

**POLIETİLENQLİKOLUN (PEQ) SULU
MƏHLULUNUN STRUKTUR XÜSUSİYYƏTLƏRİ**

E.Ə.MƏSİMOV, B.G.PAŞAYEV, H.Ş.HƏSƏNOV, S.V.HÜSEYNOVA
Bakı Dövlət Universiteti

Molekulyar kütlələri 6000, 15000, 20000 və 40000 olan PEQ-in sulu məhlulunun 293.15-333.15 K temperatur və 0-5% konsentrasiya intervalında özlü axının aktivləşmə parametrləri (ΔG_{η}^ , ΔS_{η}^* və ΔH_{η}^*), məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmələri (\tilde{V}) və xarakteristik özlülüyünün ($[\eta]$) temperaturdan asılılığı təyin edilmiş, bunlara əsasən məhlulda baş verən struktur xüsusiyyətləri təhlil edilmişdir. Alınmış nəticələr onu deməyə imkan verir ki, baxılan molekulyar kütləli və tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya intervalında PEQ-su sistemində struktur dəyişmələri çox cüzdür və məhlulda PEQ-in konfigurasiyası deformasiya olunmuş yumaq formasındadır.*

Polietilenqlikol (PEQ) və ya polietilenoksid (PEO) daimi tədqiqatçıların diqqət mərkəzində olublar. Oxşar strukturlu poliefirlərdən fərqli olaraq PEQ polimerləşmə dərəcəsinin geniş intervalında suda yaxşı həll olur [1]. Bununla yanaşı, PEQ bərk zərrəcikləri kapsullaşdırmaqla onların steril sabitliyini təmin etmək, səthi aktiv olan maddələri özündə saxlamaq və müxtəlif proseslərdə sürtünməni azaltmaq xassələrinə malikdir [2-5]. PEQ toksik xüsusiyyətlərə malik olmadığından təbabətdə, farmakologiya və yeyinti sənayesində geniş istifadə olunur. PEQ-in bu və ya digər funksiyaları əsasən su mühitində baş verir. Bu səbəbdən PEQ-su sistemlərində struktur xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Təqdim olunan işdə molekulyar kütlələri 6000, 15000, 20000 və 40000 olan PEQ-in sulu məhlulunun 293.15-333.15 K temperatur və 0-5% konsentrasiya intervalında dinamik özlülüyü və sıxlığı ölçülmüşdür. Tədqiq olunan məhlulun, baxılan temperatur və konsentrasiyalarda özlü axının aktivləşmə parametrləri (ΔG_{η}^* , ΔS_{η}^* və ΔH_{η}^*), məhlulda PEQ-in

parsial molyar həcmələri (\tilde{V}) və xarakteristik özlülüyünün ($[\eta]$) temperaturdan və molekulyar kütlədən asılılığı təyin edilmişdir. Bunlara əsasən məhlulda baş verən struktur xüsusiyyətləri təhlil edilmişdir.

Məhlullarda özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisi (ΔG_{η}^*) Eyrinq nəzəriyyəsinə [6, 7] görə

$$\Delta G_{\eta}^* = RT \ln \frac{\eta \sum_{i=1}^N x_i M_i}{N_A h \rho} \quad (1)$$

ifadəsi ilə, özlü axının aktivləşmə entalpiyası (ΔH_{η}^*) isə

$$\Delta H_{\eta}^* = R \frac{d \ln \frac{\eta}{\rho}}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (2)$$

ifadəsi ilə hesablanmışdır [8]. Burada η və ρ uyğun olaraq T mütləq temperaturunda məhlulun dinamik özlülüyü və sıxlığı, R -universal qaz sabiti, N_A -Avoqadro ədədi, h -Plank sabiti, x_i və M_i isə məhlulun uyğun komponentinin molyar hissəsi və molekulyar kütləsidir.

(2) ifadəsi ilə ΔH_{η}^* -ı təyin edərkən hər bir konsentrasiya üçün $\ln \frac{\eta}{\rho}$ -nın temperaturdan asılılıq qrafiki qurulmuş və hər xəttə uyğun onu kifayət qədər yaxşı təsvir edən tənlik yazılmışdır. İşdə bu tənlik aşağıdakı kimi seçilmişdir:

$$\ln \frac{\eta}{\rho} = a_0 + a_1 \left(\frac{1}{T} \right) + a_2 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (3)$$

Burada a_0 , a_1 və a_2 temperaturdan asılı olmayan kəmiyyətlər olub riyazi optimallaşma üsulu ilə təyin edilir.

(3)-ü (2)-də nəzərə alsaq,

$$\Delta H_{\eta}^* = R \left(a_1 + 2a_2 \left(\frac{1}{T} \right) \right) \quad (4)$$

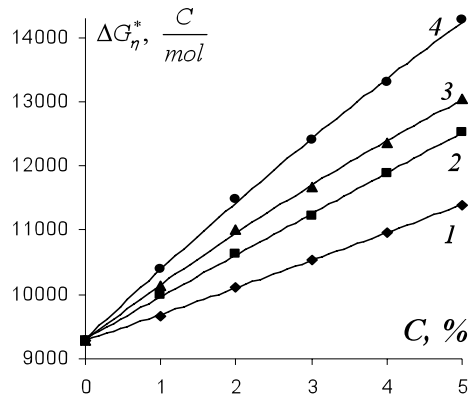
alırıq.

Beləliklə, (1) ifadəsinə əsasən ΔG_{η}^* , (4) ifadəsinə əsasən ΔH_{η}^* hesablanır. ΔG_{η}^* və ΔH_{η}^* məlum olduqdan sonra isə məlum

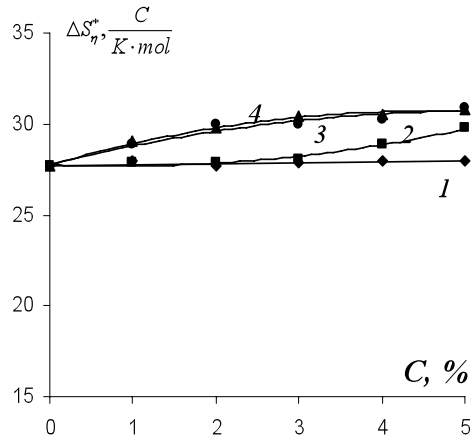
$$\Delta G_{\eta}^* = \Delta H_{\eta}^* - T \Delta S_{\eta}^* \quad (5)$$

ifadəsinə əsasən ΔS_{η}^* təyin edilir.

Qeyd edək ki, baxılan molekulyar kütləli PEQ-su sistemlərinin tədqiq olunan temperatur intervalında ΔG_{η}^* , ΔS_{η}^* və ΔH_{η}^* parametrləri temperaturun artması ilə azalırlar, həmçinin konsentrasiyadan asılılıq izotermələri eyni xarakterlidir. Buna görə də PEQ-in sulu məhlulunun ΔG_{η}^* , ΔS_{η}^* və ΔH_{η}^* parametrlərinin konsentrasiyadan asılılıqları yalnız 293.15 K temperaturda göstərilmişdir (şəkil 1, 2 və 3).

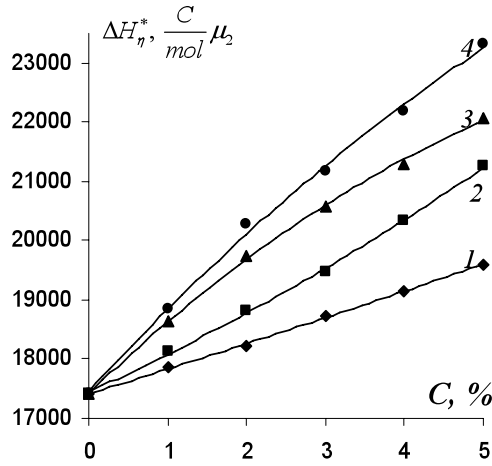


Şəkil 1. Müxtəlif molekulyar kütləli PEQ-in sulu məhlulunun 293.15 K temperaturda özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin konsentrasiyadan asılılığı: 1-6000, 2-15000, 3-2000, 4-40000



Şəkil 2. Müxtəlif molekulyar kütləli PEQ-in sulu məhlulunun 293.15 K temperaturda özlü axınının aktivləşmə entropiyasının konsentrasiyadan asılılığı: 1-6000, 2-15000, 3-2000, 4-40000

Şəkil 1 və 3-dən görüldüyü kimi, ΔG_η^* və ΔH_η^* parametrləri PEQ-in həm molekulyar kütləsinin, həm də məhlulda konsentrasiyasının artması ilə artırlar. ΔS_η^* parametrinin isə molyar kütlədən və konsentrasiyadan asılılığında zəif dəyişmə müşahidə olunur (şəkil 2).



Şəkil 3. Müxtəlif molekulyar kütləli PEQ-in sulu məhlulunun 293.15 K temperaturda özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı: 1-6000, 2-15000, 3-2000, 4-40000

Qeyd edək ki, ΔG_{η}^* molekulun potensial çəpəri keçməsinə sərf olunan enerjidir, ΔH_{η}^* məhlulda yaranan dəyişmələri enerji baxımından, ΔS_{η}^* isə struktur baxımından xarakterizə edir. Birqiymətli məlumdur ki, temperaturun artması məhlulda mövcud olan bütün qarşılıqlı təsirləri zəiflədir, bu da məhlulun ümumi enerjisinin azalmasına və strukturunun dağılmasına səbəb olur. Buna görə də ΔG_{η}^* , ΔS_{η}^* və ΔH_{η}^* parametrləri temperaturun artması ilə azalırlar. ΔG_{η}^* və ΔH_{η}^* parametrlərinin PEQ-in molekulyar kütləsindən və məhlulda konsentrasiyasından asılı olaraq artması tamamilə qanunauyğundur. Beləliklə, molekulyar kütlənin artması PEQ molekulların ölçüsünün böyüməsinə, konsentrasiyanın artması isə onların sayının artmasına səbəb olur. Bu səbəbdən də molekulyar kütlədən və konsentrasiyadan asılı olaraq ΔG_{η}^* və ΔH_{η}^* parametrləri artırlar. PEQ-su sistemində ΔS_{η}^* -in konsentrasiyadan zəif asılı olması, PEQ-in tədqiq olunan konsentrasiya intervalında məhlulda struktur dəyişikliklərinin cüzi olduğunu göstərir.

Məhlulda yaranan struktur xüsusiyyətlərinin araşdırılmasında həll olan maddənin parsial molyar həcmnin konsentrasiyadan asılılığının tədqiqi mühüm əhəmiyyət kəsb edir [9]. Məhlulda polimerin parsial molyar həcmi (\tilde{V}) aşağıdakı ifadənin köməkliyi ilə hesablamaq olar:

$$\tilde{V} = V + (1-x) \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{p,T} = \frac{M_2}{\rho^2} \left[\rho - (100-C) \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{p,T} \right] \quad (6)$$

Burada V - məhlulun molyar həcmi, ρ - məhlulun sıxlığı, x - həll olan maddənin (PEQ-in) məhlulda molyar hissəsi, C - məhlulun kütlə payı ilə ifadə olunmuş konsentrasiyası (faizlərlə), M_2 - həll olan maddənin (PEQ-in) molekulyar kütləsidir.

(6) tənliyinə daxil olan $\left(\frac{\partial\rho}{\partial C}\right)_{p,T}$ ifadəsini tapmaq üçün ρ -nun C -dən asılılıq qrafiki qurulmuş və bu qrafiki yaxşı təsvir edən

$$\rho = d_0 + d_1C + d_2C^2 \quad (7)$$

tənliyi seçilmişdir. Burada d_0 , d_1 və d_2 kəmiyyətləri verilmiş təzyiqlik və temperaturda konsentrasiyadan asılı olmayıb riyazi optimallaşma üsulu ilə təyin edilir. (7)-yə əsasən

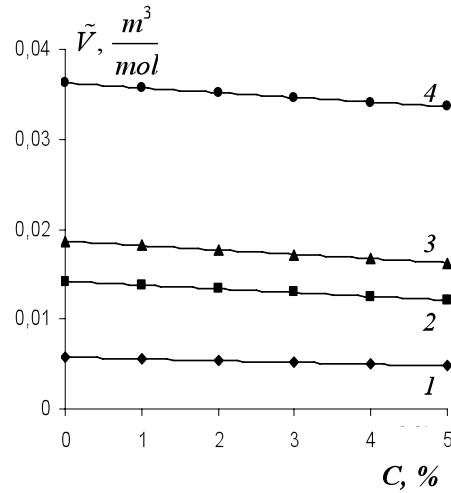
$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial C}\right)_{p,T} = d_1 + 2d_2C \quad (8)$$

ifadəsini alırıq. (8) ifadəsini (6)-da nəzərə alsaq,

$$\tilde{V} = \frac{M_2}{\rho^2} [\rho - (100 - C)(d_1 + 2d_2C)] \quad (9)$$

alırıq.

Müxtəlif molekulyar kütləli PEQ-su sistemində PEQ-in parsial molyar həcmi (9) ifadəsinə əsasən hesablanmışdır. PEQ-in parsial molyar həcmnin konsentrasiyadan asılılıq izotermində mühüm dəyişiklik olmadığından yalnız 293.15 K temperaturuna uyğun izotermə kifayətlənmək olar (şəkil 4).



Şəkil 4. Müxtəlif molekulyar kütləli PEQ-in sulu məhlulunun 293.15 K temperaturda PEQ-in parsial molyar həcmnin konsentrasiyadan asılılığı:
1-6000, 2-15000, 3-2000, 4-40000

Şəkil 4-dən göründüyü kimi, tədqiq olunan konsentrasiya intervalında məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin konsentrasiyadan asılılığında olduqca zəif dəyişmə müşahidə olunur. Bu da bir daha $\Delta S_{\eta}^* = f(C)$ asılılığına analogi olaraq konsentrasiyadan asılı olaraq PEQ-su sistemində struktur dəyişmələrinin çox cüzi olduğunu göstərir. Beləliklə konsentrasiyanın artmasına uyğun olaraq ΔS_{η}^* -in zəif artması, \tilde{V} -nin isə zəif azalması PEQ-in suyu cüzi də olsa strukturlaşdırmasını göstərir.

Məlumdur ki, polimer məhlullarında yaranan struktur formalarını təhlil etmək üçün məhlulun xarakteristik özlülüynün təyini olduqca zəruridir. Xarakteristik özlülük aşağıdakı kimi təyin edilir [10]. Əvvəlcə məxsusi özlülük hesablanır.

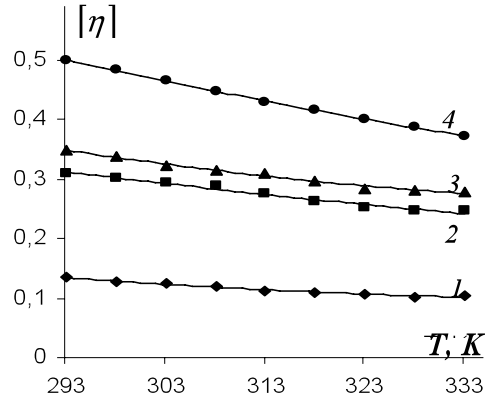
$$\eta_{mex} = (\eta_m - \eta_h) / \eta_h \quad (10)$$

Burada η_m və η_h uyğun olaraq məhlulun və həlledicinin dinamik özlülükləridir.

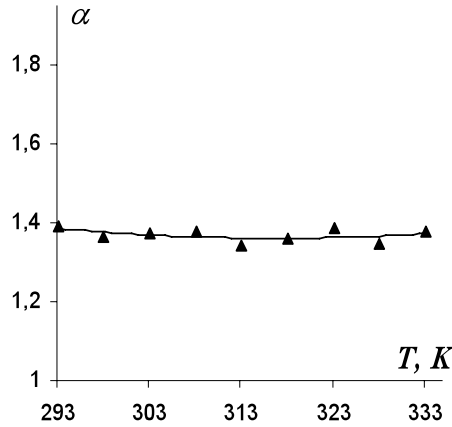
Məxsusi özlülük hesablandıqdan sonra $f(\eta_{mex}/C)$ funksiyasının konsentrasiyadan asılılığından alınan xəttin η_{mex}/C oxu ilə kəsişmə nöqtəsi təyin edilir. Bu nöqtəyə uyğun qiymət xarakteristik özlülükdür. Xarakteristik özlülüynü təyin etmək üçün $f(\eta_{mex}/C)$ funksiyasının konsentrasiyadan asılılıq tənliyi aşağıdakı kimi seçilmişdir:

$$(\eta_{mex}/C) = b_0 + b_1 C + b_2 C^2 \quad (11)$$

Burada C - konsentrasiya, b_0 , b_1 və b_2 kəmiyyətləri verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılı olmayan sabitlərdir və riyazi optimallaşma üsulu ilə təyin edilir. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, $b_0 = [\eta]$ olur. Müxtəlif molekulyar kütləli PEQ-su sistemində məhlulun xarakteristik özlülüynü (11) ifadəsinə əsasən hesablanmış və temperaturdan asılılığı təyin edilmişdir (şəkil 5).



Şəkil 5. Müxtəlif molekulyar kütləli PEQ-in sulu məhlulunun xarakteristik özlülüynün temperaturdan asılılığı: 1-6000, 2-15000, 3-20000, 4-40000



Şəkil 6. PEQ-in sulu məhlulunun (12) ifadəsinə daxil olan α parametrinin temperaturdan asılılığı.

Polimer məhlulun xarakteristik özlülüyü ilə polimerin molekulyar kütləsi arasındakı asılılıq Mark-Kun-Xauvinq tənliyi ilə təyin edilir [10]:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (12)$$

Burada α polimerin məhlulda konfigurasiyasını göstərən parametrdir. Odur ki, indi α kəmiyyətinin temperaturdan asılılığı təyin edilmişdir (şəkil 6).

Şəkil 5-dən görüldüyü kimi, baxılan temperatur intervalında xarakteristik özlülük temperaturun artması ilə zəif də olsa azalır və götürülmüş temperaturda molekulyar kütlənin artması ilə artır. Şəkil 6-dan görünür ki, tədqiq olunan temperatur intervalında α temperaturdan asılı deyildir və $\alpha \approx 1,37$. Bu isə onu göstərir ki, məhlulda PEQ deformasiya olunmuş yumaq formasındadır [10]. Xarakteristik özlülüyün temperaturdan asılı olaraq azalmasını mühitin özlülüyünün azalması ilə, molyar kütlədən asılı olaraq artmasını isə məhlulda yaranan yumaqların həcmnin böyüməsi ilə izah etmək olar.

Beləliklə, alınmış nəticələr onu deməyə imkan verir ki, baxılan molekulyar kütləli və tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya intervalında PEQ-su sistemində struktur dəyişmələri çox cüzdür və məhlulda PEQ-in konfigurasiyası deformasiya olunmuş yumaq formasındadır.

ƏDƏBİYYAT

1. Bailey F.F., Koleske J.V. Academic press: New York, 1976.
2. Napper D.H. J. Colloid and Interface Sci., 1977, v.58, №2, p. 390-407.
3. Tadroq Th. F, Vincent B. J. Colloid and Interface Sci., 1978, v.66, №1, p. 77-84.
4. Onofrio Annunziata, Neer Asherie, Alek Lomakin and George B. Benedek., Proc Natl Acad Sci USA. 2002 October 29; 99(22): 14165-14170.

5. Douglas P Blackall, Jonathan K.Armstrong, Herbert J.Meiselman and Timothy C.Fisher. Blood, 15 January 2001, Vol. 97, №2, pp.551-556.
6. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр. лит., 1948, 600 с.
7. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975, с.221-235.
8. Мәсимова Е.Ә., Нәсәнов Н.Җ., Раҗаев В.Г., Нәсәнов Н.Н. Özlü axının aktivləşmə parametrlərinin təyini üsulları // Bakı Universitetinin Xəbərləri. Fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2005, № 2, s.138-150.
9. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983, 265 с.
10. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, Москва, 1968, с. 251–467.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛОВ

Э.А.МАСИМОВ, Б.Г.ПАШАЕВ, Г.Ш.ГАСАНОВ, С.В.ГУСЕЙНОВА

РЕЗЮМЕ

В работе определены: активационные параметры вязкого течения (ΔG_{η}^* , ΔS_{η}^* и ΔH_{η}^*) водных растворов ПЭГ ($M_{\text{ПЭГ}}=6000, 15000, 20000, 40000$) в интервалах температур от 293,15 до 333,15 К и концентраций от 0 до 5%; парциальные молярные объемы (\tilde{V}) и температурная зависимость характеристической вязкости ($[\eta]$). Проведен анализ структурных изменений, происходящих в растворах. Полученные результаты приводят к выводу, что в исследуемых интервалах температур и концентраций в системах ПЭГ-вода структурные изменения незначительны и макромолекулы ПЭГ в растворах находятся в клубкообразном состоянии.

STRUCTURAL FEATURES POLIETILENGLIKOL WATER SOLUTION

E.A.MASIMOV, B.G.PASHAYEV, H.Sh.HASANOV, S.V.HUSEYNOVA

SUMMARY

The activation parameters of viscous flow (ΔG_{η}^* , ΔS_{η}^* və ΔH_{η}^*) in a concentration range of 0-5% and temperature range of 293,15-333,15 K for water solution of PEQ with molecular weight 6000, 15000, 20000, 40000 and been determined. The structural properties of the solution was analysed. From these results we can say that the structural changes in PEQ-water systems in considered temperature and concentration range are very small and the conformation of PEQ in solution is a deformed coil.