldıqda ikifazalı sistemlər əmələ gətirirlər: NaSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Li_2SO_4 , ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , K_3PO_4 , K_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NaNO_3 , NaNO_2 .

Qeyd edək ki, PEQ-su-duz ikifazalı sistemlərində maddələrin paylanması xarakteri onların polimer-polimer-su sistemlərində paylanma xarakteri ilə çox oxşardır. Məsələn, hər iki halda paylanma polimerin molekul kütləsindən, fazaəmələgətirən duzun təbiətindən, polimerin və duzun konsentrasiyasından, pH-dan və müxtəlif əlavələrin təbiətindən asılıdır |166,171|. Polimer-duz-su ikifazalı sistemlərin polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərdən əsas fərqlərindən biri də fazalararası səthi gərilmənin qiymətinin böyük olmasıdır. Bu isə polimer-duz-su ikifazalı sistemin tarazlıqda olan fazalarının fiziki-kimyəvi xassələri arasındakı fərqlərin polimer-polimer-su ikifazalı sistemdəki fərqdən daha böyük olması deməkdir.

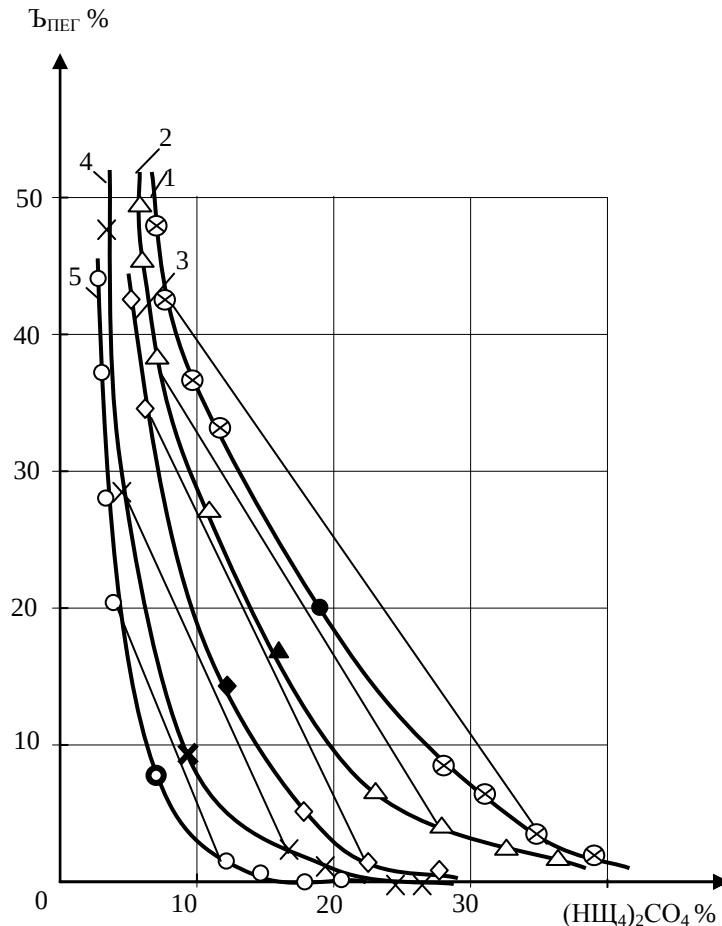
Polimer-duz-su ikifazalı sistemlərin fazalarının göstərilən xassəsi bu sistemlərin ekstraksiya prosesində təkrar (döfələrlə) istifadə olunmasına imkan yaradır. Lakin fazalara ayrılmanın və paylanmanın mexanizmi haqqında nəzəri təsəvvürlərin kifayət qədər olmaması bu növ sistemlərin çox perspektiv olan ekstraksiya proseslərinin təkmilləşdirilməsində geniş tətbiqini ləngitmişdir.

Buna baxmayaraq polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərin yaranmasında Zaslavski və Məsimovun [172,173] irəli sürdükləri hipotezdə sistemin ümumi həlledicisi olan suyun oynadığı rol haqqındakı təsəvvürlərini yəqin ki, polimer-qeyri-üzvi elektrolit ikifazalı sistemlərdə şamil etmək olar.

Polimer - qeyri üzvi elektrolit ikifazalı sistemləri xarakterizə edən binodal ayrılma (hal diaqramı) polimer-polimer-su ikifazalı sistemləri üçün istifadə olunan metodlarla qurulmuşdur. Lakin qeyd edək ki, bu halda fazaəmələgətirən komponentlərin molekulyar kütlələri bir-birindən kəskin fərqləndiyindən alınan binodallarda polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərin binodal ayrılmaından fərqli olaraq qeyri-simmetriklik müşahidə olunur.

Şəkil VII.1-də PEQ-in molekulyar kütləsinin müxtəlif qiymətləri üçün ($M_n = 300 \div 2000$) PEQ-ammonium sulfat-su ikifazalı sistemin binodal ayrılmaı göstərilmişdir [174].

Tədqiq
ikifazalı
tarazlıqda
fazalarının
duz
cədvəl VII.1-
binodalların
nöqtələrinə
tərkibləri və
xətlərin
əmsalları isə
də



olunan
sistemlərin
olan
polimer və
tərkibləri
də,
kritik
uyğun
birləşdirici
bucaq
cədvəl VII.2-

Шякил ВЫЫ.1. ПЕГ-(НЩ₄)СО₄-су системляринин фаза диаграммы.

1 – ПЕГ-300; 2 – ПЕГ-600; 3 – ПЕГ-2000;
4 – ПЕГ-6000; 5 – ПЕГ-20000.

göstərilmişdir. Şəkildə və cədvəllərdə verilən nəticələr göstərir ki, polimerin molekul kütləsinin artması polimerin və duzun sistemin fazalara ayrılması üçün lazım olan minimal miqdarlarının azalmasına gətirib çıxarır. Qeyd edək ki, alınan effekt PEQ - kaliumfosfat-su və PEQ-natriumsulfat-su ikifazalı sistemlər üçün Albertsonun [167] aldığı nəticələrə analojidir.

[170]-də göstərilmişdir ki, iondaşmayan polimer-qeyri-üzvi elektrolit ikifazalı sistemlərdə duzun fazalara ayrılma prosesinə təsirinə elektrolitlərin qeyri-elektrolitlərin (polimerin) suda həllolma qabiliyyətinə təsiri kimi, yəni qeyri-üzvi duzların təsiri ilə polimerlərin məhlulda çökməsi hadisəsi kimi baxmaq olar. Göstərilmişdir ki, qeyri-elektrolitin (polimerin) qeyri-üzvi duz olduğu haldakı suda həllolma qabiliyyəti (S), duzun olmadığı haldakı həllolma qabiliyyəti (S₀) və duzun konsentrasiyası (C_s) bir-biri ilə

$$\log \left(\frac{S}{S_0} \right) = K_s \cdot C_s \quad (\text{VII.1})$$

ifadəsi ilə bağlıdır. Burada K_s - Seçenov sabitidir. Müəlliflərin fikrincə bu tənlik əksər PEQ – qeyri-üzvi elektrolit sistemlərinin fazalara ayrılması prosesinin tarazlıq əyrisini (binodalını) xarakterizə edir. Lakin, qeyd etmək lazımdır ki, [170]-də faza diaqramı turbidimetrik üsulla təyin olunmuşdur. Məlumdur ki, bu metodla faza diaqramlarının təyin olunmasının dəqiqliyi tarazlıqda olan fazaların tərkiblərinin ölçülməsi metodunun [174] (yəni bizim tətbiq etdiyimiz metod) dəqiqliyindən çox-çox kiçik olduğundan polimer-qeyri-üzvi elektrolit ikifazalı sistemləri ikinci metodla geniş təhlil edilmişdir [171-174].

Cədvəl VII.1

Sistemin tərkibi		Yuxarı faza		Aşağı faza		Mol. kütlə PEQ (M _p)
PEQ	duz	PEQ	duz	PEQ	Duz	
20,59	19,55	32,20	11,53	9,34	27,32	300
20,92	20,185	36,38	9,51	6,29	30,30	
22,195	21,24	42,42	7,27	3,34	34,26	
22,97	22,02	46,24	5,95	2,47	35,49	
24,02	22,82	49,42	5,28	1,64	38,28	
18,69	14,74	29,08	8,56	6,32	22,36	600
19,41	15,20	32,89	7,21	4,78	24,24	
20,58	16,32	38,57	5,40	2,94	27,00	
22,55	17,93	45,71	3,88	1,67	31,76	
24,07	18,80	50,10	3,09	0,62	33,10	
17,00	11,60	22,0	8,78	13,10	13,33	2000
14,00	13,75	27,0	7,06	5,78	17,92	
16,75	14,00	34,18	5,16	1,27	22,0	
17,60	15,00	38,62	4,25	0,34	23,84	
21,00	15,00	43,15	3,49	0,14	25,50	
10,04	9,44	16,17	6,95	3,57	12,42	6000
12,70	10,87	29,00	4,25	1,90	16,01	
15,30	12,46	38,08	3,21	1,14	19,20	
17,88	14,26	46,77	2,53	0,04	24,10	
20,12	15,68	53,33	2,20	0,02	26,42	
9,18	9,25	20,78	4,99	1,72	12,24	20000
11,47	9,65	26,92	3,86	0,62	14,00	
14,65	10,07	31,63	3,67	0,45	15,76	
17,26	10,94	37,42	2,86	0,08	17,82	

Cədvəl VII.2

Mol. kütlə PEQ (M_p)	C_{PEQ} çəki %	C_{krS}	Birləşdirici xəttin bucaq əmsalı
300	19,97	19,21	1,448
600	16,47	14,92	1,650
2000	13,33	12,62	1,954
6000	9,43	9,21	2,304
20000	6,50	8,80	2,495

Sistemin fazalara ayrılması üçün polimerin lazım olan konsentrasiyasının duzun konsentrasiyasından asılılığı şəkil VII.2-də göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi binodal bütövlükdə Seçenov tənliyini ödəmir və əyrini üç hissəyə - Seçenov tənliyi tipli tənliklərə tabe olan, polimerlə və duzla zəngin fazalara uyğun hissələrə və faza diaqramının kritik nöqtəsinə yaxın mərkəzi hissəyə bölmək olar.

Alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, (şəkil VII.1 və cədvəl VII.1) qeyri-üzvi elektrolitlə zəngin fazaların tərkibi

$$\log C_{PEQ} = \alpha_{PEQ} + K_S \cdot C_S \quad (\text{VII.2})$$

tənliyi ilə (C_{PEQ} və C_S polimerin və duzun belə fazalarda konsentrasiyası, α_{PEQ} və K_S sabitlərdir) polimerlə zəngin fazalarının tərkibi isə

$$\log C_S^* = \alpha_S + K_{PEQ} \cdot C_{PEQ}^* \quad (\text{VII.3})$$

tənliyi ilə xarakterizə olunur. (Burada C_S^* və C_{PEQ}^* - duzun və polimerin polimerlə zəngin fazalarda konsentrasiyaları). (VII.3) tənliyi polietilenqlikolun zülalların həllolma qabiliyyətinə təsirini təsvir edən

$$\log S_p = \log A_0 - A_{12} \cdot C_{PEQ} \quad (\text{VII.4})$$

tənliyi ilə identikdir [175]. Burada S_p – zülalın PEQ-in suda məhlulunda həllolma qabiliyyəti, C_{PEQ} - PEQ-in konsentrasiyası, A_{12} – polimerin sulu məhlulunda zülalın termodinamik aktivlik əmsalının polimerin konsentrasiyasından asılılığını xarakterizə edir.

Djuks [176] polietilenqlikolun zülalın həllolma qabiliyyətinə təsirini tədqiq edərək analoji münasibət almışdır.

$$\log S_p = K - \alpha \cdot C_{PEQ} \quad (\text{VII.5})$$

Burada K - polimer olmadıqda zülalın həllolma qabiliyyəti, α - PEQ-in zülalın həllolma qabiliyyətinə təsirini xarakterizə edən kəmiyyətdir.

Beləliklə, qeyri-üzvi elektrolitin zülalların suda həllolma qabiliyyətinə təsirini təsvir edən (VII.1) tənliyi və PEQ-su məhluluna təsirini xarakterizə edən (VII.2) tənliyi xarici görünüşünə görə polietilenqlikolun su-qeyri-üzvi elektrolit sistemlərinin fazalara ayrılma prosesinə təsirini və zülalların suda həllolma qabiliyyətinə təsirini xarakterizə edən (VII.3), (VII.4), (VII.5) tənlikləri ilə identikdirlər. Deyilənlər baxılan proseslərin ümumi bir mexanizmlə baş verdiyini söyləməyə imkan verir. Başqa sözlə, hesab etmək olar ki, PEQ-duz-su sistemlərində sistemin fazalara ayrılması PEQ-i əlavə etməklə zülalın suda məhlulunda çökdürülməsində olduğu kimi komponentlərin bir-birlərinə və onların su ilə qarşılıqlı təsirdə olmalarına göstərdiyi təsirlə (I-hal) və PEQ-in və ya duzun zülalın su ilə qarşılıqlı təsirinin göstərdiyi təsirlə (II hal) əlaqədardır.

$\alpha_S, \alpha_{PEQ}, K_S$ və K_{PEQ} sabitlərinin (174)-də və elmi ədəbiyyatda alınmış qiymətlərinin müqayisəsi (cədvəl VII.3) göstərir ki, həm qeyri-üzvi elektrolit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ PEQ-in suda məhlulunda su fazasını, həm də polimer elektrolitin su fazasını elektrolitdən «sıxışdırıb» çıxarır. Qeyd etmək lazımdır ki, PEQ-in sulu məhlulunun ammonium sulfat vasitəsilə «sıxışdırıb çıxarılması» prosesi polimerin molekul kütləsi artdıqca güclənir. Bu deyilənlər, polimer-qeyri-elektrolit-su ikifazlı sistemləri ilə yanaşı ion daşımayan polimer-polimer-su ikifazlı sistemlər üçün də doğrudur. Elmi ədəbiyyatda bu sahədə olan dərc olunmuş elmi-tədqiqat işlərinin təhlili göstərir ki, hər iki növ ikifazlı sistemlərdə fazalara ayrılmanın mexanizminin ümumi xarakter daşdığını əmin olmaq üçün Zaslavski, Məsimov və başqaları [141,177] polimer-polimer-su ikifazlı sistemlərdə fazalara ayrılma mexanizmi üçün irəli sürülən hipotezi polimer-duz-su sistemlərinə tətbiq etmək lazımdır. Bütün komponentlərin kimyəvi potensiallarının tarazlıqda olan fazalarda bərabərliyinə və suyun

aktivlik əmsalının fazaəmələgətirən komponentlərin təsiri ilə müəyyən olması ideyalarına əsaslanan hipotezə görə PEQ - qeyri-üzvi elektrolit-su ikifazalı sistemlərində fazalara ayrılma qeyri-üzvi duzun və polimer makromolekulunun hidrat təbəqələrində olan suların uyuşması ilə, başqa sözlə polimerin və duzun formalaşdırdıqları su strukturları arasındakı fərqlə əlaqədardır.

III FƏSİL. MADDƏLƏRİN İKİFAZALI SİSTEMDƏ PAYLANMASI

§ III.1. Broun hərəkəti və səth qüvvələrinin paylanmaya təsiri. Nəzəriyyə

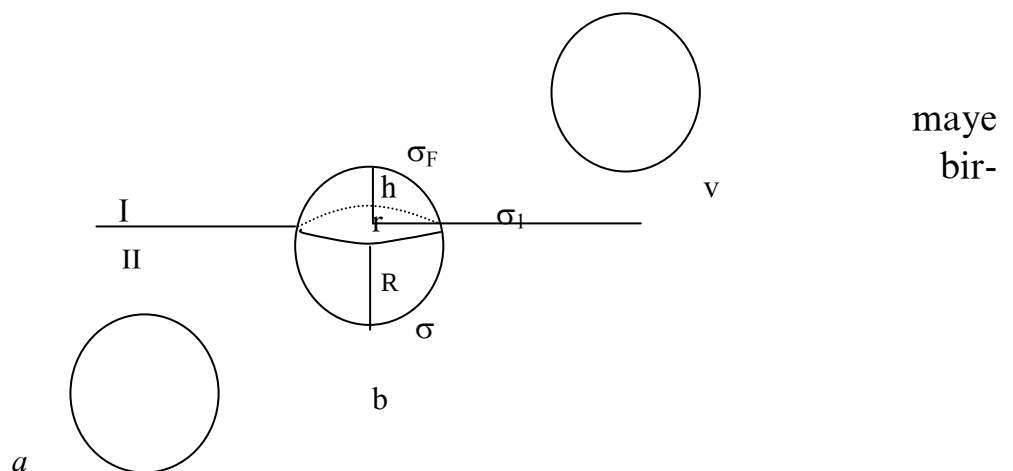
Maddələrin hissəciklərinin ikifazlı sistemlərdə paylanmasının xarakteri iki bir-birinin əksinə olan proseslə müəyyən olunur. Onlardan biri hissəciklərin broun hərəkəti adlanan və nizamsız paylanmanı əks etdirən istilik hərəkətidir. Digəri isə hissəcikləri onların enerjiləri az olan fazaya yığmağa çalışan səthi qüvvələrdir. Əgər hissəciyi bir fazadan (I fazadan) ikinci fazaya (II fazaya) köçürmək üçün bu qüvvələrə qarşı görülən iş ΔE olarsa, onda broun hərəkəti nəzəriyyəsinə görə [104,105]

$$\frac{C_2}{C_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (\text{III.1})$$

olar. Burada C_1 və C_2 hissəciklərin uyğun olaraq I və II fazalarda konsentrasiyalarıdır, k – Bolsman sabiti, T – mütləq temperaturdur. Bircinsli səthə malik olan sferik hissəciklər üçün ΔE -nin qiyməti qravitasiya qüvvələri nəzərə alınmamaqla hesablanmışdır. Hissəciyin vahid səthinə düşən sərbəst enerjini (səthi gərilməni) σ (erq/sm²) işarə etsək, onda S səthi $\sigma \cdot S$ sərbəst enerjiyə malik olar. Bu enerji səth formalaşanda səth tərəfindən udulur, səth dağılanda isə ayrılır. İkifazlı maye sistemdə hissəciyin sərbəst səth enerjisinin qiyməti onun fazalarda necə yerləşməsindən asılıdır. Burada üç tip səth ola bilər (şəkil III.1)

Şəkil III.1

1) İki
fazanı



birindən ayıran səth (səthi gərilmə əmsali σ_{12})

- 2) I fazada hissəciklə mayeni ayıran səth (səthi gərilmə əmsalı σ_{F1})
- 3) II fazada hissəciklə mayeni ayıran səth (səthi gərilmə əmsalı σ_{F2})

Əgər hissəcik tam II fazada olarsa onun sərbəst səth enerjisinin (G_2) qiyməti

$$G_2 = 4\pi R^2 \sigma_{F2} \quad (\text{III.2})$$

olar.

Tutaq ki, hissəcik şaquli olaraq I faza istiqamətində yuxarı qalxır. Əgər hissəcik birinci fazaya tam keçməyibsə və h hündürlüyü qədər daxil olubsa (şəkildə b vəziyyəti) onda hissəciklə birinci faza arasında sahəsi $2\pi Rh$ olan yeni səth yaranır. Bu hissəciyin səth enerjisini $2\pi Rh \cdot \sigma_{F1}$ erq qədər artırır. Eyni zamanda hissəciklə ikinci faza arasında olan səth $2\pi Rh$ qədər azalır və bu da hissəciyin səth sərbəst enerjisinin qiymətini $2\pi Rh \cdot \sigma_{F2}$ erq qədər azaldır. Bundan başqa iki maye fazanı bir-birindən ayıran səth πr^2 qədər azalır. Bu isə sistemin sərbəst səth enerjisini $\pi r^2 \sigma_{12}$ erq qədər azaldır. Beləliklə, b vəziyyətində (şəkil III.1) hissəciyin səthi qüvvələrlə qarşılıqlı potensial enerjisi G_h

$$G_h = 4\pi R^2 \sigma_{F2} + 2\pi Rh \sigma_{F1} - 2\pi Rh \sigma_{F2} - \pi r^2 \sigma_{12} \quad (\text{III.3})$$

olar. Lakin

$$r^2 = h(2R - h) \quad (\text{III.4})$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$G_h = \pi [2Rh(\sigma_{F1} - \sigma_{F2} - \sigma_{12}) + h^2 \sigma_{12}] + 4\pi R^2 \sigma_{F2} \quad (\text{III.5})$$

şəklinə düşər.

Hissəcik tamamilə birinci fazaya keçdikdə, yəni $h > 2R$ olduqda onun sərbəst səthi enerjisi

$$G_1 = 4\pi R^2 \sigma_{F1} \quad (\text{III.6})$$

olar. (III.5) ifadəsini diferensiallasaq

$$\frac{dG_h}{dh} = \pi [2R(\sigma_{F1} - \sigma_{F2} - \sigma_{12}) + 2h\sigma_{12}] \quad (\text{III.7})$$

və (III.7) ifadəsini h -a görə yenidən diferensiallasaq

$$\frac{d^2 G_h}{dh^2} = 2\pi\sigma_{12} \quad (\text{III.8})$$

alırıq. (III.7) və (III.8) tənliklərindən görünür ki, h -ın minimum qiyməti

$$h_{\min} = R \left(1 - \frac{\sigma_{F1} - \sigma_{F2}}{\sigma_{12}} \right) \quad (\text{III.9})$$

ifadəsinə bərabərdir.

$0 < h_{\min} < 2R$ olduğundan G_h (III.9) ifadəsinin sağ tərəfinin qiyməti $0-2R$ arasında olur. Onda G_h -in minimum qiymət olması üçün

$$\left| \frac{\sigma_{F1} - \sigma_{F2}}{\sigma_{12}} \right| < 1 \quad (\text{III.10})$$

şərti ödənilməlidir.

Beləliklə, (III.10) şərti ödənildikdə ($G_h = G_h \min$) hissəciyin fazaları ayıran səthdəki vəziyyəti daha dayanıqlı olur. Əgər,

$$\left| \frac{\sigma_{F1} - \sigma_{F2}}{\sigma_{12}} \right| \geq 1 \quad (\text{III.11})$$

şərti ödənilirsə fazaların sərhəddində G_h minimum olmayacaq və hissəciyin ən dayanıqlı vəziyyəti onun fazaların ikisindən birində yerləşdiyi zaman alınacaqdır [106]. (III.5) tənliyinin sonrakı təhlili göstərdi ki, $G_h(h)$ asılılığını təsvir edən qrafiklər səthi nisbi gərilmə əmsalının qiymətlərindən asılı olaraq müxtəlif formalarda olacaqdır. Beş əsas hallar aşağıdakı şəkildə göstərilmişdir (Şəkil III.2). Birinci və ikinci hallarda (a,b) (III.11) şərti ödənilir və $(0-2R)$ intervalında h -ın hər hansı qiymətində G_h minimum qiymət almır. Onda $\sigma_{F1} > \sigma_{F2}$ olarsa (şəkil III.2 a) hissəcik ikinci fazada minimum enerjiyə malik olacaqdır. Hissəcik ikinci fazadan birinci fazaya keçdikdə sərbəst səth enerjisinin dəyişməsinə (III.6)-dan (III.2)-ni çıxmaqla təyin etmək olar.

$$G_1 - G_2 = 4\pi R^2 (\sigma_{F1} - \sigma_{F2}) \quad (\text{III.12})$$

Analoji olaraq, əgər $\sigma_{F1} < \sigma_{F2}$ (şəkil III.2 b) olarsa hissəcik minimum enerjiyə birinci fazada malik olacaq. Onda hissəcik birinci fazadan ikinci fazaya keçdikdə sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$G_2 - G_1 = 4\pi R^2 (\sigma_{F2} - \sigma_{F1}) \quad (\text{III.13})$$

olar. Bütün qalan hallarda (şəkil III.2 v, q, d) hissəcik minimum enerjiyə iki fazanı ayıran sərhəddə malik olacaqdır. σ_{F1} və σ_{F2} -nin qiymətlərindən asılı olaraq hissəcik sərhəddə müxtəlif vəziyyətlərdə olacaqdır (h – müxtəlif qiymətlər olacaqdır). Əgər $\sigma_{F1} > \sigma_{F2}$ olarsa hissəcik şəkildə v vəziyyətində, əgər $\sigma_{F1} < \sigma_{F2}$ olarsa q vəziyyətində, əgər $\sigma_{F1} = \sigma_{F2}$ olduqda isə d vəziyyətində olacaqdır. Hissəcik bir fazadan digərinə keçdikdə sərbəst səth enerjilərinin dəyişməsi (III.12) və (III.13) tənlikləri ilə ifadə olunurlar. Hissəcik birinci fazadan fazaların sərhəddinə keçdikdə (enerjinin minimum olan vəziyyətə) enerjinin dəyişməsini (III.9)-dan h -ın minimum qiymətini (III.5)-də yerinə yazaraq və (III.6)-dan (III.5)-i çıxmaqla təyin etmək olar.

$$G_1 - (G_h)_{\min} = \frac{\pi R^2 (\sigma_{F2} - \sigma_{F1} - \sigma_{12})^2}{\sigma_{12}} \quad (\text{III.14})$$

Analoji olaraq bu fərqi hissəcik ikinci fazadan fazaların sərhəddinə keçdikdə də tapa bilərik:

$$G_2 - (G_h)_{\min} = \frac{\pi R^2 (\sigma_{F1} - \sigma_{F2} - \sigma_{12})^2}{\sigma_{12}} \quad (\text{III.15})$$

Əgər $\sigma_{F1} = \sigma_{F2}$ olarsa, onda hissəcik ixtiyari fazadan fazaların sərhəddinə keçdikdə səth sərbəst enerjisinin dəyişməsi

$$G_{1\text{və ya } 2} - (G_h)_{\min} = \pi R^2 \sigma_{12} \quad (\text{III.16})$$

olar.

Eyni növ hissəciklərin iki faza arasında paylanması tapmaq üçün (III.16) düsturunu (III.1)-də yerinə yazmaq lazımdır. Onda

$$\frac{C_1}{C_2} = K = e^{-\frac{4\pi R^2 (\sigma_{F1} - \sigma_{F2})}{kT}} \quad (\text{III.17})$$

alırıq. Burada K – paylanma əmsəlidir.

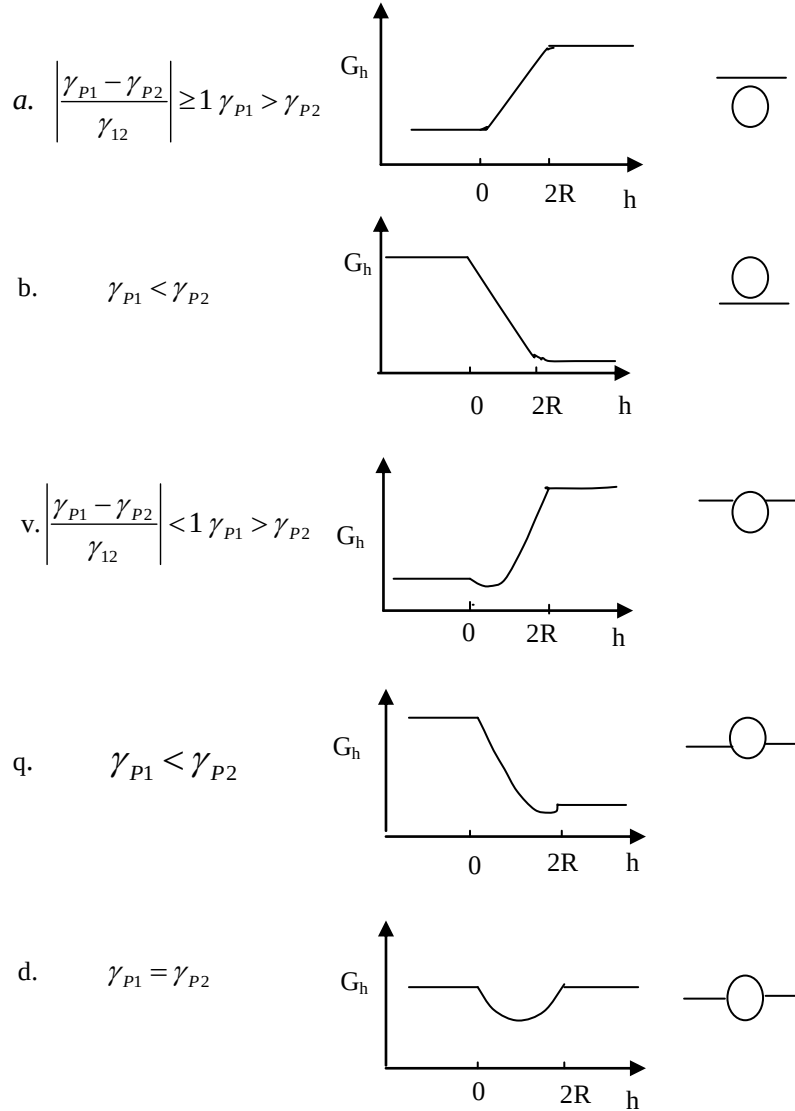
Ümumi halda hissəcik sferik formaya malik olmadığı halda (III.17)

$$K = e^{-\frac{S(\sigma_{F1} - \sigma_{F2})}{kT}} \quad (\text{III.18})$$

olur. S – hissəciyin səthinin sahəsidir.

(III.18) tənliyindən görünür ki, hissəciklərin ikifazlı sistemdə paylanması onların səthlərinin xassələrindən və sahələrindən kəskin asılıdır.

(III.17) ifadəsində $\sigma_{F1} - \sigma_{F2} = const$ olduğundan eyni səthi xassələri olan hissəciklərin ikifazlı sistemdə paylanma əmsalı yalnız hissəciyin səthinin sahəsindən asılıdır.



Şəkil III.2

Bu halda

$$K = e^{\frac{A\lambda}{kT}} \quad (\text{III.19})$$

olar. Burada $\lambda = -(\sigma_{F1} - \sigma_{F2})$.

Bu tənlik əvvəlki fəsildəki

$$K = e^{\frac{M\lambda}{kT}} \quad (\text{III.20})$$

tənliyinin analoqudur. Brenstey [107] göstərmişdir ki, böyük və sferik formaya yaxın olan molekullar üçün (III.20)-də molekul kütləsini hissəciyin səthinin sahəsi ilə əvəz etmək olar.

(III.18) ifadəsindən görünür ki, paylanma əmsalı hissəciyin səthinin sahəsi artdıqca arta da bilər ($\sigma_{F1} < \sigma_{F2}$), azala da bilər ($\sigma_{F1} > \sigma_{F2}$). Beləliklə, əgər bir növ hissəciklər üçün $\sigma_{F1} < \sigma_{F2}$ olarsa, onda ölçüləri böyük olan hissəciklər daha çox aralanıb fazalarda qeyri-bərabər paylanacaqlar. İkifazlı sistemlər molekulyar kütləsi böyük olan hissəcikləri daha yaxşı aralaya (ayıra) bilirlər.

Hissəciklərin fazaların biri ilə onun digər faza ilə sərhəddində enerjinin minimumuna cavab verən hal üçün paylanmasını xarakterizə edən ifadə almaq üçün hissəciklərin enerjilər fərqi (III.15) qiymətini (III.1)-də yazsaq

$$\frac{C_{\min}}{C_1} = e^{\frac{\pi R^2 (\sigma_{F2} - \sigma_{F1} - \sigma_{12})^2}{\sigma_{12} \cdot kT}} \quad (\text{III.21})$$

alar. Burada $C_{\min}$ – fazaları ayıran nazik təbəqənin 1 sm³-də olan hissəciklərin sayı, C_1 – birinci fazanın 1 ml-də olan hissəciklərin sayıdır. Xüsusi halda $\sigma_{F1} = \sigma_{F2}$ olarsa adsorbsiya

$$\frac{a_{\min}}{C} = e^{\frac{\pi R^2 \sigma_{12}}{kT}} \quad (\text{III.22})$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada C – hissəciklərin I və II fazalardakı konsentrasiyası, a – sərhəd səthinin 1 sm³-də hissəciklərin sayıdır.

$h=0$ ilə $h=2R$ arasında qalan bütün hissəcikləri sərhəd səthində adsorbsiya olunmuş hesab etmək olar və onların sayını (a) göstərilən məsafə intervalında olan bütün hissəcikləri toplamaqla tapmaq olar.

Beləliklə belə nəticəyə gəlmək olar ki; a) verilmiş fazada səthi gərilmə əmsalı sabit olan müxtəlif hissəciklərin ($\sigma_{F1} = \text{const}$, $\sigma_{F2} = \text{const}$, $\sigma_{12} = \text{const}$) radiusları böyük olduqca səthə adsorbsiya olmaları daha çox meylli

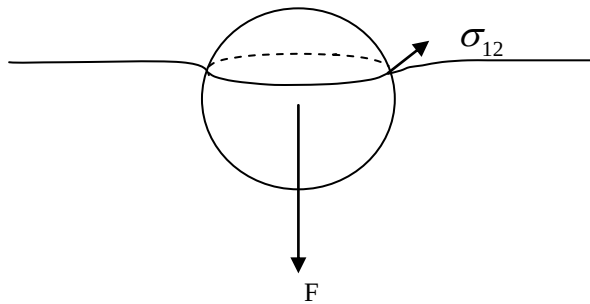
olurlar; b) müxtəlif ikifazalı sistemlərdə eyni paylanma əmsalına malik olan hissəcik ($R = \text{const}$, $\sigma_{F1} = \text{const}$, $\sigma_{F2} = \text{const}$), σ_{12} böyük olduqca səthdə daha çox adsorbsiya olunur.

Xüsusi halda, $\sigma_{F1} = \sigma_{F2}$ olduqda (III.22)-yə görə hissəciyin fazalarda və onların sərhəddində paylanması onun radiusu və maye-maye sərhəddindəki səthi gərilmə əmsalı (σ_{12}) ilə müəyyən olunur. Beləliklə təbiətindən asılı olmayaraq istənilən hissəciklər hər iki fazaya eyni dərəcədə hərisdirlərsə ($k=1$) fazalar arasındakı sərhəd səthinə yığılmağa çalışırlar. Elə buna görədir ki, kiçikmolekullu fazalara eyni dərəcədə hərisliyi olan molekulları, məsələn zülalları ayırmaq həmişə çətinlik törədir. Zülalların ölçüləri və σ_{12} -nin qiymətləri o qədər böyükdür ki, hər iki fazaya eyni hərisliyi olan zülal molekulları praktiki olaraq fazaların sərhəddinə toplaşirlar. Radiusu 3 mm olan hissəciyin fazaların sərhəddinin səthi gərilmə əmsalı 1 erq/sm² ($t = 20^\circ\text{C}$) olan ikifazalı sistemdə paylanma əmsalı $a_{\min}/C$ təqribən 10^3 bərabər olur. Bu qiymətlər subutanol ikifazalı sistemdə molekulyar kütləsi 100000 olan zülal molekuluna uyğundur və makromolekulunun ölçüsü artdıqca bu kəmiyyət daha böyük olur.

§ III.2. Paylanma əmsalına təsir edən amillər

a) Ağırliq qüvvəsinin təsiri.

Əgər hissəciyin sıxlığı fazaların sıxlığından böyük olarsa hissəcik ağırliq qüvvəsinin (F) təsiri ilə aşağı düşməyə çalışacaqdır. Bu proses hissəciyin ölçüsündən və sıxlığından və fazaların sıxlıqlarından asılı olur. Bu qüvvəyə qarşı σ_{12} vektorunun şaquli toplanından və fazaları ayıran sərhəd müstəvisinin hissəcikdə kəsdiyi en kəsiyinin çevrəsinin uzunluğundan asılı yuxarıya yönəlmiş qüvvə təsir edir (şəkil III.3)



Şəkil III.3

Əgər bu qüvvə ağırlıq qüvvəsindən böyük olarsa hissəcik fazaları ayıran səthdə qalacaqdır. Bu qüvvəni təqribi qiymətləndirmişlər $|107|$. Tutaq ki, radiusu 1 mkm, sıxlığı $1,3 \text{ q/sm}^3$ olan sferik hissəcik səthi gərilmə əmsalı $\sigma_{12} = 0,001 \frac{\text{din}}{\text{sm}}$ olan ikifazlı sistemin sərhəddində yerləşdirilmişdir. Tutaq ki, hissəcik ilə fazaları ayıran səthin kontakt dairəsinin diametri hissəciyin diametrinə bərabərdir. Sadəlik üçün hər iki fazanın sıxlığını bərabər götürsək hissəciyə təsir edən aşağı yönəlmiş ağırlıq qüvvəsinin qiyməti $F = g \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot 10^{-12} \cdot 0,3 \text{ din}$ olar. Burada $g = 981 \frac{\text{sm}}{\text{san}^2}$ -dir.

Verilmiş şərtlər daxilində hissəciyə təsir edən yuxarı yönəlmiş qüvvə isə $0,001 \cdot 2 \cdot \pi \cdot 10^{-4} \text{ din}$ qiymətini alır.

Beləliklə, belə nəticəyə gəlmək olar ki, verilmiş halda ağırlıq qüvvəsi çox kiçikdir və ona görə hissəcik sərhəd səthində qalacaqdır. Lakin bəzi hallarda sərhəd səthi çoxlu sayda hissəciklərlə dolu olduqda, orada bir neçə lay hissəciklər yığılır və bu halda ağırlıq qüvvəsinin təsiri ilə hissəciklər aşağı düşə bilirlər.

b) Paylanma əmsalı və aktivlik.

Əgər iki faza tarazlıqdadırlarsa i -ci komponentin kimyəvi potensiallarının hər iki fazadakı qiymətləri bir-birinə bərabər olur.

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} \quad (\text{III.23})$$

1 və 2 indeksləri uyğun olaraq I (yuxarı) və II (aşağı) fazaları xarakterizə edir. Hər iki faza üçün eyni standart hal (μ_i^0) seçsək

$$\mu_i^0 + RT \ln f_{i,1} \cdot C_{i,1} = \mu_i^0 + RT \ln f_{i,2} \cdot C_{i,2} \quad (\text{III.24})$$

yaza bilərik. Burada C - molyar konsentrasiya, f – aktivlik əmsalıdır. Beləliklə, (III.24)-dən

$$\frac{C_{i,1}}{C_{i,2}} = \frac{f_{i,2}}{f_{i,1}} = K \quad (\text{III.25})$$

alarıq. K - paylanma əmsalıdır.

Verilmiş standart hal üçün paylanma əmsalı fazalarda aktivliklərin nisbəti ilə tərs mütənəsib olur.

v) Paylanma potensialı. Donnan effekti.

Tədqiq olunan hissəciklər və ya makromolekullar elektrik yükü daşıyırlarsa, onlar fazalarda başqa cür paylanırlar və fazalar arasında potensiallar fərqi meydana çıxır. Bu Donnan effekti [\[107\]](#), [\[108\]](#). Belə effektlər özünü, məsələn, yüklənmiş makromolekul məhlullarını duzların suda məhlullarından membran vasitəsilə ayırdıqda özünü biruzə verir. Bu ona görə baş verir ki, membran kiçik ölçülü ionları buraxdığı halda, böyük ölçülü makroionları buraxmır. Bu effekt zülalların osmotik təzyiqlərini ölçərkən müşahidə olunur [\[108\]](#).

Yüklənmiş molekullar olan ikifazlı sistemlərdə tarazlıq o vaxt yaranır ki, i -ci komponentin hər iki fazada elektrokimyəvi potensialları (φ_i) bərabər olsun.

$$\varphi_i = \mu_i + FzU \quad (\text{III.26})$$

Burada F – Faradey ədədi, z – molekulun tam yükü, U – fazanın elektrik potensialıdır.

Beləliklə, tarazlıqda

$$\mu_i^0 + RT \ln f_{i,1} C_{i,1} + Fz_i U_1 = \mu_i^0 + RT \ln f_{i,2} C_{i,2} + Fz_i U_2 \quad (\text{III.27})$$

olur.

(III.27) tənliyini həll etsək

$$\ln K_i^* = \ln \frac{C_{i,1}}{C_{i,2}} = \ln \frac{f_{i,2}}{f_{i,1}} + \frac{Fz_i(U_2 - U_1)}{RT} \quad (\text{III.28})$$

və ya

$$\ln K_i^* = \ln K_i + \frac{Fz_i(U_2 - U_1)}{RT} \quad (\text{III.29})$$

alarıq. Burada K - fazalar arasında potensiallar fərqi olmadıqda K^* isə potensiallar fərqi olduğu hallardakı paylanma əmsəlidir.

İndi isə $A_{z^+}B_{z^-}$ - duzunun məhluluna baxaq. Duz məhlulda A^{z^+} müsbət ionuna və B^{z^-} -ionuna dissosiasiya edir. (III.29)-a görə müsbət ion üçün

$$\ln K_{A^{z^+}}^* = \ln K_{A^{z^+}} + \frac{F \cdot Z^+ (U_2 - U_1)}{RT} \quad (\text{III.30})$$

mənfi ion üçün isə

$$\ln K_{B^{z^-}}^* = \ln K_{B^{z^-}} - \frac{F \cdot Z^-}{RT} (U_2 - U_1) \quad (\text{III.31})$$

alarıq.

Hər iki fazanın elektroneytrallıq şərtinə görə

$$Z^+ C_{A^{z^+,1}} = Z^- C_{B^{z^-,1}} \quad (\text{III.32})$$

və

$$Z^+ C_{A^{z^+,2}} = Z^- C_{B^{z^-,2}} \quad (\text{III.33})$$

şərtləri ödənilməlidir. Bu isə o deməkdir ki,

$$\frac{C_{A^{z^+,1}}}{C_{A^{z^+,2}}} = \frac{C_{B^{z^-,1}}}{C_{B^{z^-,2}}} \quad (\text{III.34})$$

yəni

$$K_{A^{z^+} B^{z^-}}^* = K_{B^{z^-}}^* = K_{A^{z^+} B^{z^-}}^* \quad (\text{III.35})$$

(III.29), (III.30) və (III.33)-dən

$$\ln K_{A^{z^+} B^{z^-}}^* = \frac{\ln \left[\left(K_{A^{z^+}} \right)^{Z^-} \cdot \left(K_{B^{z^-}} \right)^{Z^+} \right]}{Z^+ + Z^-} \quad (\text{III.36})$$

alarıq.

Bu halda duzun paylanma əmsəli

$$K_{A_{z^+} B_{z^-}}^* = \left[\left(K_{A^{z^+}} \right)^{Z^-} \cdot \left(K_{B^{z^-}} \right)^{Z^+} \right]^{\frac{1}{Z^+ + Z^-}} \quad (\text{III.37})$$

Məsələn, NaCl duzu üçün

$$K_{NaCl}^* = \left[K_{Na^+} \cdot K_{Cl^-} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.38})$$

Na₂SO₄ duzu üçün

$$K_{Na_2Cl_4}^* = \left[K_{Na^+}^2 \cdot K_{SO_4^{2-}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (III.39)$$

alarıq.

Fazalar arasındakı potensiallar fərqi üçün

$$U_2 - U_1 = \frac{RT}{Z^+ F} \ln \frac{K^*}{K_{A^{Z^+}}} \quad (III.40)$$

və ya

$$U_1 - U_2 = \frac{RT}{Z^- F} \ln \frac{K^*}{K_{B^{Z^-}}} \quad (III.41)$$

alarıq.

(III.41)-dən görünür ki, fazalar arasında potensial fərqi yalnız eyni bir duzun ionlarının fazalara hərisliyi müxtəlif olsunlar ($K_{A^{Z^+}} \neq K_{B^{Z^-}}$), başqa sözlə hər bir ion üçün fazalardakı aktivliklərinin nisbəti müxtəlif olsun (III.25), fazalar arasındakı potensiallar fərqi duzun ionlarının yüklərinin cəmi artdıqca azalar (III.41). Bu potensiallar fərqi paylanma potensiali adlanır | 109 |.

Tutaq ki, ikifazalı sistemdə ya zülal, ya da nuklein turşusu və duz paylanır. Polielektroliti AzP ilə işarə edək və tutaq bu polielektrolit Z ionuna (A⁺) və P^{Z-} ionuna dissosiasiya edir. Tutaq ki, sistemdə olan A⁺B⁻ duzu A⁺ və B⁻ ionlarına parçalanır.

Fazalar arasındakı tarazlıq şərtinə görə

$$\ln K_{P^{Z-}}^* = \ln K_{P^{Z-}} - \frac{FZ^-}{RT} (U_2 - U_1) \quad (III.42)$$

A⁺ -ionu üçün

$$\ln K_{A^+}^* = \ln K_{A^+} + \frac{F}{RT} (U_2 - U_1) \quad (III.43)$$

və B⁻ -ionu üçün

$$\ln K_{B^-}^* = \ln K_{B^-} - \frac{F}{RT} (U_2 - U_1) \quad (III.44)$$

yazmaq olar.

Hər bir fazada elektroneytrallıq şərtinə görə yazı bilərik.

$$C_{A^+,1} = C_{B^-,1} + Z^- C_{P^{Z-},1} \quad (III.45)$$

$$C_{A^+,2} = C_{B^-,2} + Z^- C_{P^{Z-},2} \quad (III.46)$$

Əgər sistemdə AB duzu çoxdursa $(C_{AB} \gg Z^- C_{p^{z-}})$, $Z^- C_{p^{z-}}$ hədlərini atmaq olar. Onda (III.45) və (III.46) ifadələri

$$\begin{aligned} C_{A^+,1} &= C_{B^-,1} \\ C_{A^+,2} &= C_{B^-,2} \end{aligned} \quad \text{və} \quad (III.47)$$

kimi yazıla bilər.

Belə olan halda fazalar arasındakı potensiallar fərqi

$$U_2 - U_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{B^-}}{K_{A^+}} \quad (III.48)$$

kimi təyin olunur. $(U_2 - U_1)$ -in (III.48) qiymətini (III.42)-də yerinə yazsaq

$$\ln K_{p^{z-}}^* = \ln K_{p^{z-}} + \frac{Z}{2} \ln \frac{K_{A^+}}{K_{B^-}} \quad (III.49)$$

alırıq.

Beləliklə, (III.49)-dən görünür ki, polielektrolitin paylanma əmsalı kiçik ionların paylanma əmsalından kəskin asılıdır. İonların müxtəlif fazalara hərislikləri müxtəlif olarlarsa, $(K_{B^-} / K_{A^+} \neq 1)$ polielektrolitin paylanma əmsalı yaranan potensiallar fərqiindən asılı olacaqdır. Polielektrolitin yükü böyük olduqda $(Z^- \gg)$ bu effekt $(U_2 - U_1)$ -in kiçik qiymətlərində belə böyük olacaqdır. Xüsusi halda, A və B ionları fazalarda bərabər paylandıqda $U_1 - U_2 = 0$ olur və polielektrolit üçün $K_{p^{z-}}^* = K_{p^{z-}}$ olur.

Digər kənar hala – polielektrolit duz sistemi paylandıqda polielektrolitin miqdarı duzun miqdarına nisbətən daha çox olan hala baxsaq $(Z^- C_{p^{z-}} \gg C_{A^+ B^-})$. Belə halda (III.32) və (III.33) ifadələri

$$C_{A^+,1} = Z^- \cdot C_{p^{z-},1} \quad (III.50)$$

$$C_{A^+,2} = Z^- C_{p^{z-},2} \quad (III.51)$$

(III.50) və (III.51) ifadələrindən istifadə etsək $\ln K_{p^{z-}}^*$ üçün

$$\ln K_{p^{z-}}^* = \frac{\ln K_{p^{z-}}}{1 + Z^-} \quad (III.52)$$

qiymətini alırıq. Nəticədə zülalın molekulunun yükü artdıqca $\ln K^*$ azalır (K^* - vahidə yaxınlaşır).

IV FƏSİL. SU-POLİMER İKİFAZALI SİSTEMLƏR

§ IV.1. Su-polimer ikifazalı sistemlər

Albertson [110] tərəfindən işlənib hazırlanmış su-polimer ikifazalı sistemlər suda həll və bir-biri ilə uyuşmayan iki polimerin müəyyən konsentrasiyalı qarışıqından əmələ gəlir. Belə sistemlərin hər iki fazası su ilə zəngin olur (80÷90%) və ona görə də bioloji obyektlərin (zülallar, nuklein turşuları, viruslar, hüceyrə və s.) tədqiqi üçün çox əlverişlidir. Sistemin fazaları polimer tərkibi ilə fərqlənir (III fəsil) və hər faza hər hansı polimerlə zəngin olur. Bu fazalara fizioloji şərait yaratmaq üçün müxtəlif qeyri-üzvi duzlar daxil edilə bilər. Bioloji obyektlərin su-polimer ikifazalı sistemdə paylanmasını xarakterizə edən paylanma əmsalı (K) paylanma şəraitindən (məhitin Ph-ı, sistemin ion və polimer tərkibi temperatur və.s) və obyektin fərdi xüsusiyyətlərindən asılıdır. Bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan maddələr ikifazalı sistemdə qeyri-asılı paylanırlar. Bu xüsusiyyətinə görə su-polimer ikifazalı sistemlərdə paylanma metodu biopolimerlərin fraksiyalara ayrılmasında, təmizlənməsində preparativ metod kimi geniş istifadə olunur [111].

Xarakteristikaları ən çox tədqiq olunmuş su-polimer ikifazalı sistemlərdən molekulyar kütləsi $5 \cdot 10^5$ olan dekstran və molekulyar kütləsi 6000 olan polietilenqlikol, dekstran ($5 \cdot 10^3$) – PEQ ($6 \cdot 10^3$), fikol ($4 \cdot 10^3$) – dekstran ($40 \cdot 7701 \cdot 10^3$ kimi polimer cütləri məhlulları qarışıqlarından ibarət olan sistemləri göstərmək olar [109-111].

Preparativ məqsədlər üçün adətən dekstran ($500 \cdot 10^3$) – PEQ – (6000) – su ikifazalı sistem istifadə olunur. Bu sistemin fazalara ayrılma sürətinin böyük olması, fazaların kiçik optik sıxlığa malik olmaları, fazalarda suyun miqdarının çoxluğu (~90%) kimi bir sıra üstünlüklərini göstərmək olar. Analitik məqsəd üçün – təbii birləşmələrin və bioloji hissəciklərin nisbi hidrofobluqlarını tədqiq etmək üçün isə dekstran-40 və ya dekstran-70 və fikoldan təşkil olunmuş su-polimer ikifazalı sistemdən geniş istifadə olunur [113, 114]. Fikol-dekstran-40 və dekstran-70 – su sistemini işləyib hazırlanmış Muxoyevaya [115] görə biopolimerlər bu sistemdə paylandıqda heç bir konformasiya dəyişikliklərinə məruz qalmırlar.

Fikol – dekstran (40,70) – su ikifazalı sistemin daha bir üstünlüyü ondan ibarətdir ki, müxtəlif faza əmələ gətirən polimerlərdən təşkil olunmuş bu növ sistemlərdə paylanan maddələrin paylanma əmsallarını müqayisə etməyə

imkan verir. Zaslavski |116| göstərmişdir ki, maddələrin fikol-dekstran-40 və fikol-dekstran-70 ikifazalı sistemlərdə paylanma əmsalları həlledicilərin

$$\ln K_i = a_i \ln K_0 + b_i \quad (\text{IV.1})$$

reqressiv tənliyi ilə təsvir olunurlar. Burada K_0 - maddənin standart seçilmiş ikifazalı sistemdə paylanma əmsalı, K_i - həmin maddənin i-ci sistemdə paylanma əmsalı, a_i və b_i sabitlərdir.

a_i -kəmiyyəti ikifazalı sistemin fazalarının hidrofob xassələrinin fərqi əks etdirir:

$$a_i = \frac{\Delta G_i^{CH_2}}{\Delta G_0^{CH_2}} \quad (\text{IV.2})$$

Burada $\Delta G_i^{CH_2}$ - i-ci ikifazalı sistemdə CH_2 qrupunun bir fazadan digər fazaya keçməsi üçün lazım olan sərbəst enerji, $\Delta G_0^{CH_2}$ isə müqayisə olunan sistemdə həmin keçid enerjisidir. (IV.1) tənliyindəki b_i əmsalı müqayisə olunan ikifazalı sistemlərdə maddələrin bir fazadan digərinə keçdiyi zaman onun polyar qruplarının (hidrofil qruplarının) hidrostasiya enerjilərinin dəyişmələrinin fərqi xarakterizə edir |61,116| və paylanan maddələrin təbiətindən asılıdır. Zülalların, polinukleotidlərin, amin turşularının paylanmalarını müqayisə etdikdə b_i parametrinin sabit qalması |115| paylanan maddələrin fazaəmələgətirən polimerlərlə qarşılıqlı təsirdə olmadıqlarını göstərir. Ona görə də |114|-də paylanma əmsalının paylanan maddənin ikifazalı sistemin fazalarındakı su əhatəsi (mühit) ilə qarşılıqlı təsirlərinin fərqi xarakterizə etməsi haqqında irəli sürülən fikirlər tamamilə inandırıcıdır.

İkifazalı su-polimer sistemlərinin fazalarının su mühitinin xassələrinin fərqli olması onların polimer və ion tərkibinin müxtəlifliyinin bir başa nəticəsidir |113|. Bu fikir ilk dəfə Albertson |111| tərəfindən söylənilmiş və göstərilən fərq təqribi olaraq kəmiyyətə qiymətləndirilmişdir |117|. İkifazalı su-polimer sistemlərində fazaların hidrofobluqları arasındakı fərq metilen qrupunun fazalararası keçidi üçün lazım olan sərbəst Gibbs enerjisi ilə (ΔG^{CH_2}) xarakterizə olunmuşdur və göstərilmişdir ki, bu parametr ikifazalı sistemdə olan qeyri-üzvi duzların təbiətindən və konsentrasiyasından asılıdır. Fazaların nisbi hidrofobluqlarının fərqi ikifazalı fikol-dekstran (40) və fikol-dekstran (70) sistemləri üçün tədqiq edilmişdir |113, 116, 118| və göstərilmişdir ki, fikolla zəngin olan faza dekstranla zəngin olan fazalara nisbətən daha hidrofobdur. Baxılan ikifazalı sistemlərin fazalarının nisbi hidrofobluqları

arasındakı fərq metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjilərinin fərqi ilə xarakterizə olunur və bu fərq 10-40 Kal/mol CH₂ intervalında dəyişir. Sonradan görəcəyik ki, ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemləri üçün analoji xarakteristika 720 kal/mol CH₂ tərtibində olur [61]. İkifazalı su-polimer sistemlərində fazaların nisbi hidrofobluqlarının fərqi təyin etmək üçün Zaslavski və başqaları [113] alifatik zəncirinin uzunluqları ilə fərqlənən etalon (marker) maddələrin bu sistemlərdəki paylanma əmsallarını tədqiq etmişlər. Belə etalon maddələr kimi müxtəlif birləşmələr, o cümlədən, natrium alkilsulfatlar, alkiltrimetilammoniybromidlər, alkildimetil benzilammoniyxloridlər, alifatik yan zənciri olan amin turşularının natrium duzlarının dinitrometilləşdirilmiş törəmələri [113] və s. istifadə oluna bilər. Bu maddələrin paylanma əmsalı paylanan maddənin molekulunun karbohidrogen radikalının uzunluğundan asılılığı

$$\ln K = C + E \cdot n \quad (\text{IV.3})$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada K - paylanma əmsalı, n - karbohidrogen radikalında metil və metilen qruplarının sayı, C və E sabitlərdir. (10.3) tənliyindəki E – parametri $\ln K - n$ asılılığının bucaq əmsalını xarakterizə edir və ona görə CH₂ qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisi ilə ΔG^{CH_2}

$$\Delta G^{CH_2} = -RT \cdot E \quad (\text{IV.4})$$

kimi əlaqədardır. Tədqiqatlar [117] göstərmişdir ki, E parametri homoloji sıraya malik maddələrin seçilməsindən asılı deyildir. İkifazalı sistemlərdə fazaları nisbi hidrofobluqların fərqi fazaların əmələ gətirən polimerlərin suyun strukturuna təsirləri ilə əlaqədardır. Fazalardakı polimerlərin tərkibi və konsentrasiyası müxtəlifdir və ona görə də suyun bu fazalardakı strukturu da müxtəlif olur.

Dekstranın və polietilenqlikolun sulu məhlullarının struktur temperaturunun tədqiqi (Uberreyer [38]) bu mülahizələrin doğruluğunu təsdiq etmişdir. Zaslavski [113] göstərmişdir ki, paylanan kimyəvi birləşmələrin nisbi hidrofobluqlarını (suya hərislik dərəcəsini) qiymətləndirdikdə fazaları özlərinin nisbi hidrofobluqlarının fərqi nəzərə almaq lazımdır. İkifazalı su-polimer sisteminin fazasının nisbi hidrofobluğu dedikdə bu fazanın (məhlulun) hidrofob metilen (CH₂) qrupuna olan hərisliyi başa düşülməlidir [113,114]. Eyni zamanda qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif xarakteristikalı fazaəmələgətirən polimerlər (məsələn, müxtəlif molekulyar – kütlə paylanması olan) istifadə olunduqda eyni maddələrin nisbi

hidrofobluqları bir-birindən fərqlənilirlər [113]. Bu, xarakteristikalarına görə bir-birindən fərqlənən polimerlərin suyun strukturunu müxtəlif cür dəyişdirmələri ilə əlaqədardır. Beləliklə, belə birqiymətli nəticəyə gəlmək olar ki, su mühitinin kimyəvi tərkibi verilmiş maddənin bu mühitə olan hərisliyinə ciddi təsir göstərir. Yaranmış vəziyyətdə ən optimal yol hər-hansı ikifazlı sistemin (etalon kimi, müqayisə etmək üçün) seçilməsi və tədqiq olunan maddələrin paylanma əmsallarının bu sistemə gətirilməsidir (IV.1 tənliyi vasitəsi ilə).

(IV.3) tənliyindəki C parametrlərinin fiziki mənası [114,115]-də geniş təhlil edilmişdir. C parametrlərinin aşkar görünən fiziki mənası ondan ibarətdir ki, o, (IV.4) tənliyinə analogi olaraq paylanan molekulun iondaşıyan qrupunun paylanma əmsalının loqarifminə verdiyi paydır. Başqa sözlə, C parametri paylanan maddənin iondaşıyan fraqmentinin fazalararası keçid sərbəst enerjisinin qiymətini əks etdirir. [114]-də bu parametri hər bir fazadakı suyun ion hidratlaşmasında iştirak etmək qabiliyyətləri arasındakı fərqi xarakterizə etmək üçün istifadə olunması təklif olunmuşdur. Bu təklif ikifazlı sistemlərdə qeyri-üzvi duzlar olduqda bir çox hallarda fazalararası potensiallar fərqlərinin olmasının müşahidə olunmasına əsaslanır [111]. Əmələ gələn potensiallar fərqi qeyri-üzvi duzların təbiətindən, konsentrasiyasından və fazaların polimer tərkibindən asılıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, sistemin fazalarının nisbi hidrofobluqları arasındakı fərq də eyni faktorlardan asılıdır.

Aparılan tədqiqat işləri nəticəsində [113-115] məlum olmuşdur ki, bu parametr fazalardakı suların paylanan maddələrin iondaşıyan fraqmentləri ilə qarşılıqlı təsire girmək qabiliyyətlərinin fərqlərini, başqa sözlə, ion hidratlaşması prosesində iştirak etmə qabiliyyətinin fərqlərini əks etdirir. Bu fərq fazaların həcmində molekullararası qarşılıqlı təsirdə iştirak etməyən suyun miqdarı və daxili enerjisi ilə müəyyən olunur. Sözsüz ki, bu parametərə təsir edən bütün faktorları nəzərə almaq çətindir. Lakin ion hidrotasiyası prosesinin spesifikliyi bu prosesin kəmiyyətə qiymətləndirilməsini zəruri edir.

(IV.3) tənliyindəki E və C parametrlərini uyğun olaraq fazaların nisbi hidrofobluqlarının və fazaların hidrotasiya etmə qabiliyyətlərinin fərqi kimi istifadə edərək istənilən maddənin ikifazlı su-polimer sisteminə paylanma əmsalını

$$\ln K = n_0^{CH_2} E + mC \quad (IV.5)$$

kimi göstərmək olar (təsvir etmək olar). Burada K, E və C kəmiyyətlərinin mənası bir qədər əvvəl müzakirə olunmuşdur. m paylanan maddələrin bütün iondaşıyan qruplarının hidrotasiya qarşılıqlı təsirlərinin intensivliyini etalon

maddənin ionogen qrupunun hidratasiya qarşılıqlı təsirinə nisbətini xarakterizə edir. |115| və |116|-da etalon (marker) maddə kimi alifatik yan zəncirə malik dinitrofenilləşdirilmiş amin turşuları götürülmüşdür. Ona görə marker maddənin ionogen qrupu kimi α -karboksil qrupu götürülmüşdür; $n_0^{CH_2}$ - paylanan bütün maddənin su mühiti ilə qarşılıqlı ion hidratasiyasından başqa bütün təsirlərin intensivliklərinin metilen qrupu ilə su mühitinin qarşılıqlı təsirinin intensivliyinə nisbətini xarakterizə edir. İonogen qrupları olmayan birləşmələr üçün (IV.5) ifadəsindəki ikinci hədd sıfıra bərabər olur.

(IV.5) tənliyi bəzi zülalların |47|, peptidlərin |121|, peptidlərin |123| nisbi hidrofobluqlarının qiymətini tapmaq üçün müvəffəqiyyətlə istifadə olunmuşdur.

Beləliklə, sadalanan işlərdə qeyd olunur ki, maddənin su mühitinə hərisliyi maddənin kimyəvi təbiətindən asılı olmaqla yanaşı, eyni zamanda su mühitinin xarakteristikalarından da asılıdır. |113-115|-də göstərilmişdir ki, ikifazlı su-polimer sistemlərində fazaların polimer və ion tərkibi dəyişdikdə hər iki parametrin (C,E) qiymətlərinin dəyişdiyi müşahidə olunur. Bunun nəticəsində müxtəlif iondaşıyan təbii birləşmələrin su mühitinə olan hərisliyi su mühitinin ion tərkibindən asılıdır |115|. Amin turşuları tərkibinə və üçüncü tərtib strukturuna (konformasiyasına) görə bir-birinə çox yaxın olan müxtəlif heyvanların qanından alınmış albuminlər müxtəlif duz tərkibli sistemlərdə müxtəlif nisbi hidrofobluqlara malikdirlər. Məsələn, qoyun qanının albuminin duz tərkibi (0,11 mol bufer (pH=7,4)) olan sistemdə nisbi hidrofobluğu -4,6 CH_2 qrupunun, ion tərkibi (0,15 mol NaCl 0,01 mol buferdə pH=7,4) olan sistemdə isə -22,6 CH_2 – qrupunun nisbi hidrofobluğuna ekvivalentdir. Donuz qanından alınan albuminin isə həmin sistemlərdə nisbi hidrofobluqları uyğun olaraq +2,1 və -24,5 CH_2 qrupunun nisbi hidrofobluğuna ekvivalentdir. Donuz qanından alınan albuminin isə həmin sistemlərdə nisbi hidrofobluqları uyğun olaraq +2,1 və -24,5 CH_2 qrupunun nisbi hidrofobluğuna ekvivalentdir |117, 119|. Təcrübələr göstərmişdir ki, maddələrin nisbi hidrofobluqları onların kimyəvi təbiətindən, strukturundan və su əhatəsinin tərkibindən asılı olmaqla yanaşı molekulun konformasiyasından da asılıdır. Bəzən kimyəvi birləşmələrin konformasiya dəyişiklikləri onların nisbi hidrofobluqlarına molekula daxil edilən əvəzedicilərin göstərdiyi təsirdən də güclü təsir edir |120|.

Beləliklə, müxtəlif müəlliflərin apardığı çoxlu sayda tədqiqatlar göstərdi ki, maddələrin nisbi hidrofobluqları onların kimyəvi təbiətindən, molekulun məhluldakı strukturu və konformasiyasından və onların əhatəsində olan su mühitinin kimyəvi tərkibindən asılıdır.

Göründüyü kimi su mühitinin tərkibinin kimyəvi birləşmələrin nisbi hidrofobluğuna təsiri bioloji sistemlərdə gedən proseslərdə mühüm rol oynaya bilər.

Su mühitinin tərkibinin təbii birləşmələrin nisbi hidrofobluqlarına təsirinin bioloji proseslərdə rolu haqqında irəli sürülmüş hipotezlərdən biri ondan ibarətdir ki, [47] qan plazmasında zülalların mikroəhatəsinin ion tərkibinin dəyişməsi bu zülalların plazmaya və qan damarlarının divarlarına olan hərislik dərəcəsinə təsir edir və bu da öz növbəsində biomakromolekulların qana sorbsiya və desorbsiya proseslərinə təsir edir [148]. Liposomların canlı orqanizmdə istiqamətlənmiş nəqli haqqında analoji hipotez ondan ibarətdir ki, liposomların toxumalarda və orqanlarda paylanması onların səthlərinin nisbi hidrofobluqları ilə müəyyən olunur və onların su əhatəsinin kimyəvi tərkibindən asılıdır [54]. Müxtəlif insanların və heyvanların qanlarından alınmış albuminlərin və eritrositlərin nisbi hidrofobluqları ilə onların su mühitinin ion tərkibi arasında müəyyən olunmuş korrelyasiya əlaqələri [47] və [54]-də irəli sürülən hipotezləri dolayı yolla olsa da təsdiq edir. İnsanın və müxtəlif heyvanların qanlarının bütün zülallarının birgə nisbi hidrofobluqlarının verilmiş bioloji növ üçün sabit qalması az əhəmiyyətli olmayan faktlardandır və onu göstərir ki, qanda kiçikmolekullu komponentlərin tərkibinin dəyişməsi bütün zülalların su mühiti ilə qarşılıqlı təsirinə göstərdiyi təsir çox cüzdür. Bu mülahizələr kimyəvi maddələrin nisbi hidrofobluqları ilə onların bioloji aktivliyi arasındakı əvvəlki fəsildə baxılan münasibətlər haqqındakı müzakirələrə müəyyən aydınlıq gətirir. Başqa sözlə qəbul etmək lazımdır ki, canlı orqanizmə tarazlıqda olan sistem kimi baxmaq ideyası düzgün ideyadır. Bütün bioloji sistemlərdə ümumi həlledici su olduğundan hesab etmək olar ki, su-polimer ikifazlı və ya çoxfazlı sistemlər kifayət qədər yaxşı yaxınlamada bioloji çoxfazlı sistemlərin modeli kimi qəbul oluna bilər [74,75].

Məlum olduğu kimi çoxfazlı su-polimer sistemlərində kimyəvi birləşmələrin paylanmasını müəyyən edən əsas xarakteristikaları ayrı-ayrı fazaların hidrofobluqları və fazalardakı suyun ion qruplarının hidratasiyasında iştirak etmə qabiliyyətidir. Bu xarakteristikalar fazalarda olan polimerlərin və ionların suyun strukturuna təsiri ilə əlaqədardırlar [114, 116]. Müxtəlif bioloji mayelərin, toxuma və hüceyrədaxili mayelərin makromolekulyar və ion tərkibləri müxtəlif olduğundan bu mayelərin su mühitinin strukturları bir-birindən fərqlənirlər. Su-polimer ikifazlı sistemlərin xarakteristikalarının tədqiqi ilə məşğul olan müəlliflər [112-119, 121-124] fazaların nisbi hidrofobluqlarının fərqlərinin ölçüsü kimi metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisi götürmüşlər. Bu xarakteristika

üzvü birləşmələrin nisbi hidrofobluqlarını qiymətləndirmək üçün də geniş istifadə olunur (122-123). Ona görə müxtəlif maddələrin su-üzvi birləşmə ikifazlı sistemlərdə paylanmasına baxaq.

§ IV.2. Su-üzvi birləşmə ikifazlı sistemlər

Məlum olduğu kimi, maddələrin istənilən ikifazlı sistemdə tarazlıq paylanması bu maddənin kimyəvi potensialının hər iki fazada eyni qiymət alması ilə xarakterizə olunur.

$$\mu^I = \mu^{II} \quad (IV.6)$$

Buradan maddənin su-üzvi birləşmə ikifazlı sistemində tarazlıq paylanma əmsalı (K)

$$K = \frac{C_{\text{üzvi}}}{C_{H_2O}} \quad (IV.7)$$

ilə maddənin su fazasından üzvi fazaya keçid sərbəst enerjisi ($\Delta G_{H_2O \rightarrow \text{üzvi}}$) arasında

$$\Delta G_{H_2O \rightarrow \text{üzvi}} = RT \ln K \quad (IV.8)$$

münasibətini alırıq. Burada T mütləq temperatur, R – universal qaz sabiti, C_{H_2O} və $C_{\text{üzvi}}$ - paylanan maddənin uyğun olaraq su və üzvi birləşmə fazasındakı molyar hissələrlə ifadə olunan konsentrasiyalarıdır. Molyar hissə ilə molyar konsentrasiya arasında münasibəti nəzərə alsaq paylanma əmsalının loqarifmi üçün

$$\log K = \log \left(\frac{C'_{\text{üzvi}}}{C'_{H_2O}} \right) + \log \left(\frac{V_{H_2O}^0}{V_{\text{üzvi}}^0} \right) \quad (IV.9)$$

alırıq. Burada $C'_{\text{üzvi}}$ və C'_{H_2O} paylanan maddənin üzvi və su mühitindəki molyar konsentrasiyaları, $V_{H_2O}^0$ və $V_{\text{üzvi}}^0$ - isə sistemin su və üzvi fazalarının molyar həcmələri.

Maddələrin ikifazlı su-üzvi birləşmə sistemlərində paylanmasını termodinamik olaraq xarakterizə etdikdə fərz edilir ki, [124] sistemin fazaları bir-birlərinə qarışmırlar, lakin məlumdur ki, əslində bu şərt ödənmir.

Kimyəvi birləşmələrin nisbi hidrofobluqlarını tədqiq etmək üçün yararlı olan ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemlərini əmələ gətirmək üçün dietil efiri, xloroform, zeytun yağı, H-butanol, H-oktanol və s. kimi doymuş karbohidrogenlərdən istifadə olunmuşdur [61, 125, 126]. Hal-hazırda qeyri-polyar mühit yaratmaq üçün ən optimal həlledici H-oktanol hesab olunur və kimyəvi maddələrin nisbi hidrofobluqlarını qiymətləndirmək üçün geniş istifadə olunur. Maddənin sistemin qeyri-su fazasından su fazasına köçürülməsi nəzəri olaraq təhlil edildikdə hesab edilir ki, [61] paylanma prosesinə molekulun bu fazanın birindəki boşluqdan digərindəki boşluğa köçürülməsi kimi baxmaq olar. Pekkerin [61] fikrinə görə maddələrin ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemində paylanmasını tədqiq etdikdə paylanan molekulların ölçülərini nəzərə almaqla yanaşı sistemin fazalarının strukturlarına xüsusi diqqət yetirmək lazımdır. Bu model eyni maddələrin müxtəlif su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemlərdə paylanma əmsallarının fərqlənməsi ilə çox yaxşı uzlaşır [30, 61, 126]. Bu əmsallar bir-birilə reqressiv tənliklərlə əlaqədardırlar (IV.1 tənliyi).

Müxtəlif kimyəvi təbiətli maddələrin ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemlərində paylanma əmsallarını müqayisəli təhlil etdikdə tədqiqatçılar paylanan maddələrin üzvi mühitlə spesifik solvatasiya olunması proseslərinin təsiri ilə əlaqədar tədqiqatçılar çətinliklərlə rastlaşmalı olmuşlar [61, 126, 127]. Ona görə bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün iki yanaşma təklif olunmuşdur: a) bu yanaşmada maddələrin (üzvi birləşmələrin) nisbi hidrofobluqlarını qiymətləndirmək üçün suyun hər bir üzvi həlledicidə həllolma qabiliyyəti təyin olunur [126]; b) analogi göstərici kimi metilen qrupunun ikifazalı sistemin su fazasından üzvi fazaya hipotetik keçidin sərbəst enerjisi götürülür [30, 122, 123]. İkinci göstəricinin üstünlüyü bu parametrin həm qeyri-su mühitinə, həm də üzvi birləşmənin doymuş sulu məhlulünün xassələrinə olan həssaslığı ilə əlaqədardır.

Əvvəlki paragrafda qeyd etdiyimiz kimi Vanq [31] su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemin su fazasına əlavə olunan elektrolitlərin bu sistemin xassələrini dəyişdirdiyini müşahidə etmişdir. [31]-də göstərilmişdir ki, hətta ion daşımayan birləşmələrin su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemlərdə paylanma əmsalları H-oktanol-su və H-oktanol bufer sistemləri üçün bir-birindən fərqlənirlər və bu fərq bufer duzlarının təbiətlərindən asılı olur. Bu zaman maddənin müxtəlif ikifazalı sistemlərdəki paylanma əmsallarını bir-biri ilə əlaqələndirən IV.1 tipli reqressiv tənliklərdəki a_i və b_i əmsalları da (fiziki mənalı V fəsil Ə1-də təhlil edilmişdir) da fərqlənirlər. Məsələn, iondaşımayan maddənin H-oktanol-su və H-oktanol-0,01m asetat buferi (pH=4,0) sistemlərindəki paylanma əmsalları bir-biri ilə

$$\log K_0 = -0,020 + 0,988 \log K_I \quad (\text{IV.10})$$

reqressiv tənliyi ilə, həmin maddənin H - oktanol - su və H - oktanol - 0,01m fosfat buferi (pH=7,4) sistemlərindəki paylanma əmsalı

$$\log K_0 = -0,045 + 0,992 \log K_{II} \quad (\text{IV.11})$$

reqressiv tənliyi ilə, H-oktanol-su və H-oktanol 0,01m bikarbonat buferi (pH=9,2) sistemləri üçün isə

$$\log K_0 = -0,025 + 0,997 \log K_{III} \quad (\text{IV.12})$$

reqressiv tənliyi ilə təsvir olunurlar. Burada K_0 - iondaşımayan birləşmənin H-oktanol-su ikifazalı sistemdə paylanma əmsalı, K_I, K_{II} və K_{III} isə H-oktanol üzvi faza ilə su fazası müxtəlif buferlərlə əvəz olunan sistemlərdə paylanma əmsallarıdır. b_i əmsalının fiziki mənasını nəzərə alsaq (IV.10 - IV.12) tənliklərindən belə nəticəyə gəlmək olur ki, sistemdə paylanan maddələrin solvatasiya və hidratasiya qarşılıqlı təsirləri buferin təbiəti və turşuluğundan (pH) nəzərə cərpacaq dərəcədə asılıdır.

a_i - əmsalının həmin tənliklərdəki qiymətlərinin müqayisəsindən görünür ki, ikifazalı sistemin su fazasının hidrofobluğu pH – kiçik olduqca təmiz suyun hidrofobluğundan daha çox fərqlənir.

Külli miqdarda kimyəvi birləşmələrin müxtəlif üzvi birləşmələrdən təşkil olunmuş ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemlərində paylanma əmsallarının təhlili nəticəsində üzvi birləşmələrin nisbi hidrofobluqları şkalası yaradılmışdır [30, 122, 123], nisbi hidrofobluqlar metilen qrupunun ikifazalı sistemin üzvi fazasından su fazasına hipotetik keçidinin sərbəst enerjisi ilə ifadə olunmuşlar.

Kimyəvi maddələrin ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemindəki paylanma əmsalına təsir edən faktorlara nəzər salaq. Hər şeydən əvvəl maddələrin nisbi hidrofobluqlarının paylanma metodu ilə qiymətləndirilməsinin bu parametrin maddələrin suda və üzvi birləşmədə həllolma qabiliyyətini ölçməklə qiymətləndirilməsinə nisbətən üstünlüyünü qeyd etmək lazımdır. Qeyri-polyar maddənin suda həllolması prosesini nəzəri olaraq üç hipotik mərhələyə bölmək olar [128]: 1) həll olan maddənin ilkin təmiz maddə mühitindən uzaqlaşdırılması; 2) suda həll olan maddənin ölçülərinə uyğun boşluğun yaradılması; 3) həllolan maddənin molekulunu ilkin vəziyyətdən sudakı boşluğa köçürülməsi. Maddənin ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemində

paylanması onun fazanın birindən digərində yaradılmış boşluğa köçürülməsi proses kimi baxmaq olar [61]. Paylanma metodunun üstünlüyü ondan ibarətdir ki, bu metodda həll olan maddənin təmiz fazasındakı molekullararası qarşılıqlı təsirləri nəzərə almaq ehtiyacı yoxdur. Bundan əlavə, bu metodla suda və üzvi mühitdə yüksək qabiliyyətinə həllolma malik olan maddələri tədqiq etmək mümkündür. Aydındır ki, belə maddələri həllolma qabiliyyətlərinin müqayisəsi metodu ilə tədqiq etmək olmaz.

Beləliklə, həm paylanma prosesi, həm də həll olma prosesi ikifazlı sistemin su fazasında paylanan maddənin molekulunun ölçüsünə uyğun boşluğun hansı dərəcədə asanlıqla yarana bilməsindən asılıdır. Melander və Xorvatin [32] hipotezinə görə su fazasında qeyd olunan boşluğun əmələ gəlməsi sərbəst enerjisi suyun halından (strukturundan) asılıdır. [31]-də müəyyən olunmuşdur ki, ikifazlı sistemin su fazasında olan qeyri-üzvi duzlar boşluğun əmələgəlmə sərbəst enerjisinə güclü təsir göstərirlər. Buradan belə bir məntiqi nəticə çıxarmaq olar ki, su fazasında olan üzvi həlledici də əmələ gələn boşluğun sərbəst enerjisini dəyişdirəcəkdir. Ona görə üzvi həlledicilərin nisbi hidrofobluqlarının su-üzvi birləşmə ikifazlı sistemlərdə metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjinin təhlilindən alınan qiymətləri, əslində, üzvi birləşmələrdən çox üzvi birləşmə ilə doymuş məhlul əmələ gətirən su fazası ilə su ilə doymuş buxar əmələ gətirən üzvi həlledici fazasının aralarındakı nisbi hidrofobluqlarının fərqi xarakterizə edir. Buna misal olaraq [30]-da alınmış nəticələri göstərmək olar. [30]-da göstərilmişdir ki, H-oktanol-su ikifazlı sistemin su fazasında 0,11M fosfat buferi (pH=7,4) daxil etdikdə metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisi 720 kkal/mol qiymətindən 618 kkal/mol qiymətinə qədər dəyişir [61].

Yəqin ki, hesab etmək olar ki, ikifazlı su-üzvi birləşmə sisteminə daxil edilən digər əlavələr, məsələn, suda həll olan yüksək molekullu birləşmələrdə su fazasının xassələrini analogi olaraq dəyişəcəklər. Ubrreyterin [38] suda həll olan polimerlərin suyun struktur temperaturuna təsirini tədqiq edərkən aldığı nəticələr deyilənləri sübut etdi. Özlülüyn temperaturdan asılılığının tədqiqi [38] göstərdi ki, dekstran və poliakrilamid suyun strukturunu dağıdır. Jelatin isə onu strukturlaşdırır, polivinilpirrolidon suda təmiz sudan fərqli başqa bir stabil struktur formalaşdırır. Ümumiyyətcə [38]-ə görə bəzi polimerlər suyu strukturlaşdırır, bəziləri onun strukturunu dağıdır, bəziləri isə suyun strukturun nəzərə cərpacaq təsir göstərmir.

Beləliklə, elmi ədəbiyyatın təhlili iki prinsipial nəticəyə gətirib çıxarır:

- 1) Əksər sintetik və bioloji polimerlər suyun strukturunu dəyişdirir; 2) Maddələrin suyun strukturuna kəmiyyətcə təsirini su fazasına bu maddələr

daxil edilmiş ikifazalı su-üzvi birləşmə sistemində metilen qrupunun fazalararası keçid sərbəst enerjisinin qiyməti ilə xarakterizə etmək olar.

VI.6. İkifazalı sistemlərin ayırma qabiliyyəti

Hüceyrə hissəciklərinin, ümumiyyətlə bioloji hissəciklər qarışıqlarının komponentlərə ayrılması onların hər birinin xassələrinin ayrılıqda tibbi-bioloji aspektlərdə tədqiq olunması üçün çox vacibdir. Lakin bioloji hissəciklərin yerinə yetirdikləri bioloji funksiyaları müəyyən edən konformasiyaları və molekulüstü strukturları çox zərif olduqlarından xarici təsirlərə (temperatur, təzyiq, mexaniki təsirlər və s.) məruz qaldıqda denaturasiyaya uğrayırlar (öz nativ xassələrini itirirlər). Ona görə bioloji hissəciklərin ayrılma metodları seçildikdə çox dəqiq olmaq tələb olunur. Başqa sözlə hissəcikləri ayıran mühit «yumşaq» olmalıdır. Deyilənləri təmin edən metodların ən əlverişlisi polimer-polimer-su və polimer-elektrolit ikifazalı sistemləridir. Bu növ ikifazalı sistemlərin fazaları hidrofob və hidrofil qarşılıqlı təsirlərin formalaşmış incə balansı ilə müəyyənləşən termodinamik hallarının müxtəlifliyi ilə fərqlənilir. Bu isə, öz növbəsində bu fazalarda maddələrin həllolma qabiliyyətini müəyyənləşdirir.

Beləliklə, ikifazalı sistemlərdə paylanan bioloji hissəciklərin komponentləri sistemin fazalarında formalaşmış müxtəlif su strukturların hərisliklərinə uyğun olaraq toplanacaqlar.

Əvvəlki paraqraflarda göstərildiyi kimi biopolimerlərin və kiçikmolekullu birləşmələrin ikifazalı sistemlərdə paylanmasını hidrofob və ion hidratlaşması qarşılıqlı təsirlər çərçivəsində izah etmək olur. Bu qarşılıqlı təsirləri kəmiyyətcə xarakterizə etmək üçün marker maddələrin – dinitrofenilləşdirilmiş α - amin turşularının natrium duzlarının homoloji sırasının paylanmasına baxılır. Bu maddələrin molekullarının bəzi xarakteristikaları cədvəl V.1-də verilmişdir. Həmin homoloji sıranın ikifazalı sistemdə paylanma əmsalı ($K = C_I/C_{II}$) ilə yan alifatik zəncirin uzunluğu (metilen qruplarının sayı) arasındakı asılılıq tədqiq olunan sistemlər üçün

$$\ln K = C + E \cdot n_{CH_2} \quad (VI.21)$$

xətti tənliklə təsvir olunur. Burada C və E sabitləri uyğun olaraq paylanan maddənin molekulun polyar (ion hidratlaşması) və qeyri-polyar hissələrinin paylanma əmsalına verdikləri paylardır.

Paylanma əmsalı K molekulun bütövlükdə, C və E sabitləri isə onun polyar (hidrofil) və qeyri-polyar (hidrofob) fraqmentlərinin sistemin bir fazasından digər fazasına keçməsi üçün sərf olunan sərbəst enerjilərlə

$$\Delta G_{I \rightarrow II} = -RT \ln K = -RT(C + E \cdot n_{CH_2}) \quad (VI.22)$$

və ya

$$\Delta G_{I \rightarrow II} = \Delta G_{I \rightarrow II}^C + \Delta G_{I \rightarrow II}^E \quad (VI.23)$$

düsturu ilə əlaqədardır.

III fəsildə gördüyümüz kimi geniş tətbiq olunan polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərdə: dekstran-PVPD-su, dekstran-PEQ-su, dekstran-fikoll-su və s. sistemlərində marker maddələrinin paylanmasının tədqiqi göstərdi ki, bu sistemlərdə də (VI.21) tənliyi ödənilir. Bununla yanaşı C və E parametrlərinin bir-biri ilə

$$C = n^* \cdot E \quad (VI.24)$$

münasibəti ilə əlaqədar olduğu müşahidə olunmuşdur. (VI.24) münasibətinin ödənilməsi (VI.21)-dən göründüyü kimi maddənin fazalarda bərabər paylanmasına - ($K=1$) və

$\ln K = 0$ (VI.24) şərtinə uyğun gəlir və bu paylanma sistemin polimer tərkibindən asılı olmur.

Aydınır ki, (VI.24) şərtinin ödənilməsi iki halda mümkündür:

a) Sistem homogendir, heç bir fazalara ayrılma yoxdur, sistemin bütün nöqtələri eyni hüquqludur, maddə sistemdə bərabər paylanmışdır; b) maddənin bir fazadan digər fazaya köçürülməsi üçün lazım olan sərbəst enerjinin $RT \ln K = 0$ olması üçün hidrofob və hidrofil fraqmentlərinin bir fazadan digər fazaya köçürülməsi üçün lazım olan sərbəst enerjilər qiymətə bərabər, işarəyə əks olmalıdırlar

$$(RT C = -RT E n_{CH_2}) \quad (VI.25)$$

n^* -mütənasiblik əmsalının fiziki mənasını başa düşmək üçün C və E parametrlərinin fiziki mənalara yenidən nəzər salmaq. Paylanan maddənin hidrofil fraqmenti ikifazalı sistemin hər iki fazasında hidratlaşmış olurlar (ion hidratlaşması). Lakin fazalardan suyun termodinamik halları müxtəlif olduğundan hidratlaşma sərbəst enerjiləri də müxtəlif olacaqdır ($G_{hid}^I \neq G_{hid}^{II}$). Bu fraqmentin bir fazadan digər fazaya müstəqil keçdiyini fərz etsək, onda köçmə sərbəst enerjisi

$$\Delta G_{fil}^{I \rightarrow II} = G_{fil}^I - G_{fil}^{II} \approx RTC \quad (VI.26)$$

olacaqdır. Digər tərəfdən analogi olaraq paylanan maddənin hidrofob fraqmentinin birinci fazadan ikinci fazaya hipotetik (müstəqil) keçmə sərbəst enerjisi fazalardakı hidrofob hidratlaşması sərbəst enerjilərinin fərqinə bərabər

$$(\Delta G_{fob}^{I \rightarrow II} = G_{fob}^I - G_{fob}^{II}) = RTE n_{CH_2} \quad (VI.27)$$

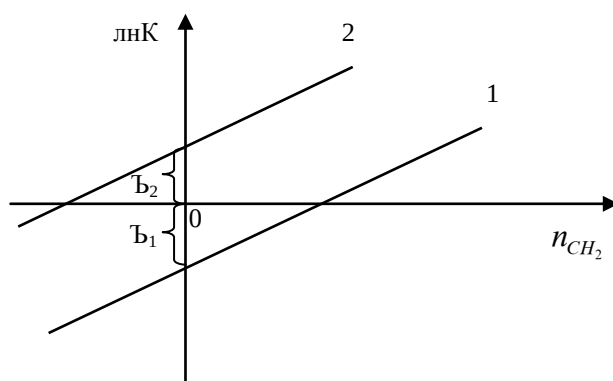
olacaqdır. Maddənin bərabər paylanması isə bu iki enerjilərin fərqinin sıfır olması deməkdir.

$$\Delta G_{fob}^{I \rightarrow II} - \Delta G_{fil}^{I \rightarrow II} = 0 \quad (VI.28)$$

Buradan aydın olur ki, sistemin fazalarındakı suyun termodinamik halları arasındakı fərq böyük olduqda metilen qruplarının $n^* = \frac{C}{E}$ hipotetik sayı daha böyük olacaqdır. Beləliklə n^* - ikifazalı sistemin ayırma qabiliyyətini xarakterizə edəcəkdir.

Doğrudan da marker maddəsinin hidrofil fraqmentinin dəyişməyən, hidrofob fraqmentində isə metilen qruplarının sayının dəyişdiyini nəzərə alsaq, n^* - fazaları hidrofobluqları arasındakı fərqi xarakterizə etdiyini görürük, yəni fazaların hidrofobluqları arasındakı fərq n^* sayda metilen qruplarının hidrofobluqlarının qiymətinə bərabər olur. Nisbi hidrofobluq isə bir metilen qrupunun birinci fazadan ikinci fazaya keçid sərbəst enerjisi olduğundan n^* kəmiyyətinin qiymətinin artması sistemin paylanan hissəciklərin ayırma qabiliyyətinin böyük olduğunu göstərir.

Təcrübələr göstərir ki, $\ln K - n_{CH_2}$ asılılığı müxtəlif ikifazalı, sistemlər üçün müxtəlif xarakter daşıyır. Şəkil VI.9-da bu asılılıq iki xarakterik hal üçün göstərilmişdir.



Şəkildən göründüyü kimi 1-ci halda $\ln K - n_{CH_2}$ asılılığı absis oxunu n_{CH_2} -nin müsbət qiymətində (C-kəmiyyəti mənfi qiymət alır), 2-ci halda isə n_{CH_2} -nin mənfi qiymətində kəsir. Hər iki halda ($\ln K = 0$ və $K = 1$ halı) hidrofob və hidrofil effektlərin bir-birini kompensə etməsi halına uyğun gəlir.

Elmi ədəbiyyatdan məlumdur ki, C/E – nisbəti istifadə olunan su-üzvi birləşmə ikifazalı sistemdə verilmiş polyar qrup üçün sabit olub suyun həmin üzvi həlledicidə həllolma qabiliyyətindən asılıdır.

$$\left(\frac{C}{E}\right)_i = a + b \cdot \lg(S_{H_2O})_i \quad (VI.29)$$

Burada (S_{H_2O}) - i-ci su-üzvi ikifazalı sistemdə suyun üzvi birləşmədə həllolma qabiliyyəti, a və b əmsalları isə sabit kəmiyyətlər olub marker maddələrin kimyəvi tərkibindən asılıdır.

İkifazalı polimer-polimer-su sistemləri üçün bu asılılıq

$$n^* = \alpha + \gamma \cdot \lg(f_I^{H_2O} / f_{II}^{H_2O}) \quad (VI.30)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada $f_I^{H_2O}$ və $f_{II}^{H_2O}$ suyun fazalardakı aktivlik əmsalları, α və γ isə sabit əmsallardır. Başqa sözlə desək, n^* kəmiyyətinə müxtəlif fazalardakı suyun strukturlarındakı fərqi göstərən xarakteristika kimi baxmaq olar. Bu strukturlar isə öz növbəsində suyun müxtəlif fazalardakı aktivlik əmsalları ilə əlaqədardırlar.

Bu kəmiyyəti böyük qiymət alması sistemin böyük ayırma qabiliyyətinə malik olması deməkdir. Cədvəl VI.14-də bir sıra ikifazalı polimer-polimer-su sistemlərin fizioloji mühitdə (pH=7,4) ayırma qabiliyyətləri verilmişdir.

Göründüyü kimi n^* -parametrinin qiymətlərinə görə ikifazlı sistemlər fikoll>PVPD>PEQ ardıcılığı ilə düzülürlər.

Cədvəl VI.14

Polimer-polimer-su sistemləri üçün

n^* -kəmiyyətinin qiymətləri

№	Sistem	0,15 mol/kq NaCl 0,01 mol/kq FB*	0,11 mol/kq FB
1	Dekstran-PEQ	$1,71 \pm 0,05$	$3,96 \pm 0,05$
2.	Dekstran-PVPD	$1,22 \pm 0,04$	$7,06 \pm 0,05$
3.	Dekstran-fikol	$5,99 \pm 0,05$	$8,30 \pm 0,06$

Cədvəl VI.15

№	Sistemlər	N*
1	PEQ-Li ₂ SO ₄ -H ₂ O	$7,31 \pm 0,09$
2	PEQ-Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	$7,03 \pm 0,08$
3	PEQ-CoSO-H ₂ O	$9,24 \pm 0,08$
4	PEQ-ZnSO ₄ -H ₂ O	$9,06 \pm 0,09$
5	PEQ-MgSO ₄ -H ₂ O	$9,16 \pm 0,09$
6	PEQ-Al ₂ (SO ₄) ₃ -H ₂ O	$11,08 \pm 0,08$

Təcrübələr göstərir ki, $|171|$ polimer-qeyri-üzvi elektrolit ikifazlı sistemlərin ayırma qabiliyyətlərini marker maddələrin yuxarıda göstərilən paylanması vasitəsilə tapmaq olar. Göstərilmişdir ki, $|179|$ bu sistemlər üçün də $C=n^*E$ ödənilir. Şəkil VII.3-də və cədvəl VI.15-də uyğun olaraq tədqiq olunan bir sıra polimer-qeyri-üzvi elektrolit ikifazlı sistemlərin binodal

əyriləri və ayırma qabiliyyətlərinin qiymətləri verilmişdir. Alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, binodal əyrisi koordinat başlanğıcına yaxın olan ikifazlı sistemin ayırma qabiliyyəti daha böyük olur. Belə bir əlaqənin mövcudluğu sistemdə marker maddələrin paylanmadan həmin sistemin binodal əyrilərinə görə ayırma qabiliyyətini təyin etməyə imkan verir.

Nəhayət qeyd etmək lazımdır ki, elmi ədəbiyyatın təhlili və alınan nəticələr göstərir ki, hal-hazırda ən böyük ayırma qabiliyyətinə malik olan sistem $\text{PEQ-Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – su sistemidir ($n^*=11,8\pm0,08$, cədvəl VI.15). Bu sistem tapıldıqdan sonra geniş tədqiq olunmuş və BDU-nun fizika problemləri institutunun bioloji sistemlər fizikası laboratoriyası adından patentləşdirilmişdir. (Patent P990089, 94/000415, 17.08.94, təsdiq olunub 26.05.99).

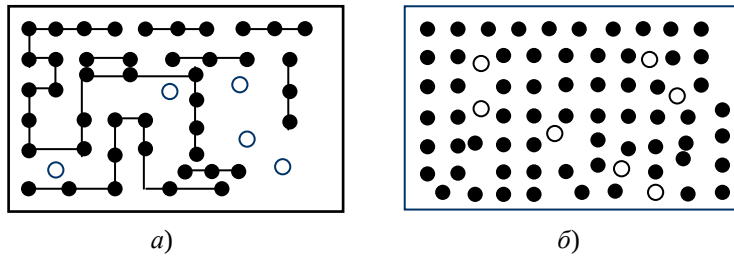
Ə VI.7. İkifazlı sistemlərdə termodinamik

qarşılıqlı təsir parametri.

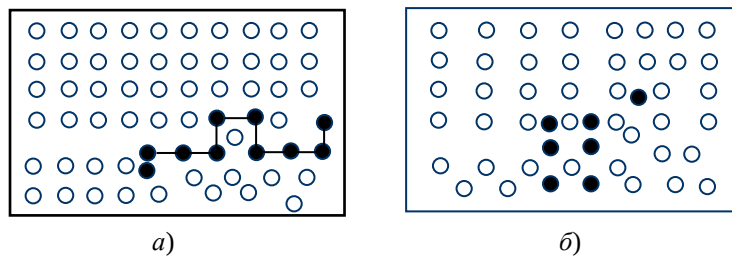
Flori-Xaqqins nəzəriyyəsi

Adi məhlullarda olduğu kimi polimer məhlullarının formalaşmasında komponentlər arasındakı qarşılıqlı təsirlər və onların ölçülərindən və konformasiyalarından asılı olan düzülüşləri mühüm rol oynayır.

Ən sadə məhlul kimi həllolma zamanı entalpiyanın dəyişmədiyi atermik məhlulu ($\Delta H=0$) götürmək olar. Belə məhlullar üçün termodinamik nəzəri hesablamalar Floriyə və Xaqqinsə mənsubdur [200-203]. Bu nəzəriyyədə məhlulların VI.10 və VI.11 şəkillərində təsvir olunan kvazi kristallik qəfəs modelindən istifadə olunmuş və hesablamalarda qəbul olunur ki, həllolma zamanı məhlulun həcmi dəyişmir və əgər cüzi də olsa dəyişmə varsa, bu dəyişmənin qatışığın entropiyasına və entalpiyasına təsiri yoxdur.



Шякил ВІ.10. Шялледіѣинин кичик
консентрасійаларында
квази-крystalлик гяфяс модели:
а) бир-бири иля зяньирля баълы олан гара кцряляр;
б) сярбаст гара кцряляр.



Шякил ВІ.11. Шялледіѣинин бюйцк
консентрасійаларында
квази-крystalлик гяфяс модели:
а) бир-бири иля зяньирля баълы олан гара кцряляр;
б) сярбаст гара кцряляр.

Şəkillərdə (VI.10, VI.11) göstərilən ağ kürələr həlledici molekullarını, qara kürələr isə kimyəvi rabitə ilə bağlanmış və ya aralarında kimyəvi rabitə olmayan hidromonomerlərdən ibarət olan zəncir halqalarını göstərir. Daha sonra fərz edilir ki, həlledici molekulları polimerin hidromonomer molekulları və zəncir halqaları ilə yerini dəyişə bilər. Bu axıncı hal polimer zənciri əyilmiş (bükülmüş) halqa olduqda ola bilər. Müxtəlif növ molekulların bu cür dəyişmələri onların vəziyyətlərinin, yerləşmə üsullarının (termodinamik ehtimalın) artmasına səbəb olur və bu da öz növbəsində sistemin entropiyasının artmasına gətirib çıxarır. Aydınır ki, qatışıqın entropiyası həlqələr arasındakı rabitənin olub-olmamasından və məhlulun konsentrasiyasından asılı olacaqdır.

Həlledicinin kiçik konsentrasiyalarında, yəni həllolmanın və ya şişmənin ilk mərhələsində (şəkil VI.10) ağ kürələrin hər iki halda qara kürələrin zəncirlə bağlı olan (VI.10a) və sərbəst olan hallarında (VI.10b) yerləşmə üsulları eynidir və bu zaman ağ kürələr qara kürələrlə yerlərini dəyişərək lazım olan

vəziyyətləri alırlar. Həllədicinin böyük konsentrasiyalarında isə sistemdə ağ kürələrin yerləşmə üsulları qara kürələr sərbəst olduğu halda daha çoxdur (şəkil VI.11). Belə ki, halqalar arasında kimyəvi rabitənin olması ağ kürələrin yerləşmə imkanlarını azaldır.

Hesablamalar zamanı Flori-Xaqqins qəbul etmişlər ki:

- a) bütün molekullar elastikdirlər və eyni ölçüyə malikdirlər;
- b) kvazikristallik qəfəs n_0 yuvadan ibarətdir və yuvaların hər birində bir həllədiçi molekulu, ya da zəncirin bir hissəsi yerləşir, onların yerlərini dəyişməsi zamanı $\Delta H=0$ olur;
- v) sistemdə n həllədiçi molekulu və N polimer zənciri vardır. Polimer zəncirinin hər biri r seqmentindən ibarətdir;
- q) qəfəsin koordinasiya ədədi Z -dir. Əgər hər hansı kəsik müəyyən bir yuvada yerləşərsə, onda Z – qonşu yuvaların sayını göstərir.

Beləliklə, qəbul olunan şərtlər daxilində mümkün konformasiyaların hesablanması qəfəsi təşkil edən kəsiklərin ardıcıl yerləşdirilməsinin hesablanmasına gətirilir.

Fərz edək ki, kvazikristallik qəfəsdə N polimer zənciri yerləşmişdir, yəni qəfəsdə $(n_0 - Nr)$ sayda boş yer var. $(N+1)$ -ci zəncirin 1-ci kəsiyi $(n_0 - N_2)$ qaydada yerləşə bilər. 2-ci kəsik isə birinci ilə bağlı Z qaydada yerləşə bilər. Yuvanın bir hissəsi tutulduqdan sonra qalanların yerləşmə qaydası azalır və 2-ci kəsiyin yerləşməsi $Z(n_0 - Nr)/n_0$ qaydada olar. 3-cü kəsiyin yerləşməsi isə $(Z-1)(n_0 - Nr)$ qaydada olar. Beləliklə, r kəsikdən (seqmentdən) ibarət bir zəncirin bütün mümkün konformasiyalarının sayı

$$\gamma_{N=1} = \frac{(n_0 - r \cdot N)Z(n_0 - r \cdot N)(Z-1)^{r-1}(n_0 - r \cdot N)^{r-2}}{n_0 \cdot (n_0)^{r-2}} \cdot \frac{1}{2} \quad (\text{VI.31})$$

Burada $\frac{1}{2}$ vuruğu ona görə yazılır ki, bir zəncirin iki ucu vardır. (VI.31) ifadəsini sadələşdirsək

$$\gamma_{N=1} = \frac{1}{2}(Z-1)^{r-1} \cdot (n_0 - rN)^r \cdot n_0^{1-r} \quad (\text{VI.32})$$

alırıq.

Məhlulun termodinamik ehtimalı bütün həlledici və həll olan maddənin molekullarının yerləşmə üsullarının hasili kimi hesablanır. Lakin polimer zəncirlərinin, yaxud həlledici molekullarının bir-birlərinə nəzərən yerləşməsi yeni yerləşmə qaydası vermir. Ona görə də bu hasil $N!$ sayda azalır. Burada $N!$ bircins molekulların yerləşmə sayıdır. Beləliklə, termodinamik ehtimal

$$W = \frac{1}{N!} \prod_{N=1}^N \gamma_N \quad (\text{VI.33})$$

olar. γ_N -nın qiymətini (VI.32)-dən (VI.33)-də yazsaq və Stirlinq düsturundan istifadə etsək

$$W = \left(\frac{Z-1}{e} \right) \left(\frac{1}{2} \right)^N \frac{(n+rN)^{n+N}}{n^n (rN)^N} \quad (\text{VI.34})$$

alarıq. (VI.34) tənliyini loqarifmalasaq, onda Bolsman tənliyinə görə məhlulun entropiyası üçün

$$S_{m\grave{a}h} = -k \ln W = -k \left[n \ln \frac{n}{n+r \cdot N} + N \ln \frac{N}{n+Nr} \right] + \\ + k(r-1)N [\ln(Z-1) - 1] - kN \ln 2 \quad (\text{VI.35})$$

alarıq. (VI.35)-dən istifadə etsək həllolmanın

$$\Delta S^M = S_{m\grave{a}h} - (S_{pol.} + S_{h\grave{a}l-ci}) \quad (\text{VI.36})$$

entropiyasını hesablamaq olar.

Komponentlər ilkin halda kristallik quruluşa malik olarlarsa, onda $S_{pol} = 0$; $S_{h\grave{a}l-ci} = 0$ və həllolma entropiyası ΔS^M

$$\Delta S^M = S_{m\grave{a}h} \quad (\text{VI.37})$$

olar. Amorf polimer məhlulları üçün isə (hesab etsək ki, qəfəsdə ya yalnız polimer zəncirləri ($n_0=0$), ya da yalnız həlledici molekulları yerləşiblər ($N=0$)) (VI.34) düsturundan istifadə edərək

$$\Delta S = k(r-1)N \ln[(Z-1)-1] - k \ln 2 \quad (\text{VI.38})$$

alarıq. Belə halda həllolma entropiyası

$$\Delta S^M = S_{m\acute{a}h.} - \Delta S = -k \left[n \ln \frac{n}{n+r \cdot N} \right] + \left(N \ln \frac{Nr}{n+rN} \right) \quad (\text{VI.39})$$

olar. Polimerin (φ_2) və həlledicinin (φ_1) həcmi paylarının

$$\varphi_1 = \frac{n}{n+r \cdot N}; \quad \varphi_2 = \frac{r \cdot N}{n+r \cdot N} \quad (\text{VI.40})$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$\Delta S^M = -R(\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 \ln \varphi_2) \quad (\text{VI.41})$$

alarıq. (VI.41) tənliyi 1 mol məhlula aiddir.

İki komponentin bir-biri ilə özbaşına qarışması prosesi, məlum olduğu kimi Gibbs potensialının (ΔG) azalması ilə müşayiyyət olunur və $\Delta G=0$ olana qədər davam edir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (\text{VI.42})$$

Burada ΔH və ΔS uyğun olaraq sistemin entalpiyasının və entropiyasının dəyişmələridir, T – sistemin temperaturudur.

Gibbs potensialının dəyişmə istiqaməti (ΔG -nin işarəsi) ΔH və $T\Delta S$ kəmiyyətlərinin dəyişmə istiqamətləri ilə müəyyən olunur. Qeyd edək ki, ΔH həllolmanın istilik effektini, ΔS isə məhlulun komponentlərinin yerdəyişmələrini və nəhayət düzülüşünü xarakterizə edir.

Flori və Xaqqins [179-182] məhlulların kvazi kristallik modelinə əsaslanaraq ΔH -ı hesablamışlar. Həllədiçi molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisini ω_{11} , polimer molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisini ω_{22} və polimer molekulları ilə həllədiçi molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisini ω_{12} ilə işarə edərək həllədiçi – polimer cütünün yaranması zamanı enerjinin dəyişməsinə

$$\Delta\omega_{12} = \frac{1}{2}(\omega_{11} + \omega_{22}) - \omega_{12} \quad (\text{VI.43})$$

kimi götürmüşlər. Onda qarışıqın entalpiyası

$$\Delta H = \Delta\omega_{12} \cdot P_{12} \quad (\text{VI.44})$$

olar. Burada P_{12} – yaranan molekullar cütlərinin (kontaktların) sayıdır. Həllədicinin hər bir molekulunun $Z\varphi_2$ qədər polimer molekulu qonşusu olduğundan və belə molekulların sayı N_1 olduğundan

$$P_{12} = ZN_1\varphi_2 \quad (\text{VI.45})$$

olacaqdır. Flori məhlulda izafi qarşılıqlı təsir enerjisini xarakterizə edən

$$\chi_{12} = Z\omega_{12}/kT \quad (\text{VI.46})$$

ölçüsüz kəmiyyət daxil edərək N həllədiçi molekulu ilə $N_2 \cdot r$ seqmentin qarışması entalpiyasını

$$\Delta H^M = Z\omega_{12}N_1\varphi_2 = kT\chi_{12} \cdot N_1\varphi_2 \quad (\text{VI.47})$$

tənliyi ilə hesablamışdır. Onda qəfəsin bir mol boş yeri üçün həllolma zamanı sərbəst Gibbs enerjisinin dəyişməsi

$$\Delta G^M/RT = \varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 r^{-1} \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \quad (\text{VI.48})$$

olacaqdır. Buradan (VI.48) ifadəsini diferensiallayaraq məhlulda həllədicinin və polimerin kimyəvi potensiallarının dəyişməsinə tapırıq:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + (1 - r^{-1}) \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_2^2 \right] \quad (\text{VI.49})$$

$$\Delta\mu_2 = RT \left[\ln \varphi_2 + (1-r)\varphi_1 + \chi_{12}r \cdot \varphi_1^2 \right] \quad (\text{VI.50})$$

Bir çox hallarda, polimerin və həlledicinin konsentrasiyasının müəyyən qiymətlərində iki komponentli bir fazalı sistem iki fazaya ayrılır (onları I və II fazalar adlandıraraq). Flori iki fazalı sistemlərin binodal ayrılərindən fazaların tərkiblərinə uyğun tarazlıq şərtlərində (komponentlərin kimyəvi potensiallarının fazalarda bərabərliyi) (VI.49) və (VI.50) tənliklərindən hər iki faza üçün kimyəvi potensialların qiymətlərini yazaraq və bir sıra riyazi əməliyyatlar apararaq termodinamik qarşılıqlı təsir sabiti üçün

$$\frac{\chi_{12}}{V_1} = \frac{\ln\left(\frac{\varphi_1'}{\varphi_1''}\right) + \ln\left(\frac{\varphi_2'}{\varphi_2''}\right) + \left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right)(\varphi_1'' - \varphi_1') + \left[\left(\frac{V_1}{V_2} - 1\right)(\varphi_2'' - \varphi_2')\right]}{V_2 \left[(\varphi_1'')^2 - (\varphi_1')^2 \right] + V_1 \left[(\varphi_2'')^2 - (\varphi_2')^2 \right]} \quad (\text{VI.51})$$

ifadəsini almışdır. Burada V_1, φ_1 və V_2, φ_2 uyğun olaraq həlledici və polimerin molyar həcmələri və həcmi paylarıdır. I və II indeksləri isə uyğun olaraq birinci və II fazanı göstərir.

Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinin tətbiq dairəsi məhduddur. Bu χ_{12}/V_1 ifadəsinin çıxarılışında edilən fərziyyələrdən açıq-aşkar görünür. Bu nəzəriyyə məhlulun komponentlərinin molekulyar sahəsi kürə simmetriyasına, həllolma zamanı qatışıqın həcmnin çox cüzi dəyişməsinə və zəif polyarlığa malik olan məhlullar üçün kifayət dərəcədə yaxşı ödənilir. Bu nəzəriyyəni polimer-su sistemlərinə tətbiq edərkən suda həll olan yüksəkpolyar polimerlərin və həlledici kimi suyu struktur xüsusiyyətlərini mütləq nəzərə almaq vacibdir. Aydınır ki, yüksəkpolyar polimerin sulu məhlulunda hidratlaşmış (hidrogen rabitəsi, ion-dipol qarşılıqlı təsirləri və s. hesabına) makromolekulun halı, digər həlledicidəki (qeyri-polyar) təmiz polimer fazasından xeyli fərqlənir.

Zaslavski və başqaları [177] göstərmişlər ki, polimer-su məhlulunda suyun strukturu polimerin təsiri altında dəyişir. Bu halda isə belə sistemlərdə müxtəlif birləşmələrin suyun strukturuna təsirinin nəzərə alınması zəruriyyəti yaranır. Lakin buna baxmayaraq bir çox tədqiqat işlərinin nəticələri göstərir ki, Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinin sulu polimer sistemlərinə tətbiqi keyfiyyətə özünü doğruldur.

Polimer-polimer-su üç komponentli sistemlərdə cüt-cüt üç qarşılıqlı təsirlərə - polimer 1-su, polimer 2-su və polimer1-polimer2 qarşılıqlı təsirlərə uyğun $\chi_{\text{pol.1-su}}$, $\chi_{\text{pol.2-su}}$ və $\chi_{\text{pol.1-pol.2}}$ kimi üç parametərə baxılmalıdır.

Zaslavskiy və başqaları [171,204,205] bir sıra ikifazalı polimer-polimer-su sistemlərini tədqiq edərək göstərmişlər ki, $\chi_{\text{pol.1-pol.2}}$ parametri temperaturdan və digər xarici amillərdən asılı olaraq praktiki olaraq dəyişmir, lakin $\chi_{\text{pol.-su}}$ parametri dəyişir və onun ədidi qiymətləri $\chi_{\text{pol.1-pol.2}}$ parametrlərinin qiymətlərindən çox-çox böyükdür.

Bu onu göstərir ki, ikifazalı sistemlərdə fazalara ayrılma əsasən polimerlərlə su arasındakı qarşılıqlı təsir hesabına baş verir. Öz növbəsində isə bu nəticə, B.Zaslavskiy və E.Məsimovun [141, 142,153] ikifazalı sistemlərdə iki su strukturunun yaranması haqqındakı verdikləri hipotezin düzgün olduğunu göstərir.

Cədvəl VIII.4-də PVPD-dekstran-su ikifazalı sistem üçün müxtəlif temperaturlarda və müxtəlif maddələri bu sistemə daxil etdikdə (əlavələrin konsentrasiyaları mətərizədə göstərilmişdir). Flori-Xaqqinsin termodinamik qarşılıqlı təsir parametrinin hesablanmış qiymətləri verilmişdir [171].

Cədvəldən göründüyü kimi doğrudan da $\chi_{\text{pol.1-pol.2}}$ temperaturun və əlavənin daxil edilməsi ilə praktiki olaraq dəyişmir. Lakin $\chi_{\text{pol.1-su}}$ və $\chi_{\text{pol.2-su}}$ parametrləri isə temperaturdan, həm də əlavənin təbiətindən və konsentrasiyasından asılı olaraq kifayət qədər dəyişmələrə məruz qalırlar.

Əvvəlki fəsillərdə göstərildiyi kimi, polimer-polimer-su və polimer-qeyri-üzvi elektrolit ikifazalı sistemlərində fazalara ayrılma mexanizmi haqqında elmi ədəbiyyatda müxtəlif fikirlər mövcuddur. Bəzi müəlliflər iddia edirlər ki, ikifazalı sistemin əmələ gəlməsində fazaəmələgətirən komponentlər əsas rol oynayır. Belə ki, əgər iki polimer və ya polimer-duz cütü hər hansı bir həlledicidə ikifazalı sistem əmələ gətirirsə, bu cütlər digər həlledicilərdə də ikifazalı sistem əmələ gətirməlidirlər.

B.Zaslavskiy, E.Məsimov və başqaları [141,142,153] isə sulu polimer ikifazalı sistemlərin yaranmasında suyun həlledici rola malik olması ideyasını irəli sürürlər və bu hipotezi apardıqları təcrübi faktlarla təsdiq edirlər. Bu hipotezə görə suya daxil edilən fazaəmələgətirən komponentlərin hər biri suyun strukturuna və ya onun termodinamik halına (hidrogen rabitələrinin sayı, enerjisi, uzunluğu, orientasiyası və s. parametrlərin toplusu) özünə məxsus olaraq təsir edirlər və iki müxtəlif struktura (termodinamik hala) malik su əmələ gətirirlər. Bu su fazaları komponentlərin müəyyən konsentrasiyalarında homogen məhluldan bir-biri ilə termodinamik tarazlıqda olan heterogen ikifazalı sistem halına keçirlər. Sistemin komponentlərinin miqdarlarının fazalarda müxtəlif olmaları (qeyd edək ki, fazanın birində həll olan maddənin biri, digərində isə ikincisi daha zəngin olur) nəticəsində müxtəlif strukturlu və eyni zamanda müxtəlif fiziki-kimyəvi xassələrə malik su

fazaları yaranır. Bu fazaların nisbi hidrofobluqları fərqli olduqlarından bioloji hissəciklər bir-birindən ayrılaraq hidrofobluqları hansı fazanın hidrofobluğuna yaxındırsa, o fazaya toplanırlar. Bu isə ikifazalı sistemlərin bioloji mayelərin komponentlərinin separitu kimi istifadə olunmasının əsasını təşkil edir.

Beləliklə, ikifazalı sistemlərin hal diaqramlarını, ayırma qabiliyyətlərini, bu sistemlərdə müxtəlif maddələrin paylanmasını, çoxlu sayda sistemlərdə Flori-Xaqqins termodinamik qarşılıqlı təsir sabitini tədqiq edərək |141,142,153| müəlliflər göstərmişlər ki, ikifazalı sistemlərin əmələ gəlməsi iki müxtəlif strukturlu suyun əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunur.

§ VIII.1. İkifazalı sistemlərin hal diaqramlarına temperaturun və molekulyar kütlənin təsiri

Polimerlərin sulu məhlullarında ikifazalı sistemlərin əmələ gəlməsi prosesində, yəni homogen məhlulun fazalara ayrılma prosesində suyun strukturunun və ya termodinamik halının dəyişməsinin həlledici rol oynadığı haqqında irəli sürülən hipotezin [142] düzgünlüyünü yoxlamaq məqsədilə bu prosesin bir sıra xarici amillərdən asılılığına həsr olunmuş çoxlu sayda elmi-tədqiqat işləri aparılmışdır. Suyun strukturunu/halını dəyişdirmək üçün geniş istifadə olunan faktorlardan biri temperaturun dəyişməsidir. Məlum olmuşdur ki, temperaturun artması hidrogen rabitələrinin qismən qırılmasına, suyun destruktureləşməsinə gətirir [25,28]. Ona görə hesab etmək olar ki, polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərdə sistemin fazalara ayrılma prosesinə temperaturun təsirinin tədqiqi bu prosesin mexanizmi haqqında müəyyən mülahizə yürütməyə imkan verir.

[178]-də dekstran-PEQ-su, PVPD-dekstran-su və dekstran-PVS-su ikifazalı sistemlərin hal diaqramlarına temperaturun təsiri tədqiq edilmişdir. Qeyd olunan sistemlərdə faza əmələ gətirən polimerlərin suyu modifikasiya etmək qabiliyyətləri arasındakı fərq, tədqiq olunan suda həll olan bütün polimer cütləri üçün təqribən eyni olduğundan onların faza diaqramları bir-birlərinə çox yaxındır.

Ölçmələr 8-50°C temperatur intervalında aparılmışdır. Müxtəlif temperaturlarda tarazlıqda olan fazaların polimer tərkibindəki fərqi prinsipə, birləşdirici xəttin (BX) uzunluğu və ya birləşdirici xəttin meyl bucağının tangensi ilə (BXM) xarakterizə etmək olar. Lakin birləşdirici xəttin meyl bucağının (BXM) sistemin konkret cəm polimer tərkibindən asılı olmadığını nəzərə alsaq ikifazalı sistemləri müxtəlif şəraitlərdə müqayisə etmək üçün onun daha əlverişli olduğunu görürük. Tədqiq olunan sistemlərin BXM-lərinin qiymətləri və faza diaqramlarının kritik nöqtələrinə uyğun polimer tərkibləri müxtəlif temperaturlar üçün cədvəl VIII.1-də verilmişdir.

Cədvəl VIII.1

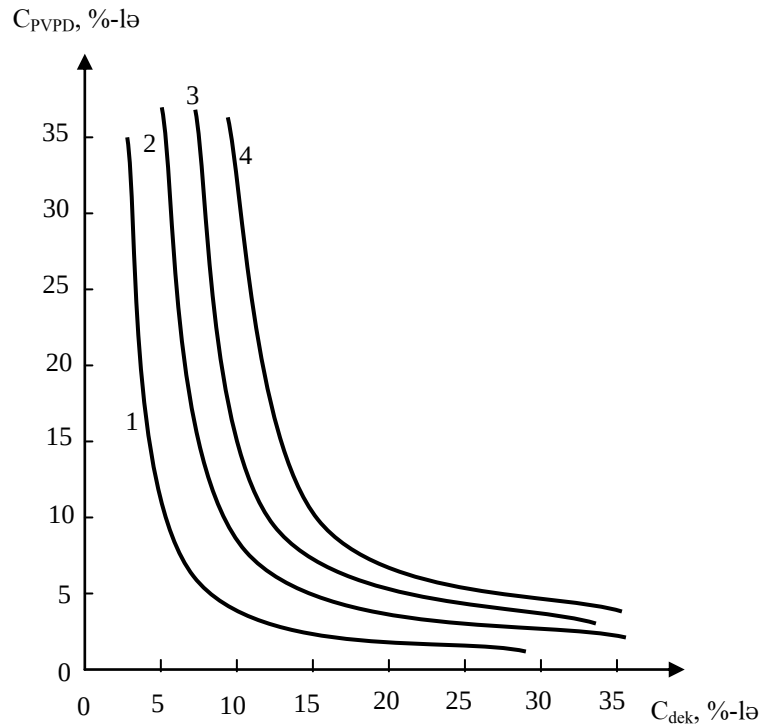
t^0C	C_{dek}^{kr}	C_{PEQ}^{kr}	C_{dek}^{kr}	C_{PVP}^{kr}	C_{dek}^{kr}	C_{PVP}^{kr}
BXMB			BXMB		BXMB	
8	8,0	4,0	9,8	10,8	-	-

0,522			0,542		-	
23	7,9	4,3	9,6	12,0	2,65	2,85
0,553			0,573		1,080	
38	7,9	4,7	9,7	13,0	2,50	3,00
0,589			0,620		1,250	
50	7,8	4,8	10,0	13,0	2,37	3,05
0,621			0,631		1,307	

Alınan nəticələr göstərir ki, temperaturun artması tarazlıqda olan fazaların polimer tərkiblərini kəskin dəyişdirir və dekstran-PEQ ikifazlı sistemində polimerlərin fazalara ayrılması üçün lazım olan cəm konsentrasiyasının qiyməti temperatur artdıqca artır.

Şəkil VIII.1-də müxtəlif temperaturlarda dekstran-PVPD-su ikifazlı sistemin faza diaqramının binodalları göstərilmişdir. Dekstran-PEQ-su sistemində olduğu kimi bu sistemdə də binodalların vəziyyəti praktiki olaraq dəyişmir, lakin müxtəlif temperaturlardakı binodallar daha aşkar görünür. Bu sistem üçün də BXM-lərinin qiymətləri və fazaların polimer tərkibləri VIII.1-ci cədvəldə verilmişdir. Dekstran PVS – su ikifazlı sistemin binodal ayrılırları $t=23^{\circ}\text{P}$, 38°C və 50°C -də öyrənilmişdir (bu sistem $t<10^{\circ}\text{C}$ -də gel halına keçir).

Alınan nəticələr göstərir ki, dekstran-PVS-su sisteminin binodalları bütün tədqiq olunan temperaturlarda eyni əyri ilə təsvir olunur. Lakin BXM-lərinin qiymətlərinə və faza diaqramının kritik nöqtələrinin polimer tərkibinə görə dekstran-PEQ-su və dekstran-dekstran-PVPD-su sistemlərində müşahidə olunduğu kimi (cədvəl VIII.1) temperatur artdıqca bu kəmiyyətləri dəyişdirir (binodalların eyni olmasına baxmayaraq).



Şəkil VIII.1. İkifazlı dekstran-PVPD-su sistemlə-rinin binodal ayrılmasının temperatur asılılığı:
1 – 8°C; 2 – 23°C; 3 – 38°C; 4 – 50°C

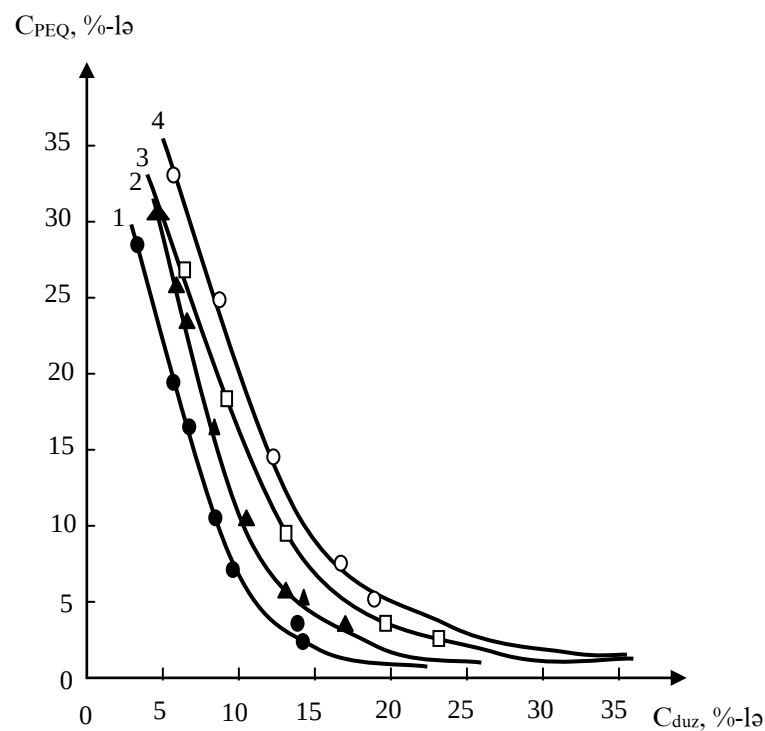
Alınan nəticələri [142]-də irəli sürülən fikirlərə görə asanlıqla izah etmək olar. Müəlliflər [142] hesab edirlər ki, polimerlərin sulu məhlullarında fazalara ayrılma prosesi bu məhlulda iki tarazlıqda olan və qarışmayan su strukturunun yaranması ilə əlaqədardır. Belə strukturlar fazaəmələgətirən polimerlərin makromolekulları ətrafında su molekullarının müxtəlif cür orientasiya olunmaları ilə əlaqədardır.

Əgər bu hipotetik fikirlər qəbul olunarsa, onda aydındır ki, fazaəmələgətirən polimerlərin suyun strukturuna və ya termodinamik halına göstərdikləri spesifik təsirlər bir-birindən nə qədər fərqlənərlərsə bu sistemdə fazalara ayrılma prosesi daha effektiv gedər. Digər tərəfdən təbiidir ki, verilmiş fazaəmələgətirən polimerin molekulyar kütləsi böyük olduqca fazaəmələgəlmə prosesi daha sürətlə gedər. Bu onunla əlaqədardır ki, bu zaman suyun eyni növ struktura malik olan hissələrinin birləşməsi daha effektiv olacaqdır. Bu fərziyyələr Albertsonun [110] dekstran-PEQ-su sistemi üçün aldığı nəticələrlə üst-üstə düşür.

Alınan nəticələrin (Cədvəl VIII.1) təhlili, yəni bütün tədqiq olunan sistemləri üçün BXM-lərinin qiymətlərinin təhlili göstərir ki, sistemin tarazlıqda olan fazalarında dekstranın konsentrasiyaları fərqi verilmiş qiymətində bütün tədqiq olunan temperatur intervalında dekstranla ikifazlı

sistem təşkil edən polimerlərin (PEQ, PVPD, PVS) həmin fazalardakı konsentrasiyalar fərqi aşağıdakı sıra üzrə azalır: $PVS > PVPD > PEQ$. Qeyd edək ki, bu polimerlərin suya strukturlaşdırıcı təsiri də bu sıraya uyğun olaraq artır.

Beləliklə, ikifazlı sistemlərin əmələ gəlməsinə temperaturun təsiri müxtəlif temperaturlarda müxtəlif strukturların qarışması ilə əlaqədardır.



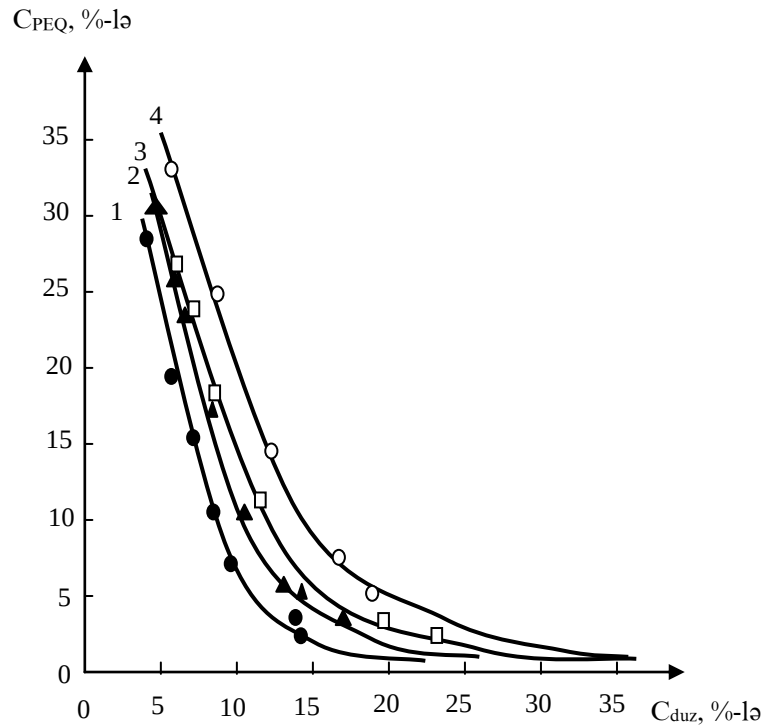
Şəkil VIII.2. PEQ- $CoSO_4$ - H_2O ikifazlı sisteminin müxtəlif temperaturlarda binodal ayrılırları:
1 – 50°C; 2 – 37°C; 3 – 23°C; 4 – 8°C

Təcrübələr göstərir ki, polimer-qeyri-üzvi-elektrolit ikifazlı sistemlərin hal diaqramlarına temperaturun təsiri polimer-polimer-su sistemlərinin hal diaqramlarına göstərdiyi təsirdən fərqlənir. Şəkil VIII.2-də PEQ- $CoSO_4$ - H_2O ikifazlı sisteminin müxtəlif temperaturlarda hal diaqramları göstərilmişdir [171].

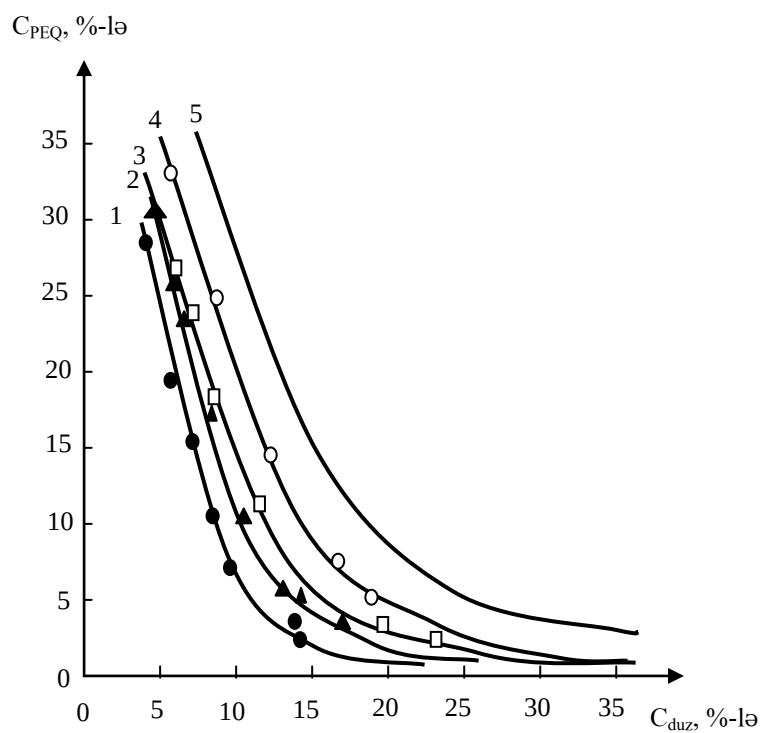
Dekstran-PVPD-su və PEQ- $CoSO_4$ - H_2O sistemlərinin binodal ayrılırlarının müqayisəsindən görünür ki, polimer-polimer-su ikifazlı sistemində

binodal ayriləri temperatur artdıqca koordinat başlanğıcından uzaqlaşır, yəni ikifazlı sistemin alınması üçün daha çox polimer tələb olunur, PEQ-CoSO₄-H₂O ikifazlı sistemində isə əksinə, temperaturun artması fazalara ayrılma prosesini sürətləndirir. Analoji nəticə PEQ-C₄O₆H₄Na₂-H₂O ikifazlı sistemi üçün də alınmışdır. Şəkil VIII.3-də PEQ-çaxır turşusunun sulu məhlulu ikifazlı sistemin binodal ayrılmasının temperaturdan asılılığı göstərilmişdir [179]. Şəkildən göründüyü kimi PEQ-CoSO₄-H₂O ikifazlı sistemdə olduğu kimi temperaturun artması ilə binodal ayriləri koordinat başlanğıcına yaxınlaşır. Alınan nəticəni izah etmək üçün müəlliflər [179] hesab edir ki, temperatur artdıqda duzun dissosiasiya dərəcəsi artır və əmələ gəlmiş ionların hidrat təbəqələrinin əmələ gəlməsi hesabına strukturlaşmış suyun konsentrasiyası artır, ionlarla zəngin faza sürətlə ayrılır və sistem fazalara ayrılır. Göründüyü kimi, polimer-qeyri-üzvi-elektrolit iki fazalı sistemlərdə də [142]-də suyun həlledici rol oynama haqda irəli sürülən fikirlər bir daha təsdiq olunur.

Bir sıra polimer-qeyri-üzvi-elektrolit ikifazlı su sistemlərdə (PEQ-CoSO₄-H₂O), (PEQ-NaNO₃-H₂O) və (PEQ-NaNO₂-H₂O) sistemin polimer komponentinin müxtəlif molekulyar kütlələri üçün binodal ayriləri də tədqiq edilmişdir. Şəkil VIII.4-də PEQ-CoSO₄-H₂O ikifazlı sistemin PEQ-in müxtəlif molekulyar kütlələri üçün binodal ayriləri, cədvəl VIII.2-də isə həmin sistemin fazalarının polimer və duz tərkibləri verilmişdir.



Şəkil VIII.3. PEQ(6000)-C₄O₆H₄Na₂-H₂O ikifazlı sisteminin müxtəlif temperaturlarda binodal ayriləri: 1 – 70°C; 2 – 30°C; 3 – 20°C; 4 – 12°C



Şəkil VIII.4. PEQ- CoSO_4 - H_2O ikifazlı sistemlərinin hal diaqramları: 1 – PEQ - 20000; 2 – PEQ - 6000; 3 – PEQ - 2000; 4 – PEQ - 600; 5 – PEQ - 300.

Cədvəl VIII.2

Mn(PE Q)	İlkin sistem		Yuxarı faza		Aşağı faza	
	PEQ	Du z	PEQ	Duz	PEQ	Du z
1	2	3	4	5	6	7
300	20,59	19,55	32,20	11,53	9,34	27,3
	20,92	20,18	36,38	9,51	6,229	2
	22,20	21,24	42,42	7,27	3,34	30,3
	22,97	22,02	46,24	5,95	2,47	0
	24,02	22,82	49,42	5,28	1,64	34,2
						6
						35,4
						9
						38,2
						8

600	18,69	4,74	29,08	8,56	6,32	22,3
	19,41	15,20	32,89	7,21	4,78	624,
	20,58	16,32	38,57	5,40	2,94	24
	22,55	17,93	45,71	3,88	1,67	27,0
	24,07	18,80	50,10	3,09	0,62	0
						31,7 6 33,1 0
2000	17,00	11,60	22,00	8,78	13,10	13,3
	14,00	13,75	27,00	7,06	5,78	3
	16,75	14,00	34,18	5,16	1,27	17,9
	17,60	15,00	38,62	4,25	0,34	2
	21,00	15,00	43,15	3,49	0,14	22,0
						23,8 4 25,5 0
6000	10,04	9,44	16,17	6,95	3,57	12,4
	12,70	10,87	29,00	4,25	1,90	2
	15,30	12,46	38,08	3,21	1,14	16,0
	17,88	14,26	46,77	2,53	0,04	1
	20,12	15,68	53,33	2,20	0,02	19,2
						0 24,1 0 26,4 2
20000	9,18	9,25	20,78	4,99	1,72	12,2
	11,47	9,65	26,92	3,86	0,62	4
	14,65	10,07	31,63	3,67	0,45	14,0
	17,26	10,94	37,42	2,86	0,23	0
	18,90	11,83	43,4	2,25	0,14	15,7
	20,00	12,50	48,5	2,00	0,09	6 17,8 2 19,0 0 20,0 6

Şəkildən və cədvəldən göründüyü kimi polimerin molekulyar kütləsi artdıqca komponentlərin daha kiçik konsentrasiyalarında fazalara ayrılma prosesi baş verir. Bu effekt bütün tədqiq olunan sistemlərdə, (VII fəsildə göstərilən, o cümlədən, PEQ-(NH₄)₂SO₄-SO₄ sistemində) müşahidə olunmuşdur. Alınan nəticəni [179]-də müəlliflər polimerin molekulyar kütləsi artdıqda onun hidrat təbəqəsindəki bağlı su molekullarının miqdarının artması və bunun hesabına həllolmanı təmin edən sərbəst su molekullarının azalması ilə izah edirlər. Onlar hesab edirlər ki, həllolma çətinləşdikdə yaranmış müxtəlif strukturlu (polimer və duz hesabına) suların ayrılması baş verir.

ƏVIII.2. İkifazlı sistemlərin hal diaqramlarına müxtəlif əlavələrin təsiri

1. Sulu məhlullarda polimerlərin uyuşmaqlıqlarına karbamidin təsiri [25,180,181].

Məlumdur ki, karbamid suda və sulu məhlullarda molekullararası qarşılıqlı təsirləri əsaslı surətdə dəyişərək onların strukturunu dağıdır. Karbamidin suyun strukturunu dağıtması mexanizmi, suyun strukturunun temperaturun artması nəticəsində dağılması mexanizmdən fərqlənir. Xamməsə [182] görə polietilenqlikolun su məhlullarında PEQ-in makromolekulunun ətrafındakı strukturunun kooperativ şəkildə dağılması karbamidin konsentrasiyasının 2-4 M qiymətlərində özünü göstərir. Qarqallonun [183] aldığı nəticələr göstərir ki, PVPD-nin su ilə qarşılıqlı təsirləri karbamidin daha kiçik konsentrasiyalarında belə nəzərə çarpır. Bazedov [184] göstərmişdir ki, karbamidin sulu məhlulu (2,0 M) dekstran üçün təmiz suya nisbətən daha yaxşı həlledicidir. Qeyd olunanları nəzərə alaraq [178]-də ikifazlı Dekstran-PEQ, dekstran-PVPD və dekstran-PVS sistemlərinə karbamidin (konsentrasiyanın 2÷4 M intervalında) təsiri tədqiq edilmişdir. Dekstran-PVPD ikifazlı sistem üçün alınan nəticələr VIII.5 şəkildə göstərilmişdir. Hər üç sistem üçün BXM-lərin qiymətləri və sistemlərin diaqramlarının kritik nöqtələrinə uyğun polimerlərin tərkibləri isə cədvəl VIII.3-də verilmişdir.

Cədvəl VIII.3

Karbamid m/kq	C_{dek}^{kr}	C_{PEQ}^{kr}	BX MB	C_{dek}^{kr}	C_{PVP}^{kr}	BX MB	C_{dek}^{kr}	C_{PVS}^{kr}	BX MB
-	6,9	4,1	0,54	9,6	12	0,91	2,	2,	1,08
0,5	0	0	8	0	,0	6	65	85	0
2,0	-	-	-	9,8	13	0,84	2,	2,	1,41
4,0	8,6	4,8	0,54	0	,0	8	95	65	1
	0	0	7	10,	13	0,93	3,	2,	1,31
	9,0	5,6	0,57	30	,8	8	40	60	0
	0	2	7	-	-	-	-	-	-

Alınan nəticələr göstərir ki, hər üç sistemdə karbamidin əlavə olunması və onun miqdarının artırılması temperaturun artırılmasına analoji (hər iki halda binodallar eyni istiqamətdə sürüşürlər). Karbamidin konsentrasiyası artdıqca sistemlərin fazalara ayrılması üçün polimerin konsentrasiyası daha böyük olmalıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, karbamidi əlavə etdikdə və onun konsentrasiyasını artırıdığında temperaturun artmasına analogi olaraq həm binodalların sürüşmə istiqaməti, həm də faza diaqramının kritik nöqtəsində fazaəmələgətirən polimerlərin cəm konsentrasiyasının artması və bu tendensiyanın bütün tədqiq olunan sistemlər üçün eyni olması, fazalara ayrılma prosesində suyun strukturunun həlledici rolu haqqında irəli sürülən hipotezin [151,161] bir daha təsdiq olunmasıdır. İkifazalı dekstran-PVPD-su sistemində komponentlər arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametrlərinin cədvəl VIII.4-də verilmiş qiymətlərinin təhlili də adı çəkilən hipotezin doğru olduğuna dəlalət edir.

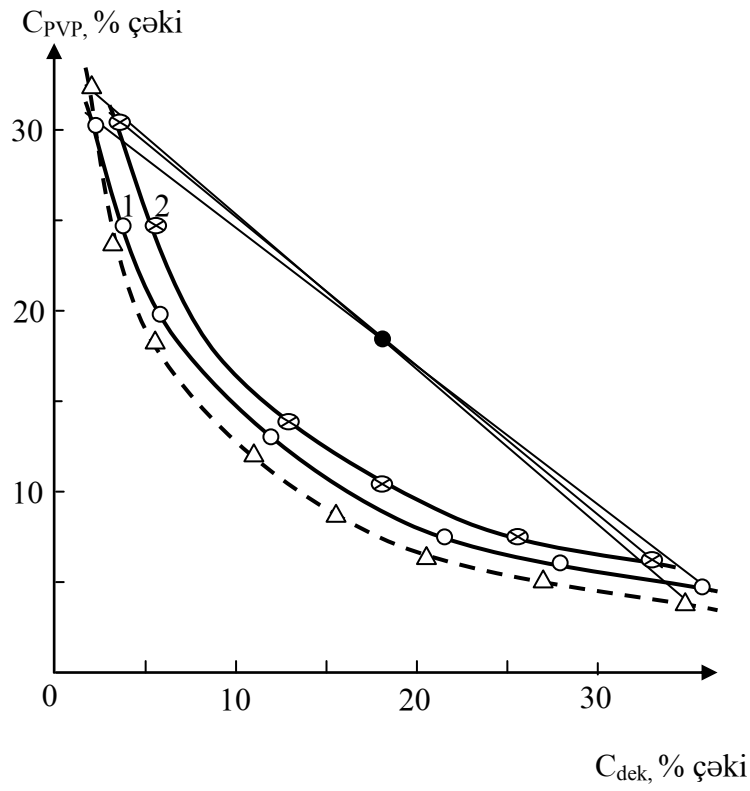
Cədvəl VIII.4

Xarici şərait	$\chi_{dek.-H_2O}$	χ_{PVPD-H_2O}	$\chi_{dek.-PVPD}$
8°S	0,542±0,009	0,564±0,008	0,013±0,003
23°S	0,573±0,009	0,592±0,010	0,011±0,002
38°S	0,620±0,010	0,629±0,009	0,011±0,003
50°S	0,631±0,008	0,637±0,008	0,012±0,003
NH ₄ SCN	0,615±0,009	0,640±0,009	0,011±0,002

(0,10)			
NaSCN (0,10)	0,590±0,010	0,620±0,009	0,010±0,002
KSCN (0,10)	0,612±0,009	0,640±0,010	0,009±0,002
KClO ₄ (0,05)	0,562±0,010	0,581±0,009	0,010±0,003
KBr (0,10)	0,506±0,008	0,537±0,009	0,010±0,002
KCl (0,10)	0,613±0,009	0,628±0,008	0,011±0,004
KF (0,10)	0,682±0,008	0,681±0,010	0,013±0,002
(NH ₄) ₂ SO ₄ (0,10)	0,651±0,009	0,661±0,009	0,013±0,002
Na ₂ SO ₄ (0,10)	0,633±0,010	0,649±0,010	0,014±0,003
Cs ₂ SO ₄ (0,10)	0,688±0,009	0,689±0,008	0,014±0,003
K ₂ SO ₄ (0,10)	0,615±0,008	0,628±0,008	0,014±0,002
Karbamid (0,50)	0,638±0,009	0,638±0,010	0,010±0,002
Karbamid (2,00)	0,631±0,009	0,646±0,009	0,010±0,002

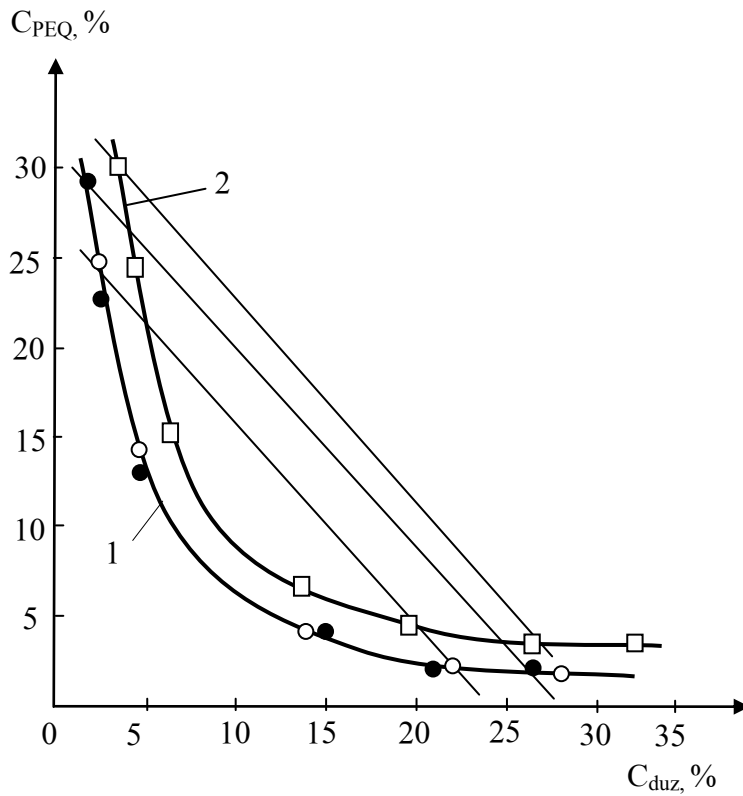
Сæдвæл VIII.5

№	t, °C	$\chi_{dek.-H_2O}$	χ_{PVPD-H_2O}	$\chi_{dek.-PVPD}$
1	8	0,542	0,564	0,013
2	23	0,573	0,592	0,011
3	38	0,620	0,629	0,011
4	50	0,631	0,637	0,012



Şəkil VIII.5. Dekstran-PVPD-su ikifazlı sistemin faza diaqramının binodalları:

- 1 – karbamidin olmadığı hal (--Δ--),
- 2 – karbadimin konsentrasiyası – 0,5 mol/kq
- 3 – karbamidin konsentrasiyası – 2,0 mol/kq



Şəkil VIII.6. İkifazalı PEQ-C₄O₆H₄Na₂-H₂O sistemin fza diaqramının binodalları
 1 – 0,25 mol/l tiokarbamid (•) və əlavəsiz
 2 – 1,0 mol/l karbamid

Doğrudan da cədvəl VIII.4-də χ -nın qiymətlərindən görünür ki, fazaəmələgətirən polimerlərin su ilə qarşılıqlı təsir parametrləri (χ_{12} , χ_{13}) onların bir-biri ilə qarşılıqlı təsir parametrlərindən təqribən 15÷20 dəfə böyükdür. Bu isə onu göstərir ki, fazaəmələgəlmə prosesi fazaəmələgətirən polimerlərin birbaşa qarşılıqlı təsiri ilə praktiki olaraq əlaqədar deyildir. Maraqlıdır ki, qarşılıqlı təsir parametrləri arasındakı bu nisbət temperatur artdıqca artır (cədvəl VIII.5), ikifazalı sistemin əmələ gəlməsi - fazalara ayrılma prosesi sürətlənir. Deyilənlər ikifazalı sistemin əmələ gəlməsinə strukturları ilə fərqlənən iki su halının əmələ gəlməsi kimi baxmağa tam imkan verir.

VII fəsildə qeyd olunduğu kimi bir çox hallarda ikifazalı sulu sistemləri almaq üçün polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərə nisbətən həm ucuz, həm də bioloji hissəcikləri ayırma qabiliyyətinə görə effektiv olan ikifazalı polimer - qeyri-üzvi elektrolit sistemlərindən geniş istifadə olunur. Belə sistemlərdən olan PEQ-C₄O₆H₄Na₂-su ikifazalı sistemin hal diaqramının binodallarına karbamidin və triokarbamidin və etil spirtinin təsirləri [185] -də öyrənilmişdir. Alınan nəticələr şəkil VIII.6-da göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi karbamidin ikifazalı sistemə daxil edilməsi fazalara ayrılmanın

fazalarəmələgətirən komponentlərin daha böyük konsentrasiyalarında baş verməsinə gətirir. Etil spirtinin sistemə daxil edilməsi (10÷30%) isə fazalaraayırılma prosesinin fazaəmələgətirən komponentlərin daha kiçik qiymətlərində (sistemə əlavə olunmayan hala nisbətən) baş verməsinə səbəb olur. Bu nəticə etil spirtinin tədqiq olunan konsentrsasiya intervalında sistemin struktur temperaturunun artması (suyun strukturlaşması) faktı ilə üst-üstə düşür |186|.

Qeyd edək ki, karbamiddə azot atomunun kükürd atomu ilə əvəz olunmuş tiokarbamidin sistemə əlavə olunması fazaəmələgəlmə prosesinə təsir etmir. Bu, ola bilsin ki, kükürd atomunun su mühitində hidrogen rabitəsinə girə bilməməsi ilə əlaqədardır. Alınan nəticələr yenə də ikifazalı PEQ – çaxır turşusunun natrium duzu- su sisteminə iki tarazlıqda olan müxtəlif su strukturlarının yaranması ilə izah oluna bilər. Belə strukturların yaranması su molekullarının fazaəmələgətirən komponentlərin yaxınlığında müxtəlif cür orientasiya olmaları ilə əlaqədardır. Karbamid suyun strukturunu dağıtdığından |25,180,181| fazalaraayırılma prosesi komponentlərin konsentrasiyalarının daha böyük qiymətlərində baş verir.

|185|-də PEQ-in müxtəlif fraksiyaları üçün PEQ-C₄O₆H₄Na₂-H₂O ikifazalı sistemlərin binodalları qurulmuş və Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinə görə komponentlər arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametrləri hesablanmışdır. Hesablamalar göstərmişdir ki, ikifazalı sistemin aşağı fazasında (duzla zəngin fazasında) $\chi_{PEQ-H_2O} = 0,50 \pm 0,003$ qiymətini alır və bu qiymət polimerin müxtəlif fraksiyaları və konsentrasiyaları üçün praktiki olaraq dəyişmir, yuxarı fazada (polimerlə zəngin faza) isə χ_{PEQ-H_2O} həm polimerin molekulyar kütləsi və həm də konsentrasiyası artdıqca azalır ($\chi_{PEQ-H_2O} = 0,569 \pm 0,504$).

2. Qeyri-üzvi elektrolitlərin sulu məhlullarda polimerlərin uyuşmaqlıqlarına təsiri.

Bir sıra müəlliflər |14,25,28| göstərmişlər ki, suyun strukturunu və ya termodinamik halını dəyişən faktorlardan qeyri-üzvi elektrolitləri göstərmək olar. İonogen olmayan polimer cütlərindən əmələ gələn ikifazalı sistemlərə qeyri-üzvi duzların təsirinin öyrənilməsi (ionogen olmayan polimerlərlə ionların bilavasitə qarşılıqlı təsiri olmur) bu polimerlərin sulu mühitdə uyuşmazlığının mexanizminin müəyyənləşdirilməsi üçün çox vacibdir. |178|-də bir sıra qeyri-üzvi duzların – KSCN, K₂SO₄, KClO₄, KJ, KB, KCl, KNO₃, KF duzlarının dekstran-PEQ, dekstran-PVPD, dekstran-fikol cütlərinin sulu mühitdəki uyuşmazlığına təsiri öyrənilmişdir.

Göstərilən qeyri-üzvi elektrolitlərin dekstranla fikolun sulu məhluldakı uyuşmazlığına təsirinin tədqiqindən alınan nəticələr şəkil VIII.7-də

göstərilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, elektrolitin konsentrasiyasının artması (KF və K_2SO_4 duzlarından başqa) polimerlərin sistemdə fazalara ayrılma prosesi üçün lazım olan hədd konsentrasiyasını (C_Σ) duzun təbiətindən asılı olan qiymətə qədər artırır. Duzun konsentrasiyasının sonrakı artması isə C_Σ -nin azalması ilə müşayiyyət olunur. Kalium florid və kalium sulfat duzları isə bütün konsentrasiya intervalında dekstranla fikolun su mühitində uyuşmaqlıqlarını azaldır. Qeyd etməkləzımdır ki, bütün duzların konsentrasiyalarının sonrakı artımı sistemdə gələmələgəlmə prosesləri ilə müşayiyyət olunur. Qeyri-üzvi duzların tədqiq olunan ikifazlı dekstran-fikol sisteminə təsiri dekstran-PVPD sisteminə təsiri ilə oxşar olaraq qismən fərqləndiyi halda, dekstran-PEQ ikifazlı sistemə təsiri bu iki sistemə olan təsirdən xeyli fərqlənir (şəkil VIII.8 və şəkil VIII.9).

Əvvəllər qeyd olunduğu kimi |187,188| müxtəlif strukturlu polimerlərdən və ümumi həlledicidən ibarət üçkomponentli sistemlərdə fazalara ayrılma bu polimerlərin həlledici ilə qarşılıqlı təsirlərin müxtəlifliyi ilə əlaqədardır.

Sistemdə həlledici su olduğundan biz polimerlərin həlledici ilə qarşılıqlı təsiri dedikdə ayrı-ayrı polimerlərin suyun strukturunu necə dəyişdiyini nəzərdə tutacağıq.

Elmi ədəbiyyatın təhlili və bizim aldığımız nəticələr göstərir ki, suda həll olan polimerləri iki qrupa – suyu strukturlaşdıran və dekstrukturlaşdıran (ilkin strukturunu dağıdan) qruplara ayırmaq olar.

İlk yaxınlaşmada ətrafında su molekullarının qarşılıqlı təsiri güclənən (stabilləşən) maddələr suyu strukturlaşdırıcı maddələr hesab olunurlar. Bunlar qeyri-polyar maddələr və müsbət hidratlaşan ionlardır. Yüksək polyar maddələr və mənfi hidratlaşan ionlar isə suyu dağıdıcı maddələr hesab olunurlar. Qeyd edək ki, təqdim olunan maddələrin hamısı suyu strukturlaşdıran maddələrdir. Bütün tədqiq olunan sistemlərdə polimerlərdən biri dekstran olduğundan qeyri-elektrolitlərin bu sistemlərdə göstərdikləri konsentrasyon effektlər dekstranla cüt təşkil edən polimerlərin (PEQ, fikol və PVPD) su ilə qarşılıqlı təsirlərinin müxtəlif olmaları ilə əlaqədardır. Qeyd edək ki, istifadə olunan duzlar sırasında ClO_4^- , J^- , Br^- , Cl^- , NO_3^- ionları suyun strukturunu dağıdırlar, F^- ionu isə strukturlaşdırır. Yəqin ki, KF duzunun təsirinin digər duzların təsirindən fərqli olması bu faktla hansı formada əlaqədardır.

Şəkil VIII.7-də göstərilən konsentrasiya asılılıqları ayrılmanın formalarına görə qeyri-üzvi duzların bəzən birləşmələrin, xüsusi halda zülalların, suda həllolması prosesinə göstərdikləri «həll etdirmə» - çökdürmə effektinə oxşadırlar |32,38|. Doğrudan da zülalların həllolmasına onların su mühitinə hərisliyi kimi baxsaq bu iki proseslərin çox yaxın olduğunu görürük. Melandərə

| 32 | görə «həllətdirmə» - «çökdürmə» prosesi zülalın makromolekulunun su ilə elektrostatik (dipol-dipol) və hidrofob (Van-der-Vaals) qarşılıqlı təsirlərinə duzların iki bir-birinin əksinə göstərdikləri ümumi effektlə əlaqədardır. Bu fikirlərə görə zülalın suya hərisliyi duzun konsentrasiyası artdıqda əvvəlcə onların makromolekulun su ilə elektrostatik qarşılıqlı təsirlərinin dəyişməsi ilə (həllətdirmə effekti), konsentrasiyanın müəyyən qiymətindən sonra isə duzun hidrofob hidratasiyasına təsirinin üstünlük təşkil etməsi ilə, yəni makromolekulun yaxın ətrafında su molekullarının bir-biri ilə qarşılıqlı təsirinin stabilləşməsi ilə əlaqədardır («çökdürmə» effekti).

Bu iki effektin hansının üstünlük təşkil etməsi xarakterinə görə duzlar «həllətdirən» və «çökdürən» kimi iki qrupa bölünürlər.

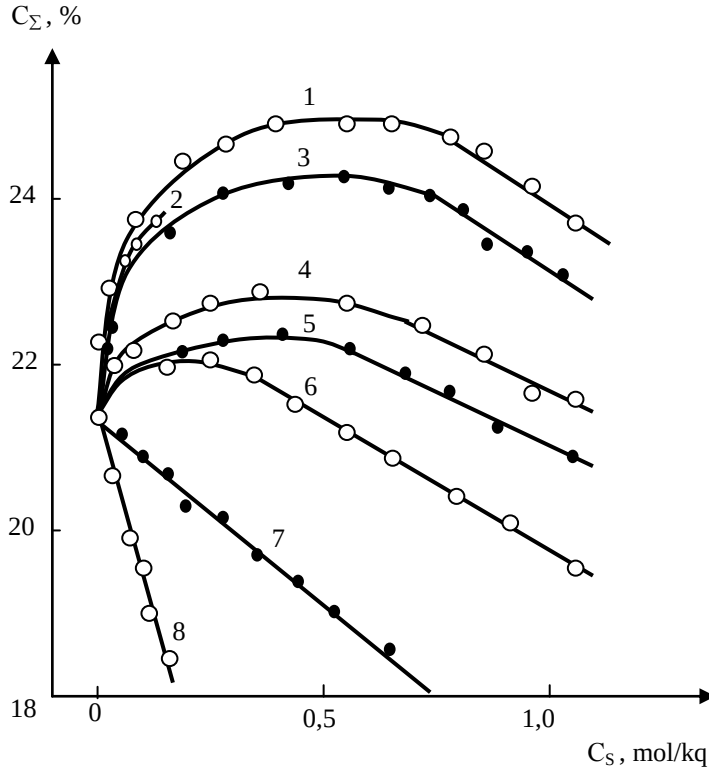
Əgər Melanderin | 75 | bu hipotezi qeyri-üzvi elektrolitlərin polimerlərin su mühitindəki uyuşmaqlıqlarına təsirini izah etmək üçün yarayırsa, onda alınan nəticələr duzların yuxarıda göstərilən təsnifatı və tədqiq olunan polimerlərin nisbi hidrofobluqları və molekullarının polyarlıqları ilə uzlaşmalıdır. | 142-143 | -də alınan nəticələrə görə tədqiq olunan polimerlərin nisbi hidrofobluqları aşağıdakı sıra üzrə azalır: PEQ>PVPD>fikol>dekstran. Monomerinin dipol momentı 4,07 debay olan PVPD isə polyarlığına görə bütün digər polimerdən fərqlənir | 189 |. Çox güman ki, duzların bu sistemdə «həllətdirmə» və «çökdürmə» qabiliyyətlərinin fərqi PVPD-nin yüksək polyarlığı ilə izah oluna bilər. Suyu dağıdıcı təsir göstərən duzların təsiri ilə PVPD ilə su molekulları arasındakı dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərin artması polimerin suya hərisliyini artırır, PVPD ilə dekstranın su ilə qarşılıqlı təsirlərinin fərqi azalır və bununla da bu polimerlərin su mühitində uyuşmaqlıqlarını artırır. Əksinə, suya strukturlaşdırıcı təsir göstərən duzların təsiri ilə (çökdürücü duzların) PVPD-nin suya hərisliyi azalır və bununla da PVPD ilə dekstranın su mühitində uyuşmaqlıqlarını azaldır.

PEQ-in nisbətən böyük hidrofobluğa və kiçik polyarlığa malik olması, duzların hamısının bütün konsentrasiya intervalında dekstran-PEQ-su sistemində «çökdürücü» təsir göstərməsi faktını izah etmək üçün kifayət edir. PEQ-in suya hərisliyinin azalması elektrolitin verilmiş halda hidrofob hidratasiyaya təsir üstünlük təşkil etməsi ilə əlaqədardır.

Belə ki, PEQ molekullarının su molekulları ilə dipol-dipol qarşılıqlı təsiri ya zəifləyir, ya da ki, sistemdə güclü ion-dipol qarşılıqlı təsirləri fonunda heç bir həlledici rol oynamır (şəkil VIII.8).

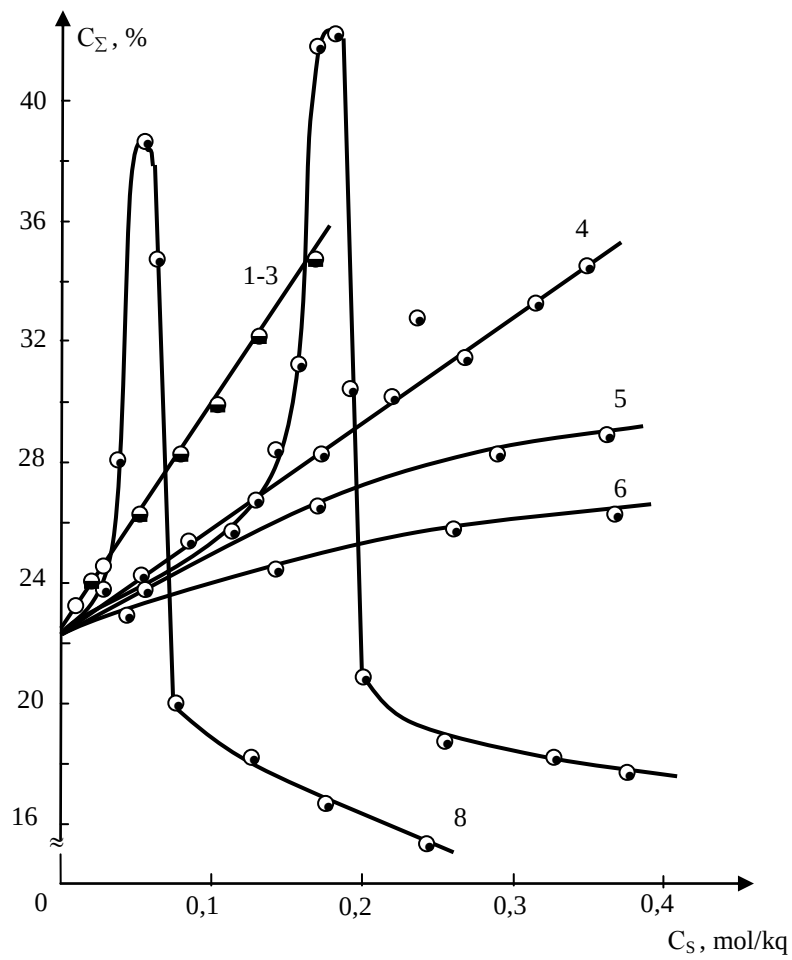
Fikol makromolekulunda nisbi hidrofobluq və polyarlıq arasında mövcud spesifik balans, ola bilsin ki, suyun strukturunu dağıdan q/üzvi duzların «həllətdirmə» - «çökdürmə» effektlərinə oxşar KF-in fikol-dekstran sistemində «çökdürmə»yə oxşar effektlərin müşahidə olunmasına səbəb olur (şəkil VIII.9).

Qeyri-üzvi duzların bifil polimerlərin sulu məhluluna daxil edilməsi duzun polimerin polyar qrupları ilə birbaşa ion-dipol qarşılıqlı təsirləri və makromolekulda baş verən konformasiya dəyişiklikləri hesabına polimerlə suyun qarşılıqlı təsirlərinə əsaslı təsir göstərə bilər. Bu növ effektlər KF-un PVPD ilə dekstranın uyuşmaqlılıqlarını təsvir edən VIII.8 şəklindəki ayrılmanın qeyri-adi formaya malik olmalarına səbəb ola bilərlər.

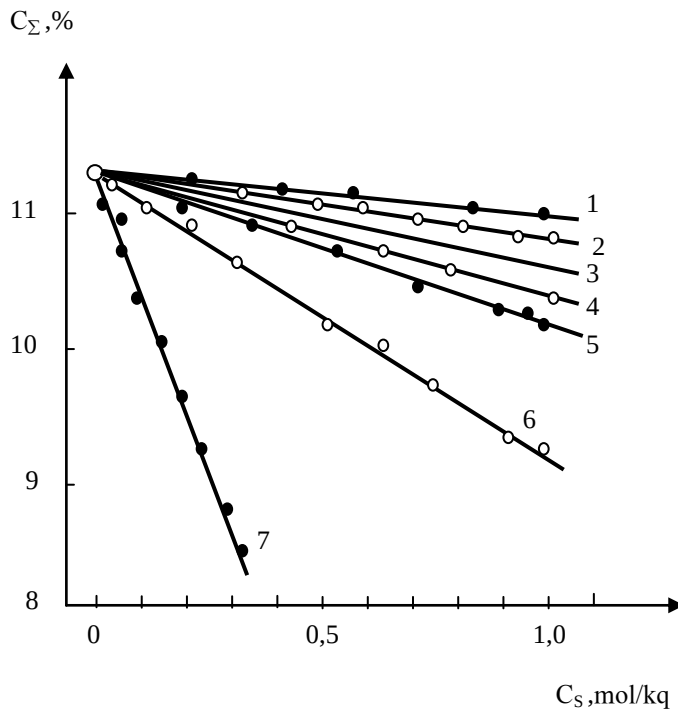


Şəkil VIII.7. Dekstran-fikol-su sistemində qeyri-üzvi duzların fazalara ayrılma üçün polimerlərin lazım olan hədd konsentrasiyasının qiymətlərinə təsiri ($t=25^{\circ}\text{C}$).

Duzlar: 1 – KSCN; 2 – KClO₄; 3 – KJ; 4 – KBr; 5 – KCl; 6 – KNO₃; 7 – KF; 8 – K₂SO₄.



Şəkil VIII.8. Dekstran-PVPD- H_2O sistemində qeyri-üzvi duzların fazalara ayrılma üçün polimerlərin lazım olan hədd cəm konsentrasiyasının qiymətlərinə təsiri ($t=25^{\circ}C$).
Duzlar: 1,2,3 – $KClO_4$; $KSCN$; KJ ; 4 – KBr ;
5 – KNO_3 ; 6 – KCl ; 7 – KF ; 8 – K_2SO_4 .



Şəkil VIII.9. Dekstran-PEQ-H₂O sistemində qeyri-üzvi elektrolitlərin fazalara ayrılma üçün polimerlərin lazım olan hədd cəm konsentrasiyasının qiymətinə təsiri ($t=25^\circ\text{C}$). Duzlar: 1 – KBr ; 2 - KCl; 3 – KNO₃ ; 4 – KJ; 5 – KSCN; 6 – KF; 7 – K₂SO₄.

Qeyd etmək lazımdır ki, qeyri-üzvi elektrolitlərin tədqiq olunan polimerlərin üüüşmə qılıqlarına təsirinin öyrənilməsindən alınan nəticələr ikifazalı sistemdə fazalara ayrılma prosesində suyun həlledici rolu haqqındakı hipotezə zidd deyil.

3. Qeyri-üzvi elektrolitlərin ikifazalı sistemlərin hal diaqramlarına təsiri.

|178| -də ikifazalı dekstran-PEQ və dekstran-PVPD sistemlərinin faza diaqramlarının binodallarına və onların əsas xarakteristikalarına qeyri-üzvi duzların təsiri geniş tədqiq edilmişdir. Binodalların əsas xarakteristikaları – kritik nöqtələrinə uyğun polimer tərkiblərinin, BX-lərinin meyl bucaqlarının və duzların sulu məhlullarının səthi gərilmə əmsalına molyar inkrementlərinin ($\Delta\sigma$) qiymətləri dekstran-PVPD-su sistemi üçün cədvəl VIII.6-da verilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, əlavə olunan qeyri-üzvi duzların binodallara təsiri bu duzların liotropluq dərəcəsinə uyğun gəlir. Əgər ədəbiyyatda olduğu kimi duzların liotropluq dərəcəsi kimi $\Delta\sigma$ kəmiyyətini götürsək, onda bu kəmiyyətlə

binodalların kritik nöqtələrinə uyğun polimer tərkibləri arasında korrelyasiya əlaqəsi

$$C_{PVPD}^{kr} = C_{dek}^{kr} - 0,265 \cdot 10^3 \Delta\sigma + 1,43 \quad (\text{VIII.1})$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Burada C_{dek}^{kr} və $C_{PVPD}^{kr} - 0,10 \text{ mol/kq}$ duz əlavə olunmuş ikifazlı dekstran-PVPD-su sisteminin binodallarının kritik nöqtələrinə uyğun polimer tərkibləridir.

İlk növbədə qeyd etmək lazımdır ki, belə C_{PVPD}^{kr} , C_{dek}^{kr} - $\Delta\sigma$ korrelyasiya əlaqəsinin mövcudluğu duzların suyun strukturuna və ya termodinamik halına təsirləri ilə əlaqədardır, çünki $\Delta\sigma$ parametri qeyri-üzvi duzun məhluldakı suya təsiri ilə əlaqədardır. Bu mənada alınan nəticələr, dekstran və PVPD-nin su mühitində uyuşmaqlılığın tədqiqindən alınan nəticələrlə uzlaşır və ikifazlı sistemlərdə fazalara ayrılma prosesində suyun həlledici rolu haqqındakı hipotezi təsdiq edir. Alınan nəticələr eyni zamanda göstərir ki, dekstran-PVPD-su sistemində əlavə olunan qeyri-üzvi duzun anionunun sistemin xarakteristikalarına təsiri onun kationunun təsirindən çox-çox güclüdür. Bütün tədqiq olunan podanidlər dekstran-PVPD sisteminin hal diaqramının binodallarını duzların konsentrasiyasının artması ilə yuxarı, sulfatlar isə aşağı sürüşdürür. Beləliklə, alınan nəticələr göstərir ki, binodalların sürüşməsi istiqamətini anionlar müəyyən etdikləri halda, sürüşmənin dərəcəsini kationlar nizamlayır. Beləliklə, həm podanidlərin, həm də sulfatların faza diaqramının binodallarını sürüşdürmə dərəcəsi aşağıdakı ardıcılıqla azalır: $K^+ > Na^+ > NH_4^+$.

Qeyd etmək lazımdır ki, ikifazlı sistemlərdə fazalara ayırma prosesinə anionların təsirinin kationların təsirindən güclü olmasını göstərən nəticələr anionların sulu məhlullarda kationlara nisbətən suyun strukturuna daha güclü təsir göstərməsi nəticələri ilə çox yaxşı uzlaşır.

İkifazlı dekstran-PEQ-su sistemində əlavə olunan duzların (0,10 mol/kq) sistemin binodallarına təsiri ikifazlı dekstran-PVPD-su sistemində olduğundan çox zəifdir (cədvəl VIII.7). Duzun əlavə olunması binodal ayrılmasına cüzi təsir göstərdiklərinə baxmayaraq BXM-lərin qiymətlərindən göründüyü kimi (cədvəl VIII.7) tarazlıqda olan fazaların polimer tərkiblərini kifayət qədər çox dəyişdirir. Bu kəmiyyət, məsələn sistemə KCl duzu əlavə olunduqda 0,10 - 0,75 mol/kq konsentrasiya intervalında konsentrasiyadan asılı olaraq

$$BXM_{dek-PEQ} = 0,549 + 0,177 \cdot C_{KCl} \quad (\text{VIII.2})$$

kimi dəyişir.

Cədvəl VIII.6

Duz	$\Delta\sigma \cdot 10^3$ din·q/sm·mol	C_{dek}^{kr} çəki %	C_{PVP}^{kr} çəki %	BXM
-	-	9,60	12,00	0,916
NH ₄ SCN	0,30	11,98	13,44	1,004
NaSCN	0,41	12,96	14,37	0,982
K SCN	0,45	13,30	16,20	1,046
KBr	1,31	12,00	14,40	0,900
KClO ₄	1,40	11,60	14,00	0,883
KCl	1,88	10,50	12,80	0,921
KF	2,35	9,50	10,90	0,927
(NH ₄) ₂ SO ₄	2,16	10,03	11,26	0,960
Na ₂ SO ₄	2,42	9,26	10,26	0,970
Cs ₂ SO ₄	2,55	8,65	9,70	0,996
K ₂ SO ₄	2,58	7,77	10,48	0,959

Şəkərlərin ikifazalı sistemlərin hal diaqramının binodallarına təsiri.

Ədəbiyyatda ikifazalı dekstran-PEQ-su ikifazalı sistemlərdə fazalara ayrılma prosesinə bir sıra şəkərlərin təsiri öyrənilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, saxaroza və maltozanın öyrənilən sistemə daxil edilməsi binodal ayrılmasını koordinat başlanğıcına tərəf sürüşdürür, başqa sözlə sistemdə fazalara ayrılma prosesi fazaəmələgətirən polimerlərin daha kiçik konsentrasiyalarında baş verir. Sistemə mannoza və maltozanın daxil edilməsi binodal əyrisinin yerini praktiki olaraq dəyişdirmir. Alınan nəticələrin şəkərlərin suyu strukturuna təsirinə aid elmi ədəbiyyatda olan nəticələrlə müqayisəsi göstərir ki, [192] fazalara ayrılma prosesində əsas rolunu iki su strukturunun yaranması əsas rol oynayır.

Ədəbiyyat

1. Bağırov T.O. İkifazlı sulu polimer sistemləri və onların əsas xarakteristikaları, Bakı, BDU, 2005, 56 s.
2. Məsimov E.Ə. Bioloji sistemlərdə suyun rolu. Hidrofobluq, monoqrafiya, Bakı, 2008, 328 s.
3. Альбертсон П.А. Разделение клеточных частиц и макромолекул. - М.: Мир, 1974, 381 с.