

POLİMER MƏHLULLARI ÜÇÜN FLORİ-XAQQİNS NƏZƏRİYYƏSİ  
VƏ POLİMER-SU İKİFAZALI SİSTEMLƏRİ

T.O.BAĞIROV

*Bakı Dövlət Universiteti**baghirov-t@mail.ru*

*Təqdim olunmuş işdə polimer məhlulları üçün Flori-Xaqqins nəzəriyyəsini tətbiq edərək dekstran-PVPD-su, dekstran-PEQ-su və PEQ-C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ikifazalı sistemlərinin binodallarının termodinamik analizi nəticəsində sistemin komponentləri arasındakı qarşılıqlı təsir parametrləri hesablanmışdır. Qarşılıqlı təsir parametrləri üçün bu metodla alınmış qiymətlər ədəbiyyatdakı digər metodlarla alınmış qiymətlərə uyğun gəldiyindən təsdiq olunur ki, qeyri-polyar həlledicilər üçün verilmiş Flori-Xaqqins nəzəriyyəsini polimer-su sistemlərinə də tətbiq etmək olar. Alınmış nəticələr həm də təsdiq edir ki, istər polimer-polimer-su və istərsə də polimer-elektrolit ikifazalı sistemlərində fazalara ayrılma mexanizmini izah etmək üçün sıyrıq həlledici rola malik olmasını qəbul etmək lazımdır.*

## GİRİŞ

İki polimerin bir həlledicidə uyuşmazlığı məsələsi elmi aktuallığa malik məsələlərdən biridir. Bu məsələ elmi ədəbiyyatda geniş diskussiyalara səbəb olmuş və hələ də ortaya çıxan bəzi suallara dəqiq cavablar tapılmamışdır. Polimer-polimer-həlledici sistemlərindən həlledicisi su olan sistemlər daha böyük maraq kəsb edir. Belə ki, bu sistemlərdə gedən proseslər canlı aləmdə gedən proseslərə çox yaxındır. Məlumdur ki, canlı aləmin çox hissəsini su, kiçik molekulardan ibarət maddələr və yüksəkmolekullu birləşmələr – biomolekullar təşkil edir və su burada sadəcə həlledici rolunu deyil, həm də bioloji aktiv mühit rolunu oynayır. Yüksəkmolekullu birləşmələrin bioloji aktivliyi və funksionallığı onların strukturu və konformasiyası ilə sıx əlaqədardır və bunlar isə öz növbəsində biomolekulların su ilə qarşılıqlı təsiri ilə müəyyənləşir. Bu qarşılıqlı təsirlər müxtəlif metodlarla (ışığın səpilməsi, osmometriya, EPR və s.) geniş tədqiq olunmuşdur. Son zamanlar isə polimer-polimer-su və polimer-qeyri-üzvi elektrolit ikifazalı sistemlərində (SPIS) komponentlər arasındakı qarşılıqlı təsir parametrləri polimer məhlulları üçün Flori-Xaqqins nəzəriyyəsini əsaslanaraq təyin olunur və təcrübələrlə kifayət qədər üst-üstə düşən nəticələr alınır. SPIS bioloji hissəciklərin ayrılması və təmizlənməsi, yüksəkmolekullu birləşmələrin fraksiyalara ayrılması üçün biotexnologiyada və biokimyəvi tədqiqatlarda geniş istifadə olunur. Son zamanlar maddələrin SPIS-də qeyri-bərabər paylanmasına əsaslanaraq yüksəkmolekullu birləşmələrin nisbi hidrofobluqlarının kəmiyyətə qiymətləndirilməsi üçün metod işlənib hazırlanmışdır [1]. Müasir elmi mülahizələrə görə maddələrin SPIS-də qeyri-bərabər paylanması həmin sistemlərin eyni zamanda mövcud olan fazalarının su-polimer mühitlərinin fiziki-kimyəvi xassələrinin müxtəlifliyi

hesabına baş verir. Həll olan maddələr fazaəmələgətirən polimerlərlə bilavasitə qarşılıqlı təsirdə olmadığından sistemin fazalarının xassələrindəki fərq fazaəmələgətirən komponentlərin su ilə qarşılıqlı təsirlərindəki fərqlə izah olunur.

Qeyd edək ki, polimer-polimer-su sistemlərinə nisbətən ucuz başa gələn, daha böyük sürətlə fazalara ayrılan və böyük ayırma qabiliyyətinə malik olan polimer-elektrolit ikifazalı sistemlərinin geniş tətbiq imkanları olduğu halda bu sistemlərin alınması, fiziki-kimyəvi xassələrinin elmi araşdırılması və tətbiq olunması geniş vüsət almamışdır. Ümumiyyətlə, bir çox hallarda olduğu kimi SPİS-in yuxarıda qeyd olunan tətbiq sahələri çox böyük əhəmiyyət kəsb etdiyindən bu sistemlərin, o cümlədən polimer-qeyri-üzvi elektrolit ikifazalı sistemlərin özlərinin tədqiqi və təkmilləşdirilməsi sahəsində görülən işlər kifayət qədər olmamış və bununla da onların tətbiq sahələri məhdud olmuşdur.

Polimer-polimer-su və polimer-elektrolit ikifazalı sistemləri vasitəsilə bioloji hissəciklərin təmizlənməsi və ayrılması (separasiyası) tibbi-bioloji əhəmiyyət kəsb etdiyindən SPİS-də paylanma metodunun geniş tədqiqinə və texnoloji baxımdan təkmilləşdirilməsinə böyük ehtiyac vardır. Buna görə də fazalara ayrılmanın mexanizminin tədqiqi, sistemin yüksəkmolekullu komponentlərinin optimal konsentrasiyasının, molekulyar kütlələrinin, müxtəlif əlavələrin seçilməsi, bir sözlə yüksək ayırma qabiliyyətinə malik, fazalara ayrılmanın və maddələrin bu fazalarda paylanmasının effektivliyini təmin edən SPİS-nin axtarışı, tapılması və tədqiqi hədsiz aktualdır.

## MATERIAL VƏ METODLAR

İşdə İspaniyanın "Panreac" firmasının istehsal etdiyi, molekulyar kütlələri  $M_n \approx 300 \div 20000$  intervalında olan polietilenqlikol (PEQ) –  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ , Rusiya Federasiyasının istehsalı olan dekstran ( $M_n \approx 70000$ ), polivinilpirrolidon (PVPD,  $M_n \approx 13000$ ) «kimyəvi təmiz» və «xüsusi təmiz» qeyri-üzvi və üzvi duzlar, şəkərlər, spirtlər, karbamid, tiokarbamid istifadə olunmuşdur. Bütün təcrübələr kvars qablarda iki dəfə distillə olunmuş su ilə aparılmışdır.

Polimerlərin ilkin məhlullarını (adətən 40 - 50 %-li) hazırlamaq üçün müəyyən miqdarda polimer çəkilir və lazımı qədər su əlavə edilərək şişmə prosesini gözlədikdən sonra (adətən 24 saat) su hamamında  $100^\circ \text{S}$  qızdırılmaqla 10-15 dəqiqə müddətində suda həll edilir. Sterilizə etmək məqsədi ilə polimer məhlulu isti halda filtdən süzülür və 20 q-lıq qablarda soyuducuda saxlanılır. Qeyd edək ki, PEQ-in ilkin məhlulunu hazırlamaq üçün şişmə prosesini gözləmək lazım gəlmir. Duzların müxtəlif molyar konsentrasiyalı sulu məhlulları hazırlanmış və sonra %-lə ifadə edilmişdir.

PEQ-in ilkin məhlulunun konsentrasiyasını dəqiq təyin etmək üçün liofil qurutma qurğusundan istifadə olunmuşdur. Daha stabil çəki və daha dəqiq konsentrasiya almaq üçün qurudulmuş PEQ vakuumda rütubət götürən  $\text{P}_2\text{O}_5$  üzərində 24 saat saxlanılmışdır və 0,01 % dəqiqliklə ilkin konsentrasiya tapılmışdır. Hazırlanmış bütün məhlulların sıxlığı piknometrlə  $0,001 \text{ q/sm}^3$  dəqiqliklə təyin olunmuşdur.

Polimer-polimer-su ikifazalı sistemlər uyğun polimer cütlərinin, polimer-üzvi elektrolit ikifazalı sistemlər polimerin və duzun ilkin məhlullarını qarışdırmaqla alınmışdır. Adətən 2 q-lıq sistemlər hazırlanmışdır. Verilmiş tərkibli sistemi hazırlamaq üçün ilkin məhlullardan sınaq şişəsində çəkilmiş və 2 q-a qədər su əlavə olunmuşdur. Sonra sistem intensiv qarışdırılaraq termodinamik tarazlıq halı alınana qədər gözlənilmişdir. Prosesi sürətləndirmək üçün qarışdırılmış sistemlər tezlik 4000 dövr/san

olmaqla 20 dəqiqə müddətində sentrifuqaya qoyulmuşdur. Ayrı-ayrı təcrübələrdə göstərilmişdir ki, sistemlərin sentrifuqaya qoyulması və ya 24 saat gözlənilməsi ilə alınan termodinamik tarazlıq halları eynidir.

İkifazlı sistemin binodal ayrılıqlarını iki metodla – bulanıqlıq metodu və fazaların tərkibini tədqiq etmək metodu ilə qurmaq olur. Sistemin eyni zamanda mövcud olan fazalarının tərkibini təyin etmə metodu ilə qurulmuş binodal ayrılıqları daha dəqiq olur və bu metodla binodalla yanaşı onun birləşdirici xətti də təyin olunur. Bu məqsədlə ikifazlı oblasta düşən nöqtəyə uyğun ilkin sistem hazırlanır. Sonra isə ya iyirmi dörd saat gözləməklə, ya da sentrifuqa vasitəsilə termodinamik tarazlıq halı alınır. Sistemin fazaları ayrılır və həmin fazaların tərkibi ayrı-ayrılıqda təyin olunur. Fazalardakı PEQ-in miqdarı spektrofotometrik metodla, yəni onun  $J^3$  ilə verdiyi kompleksin optik sıxlığını ölçməklə [2], duzun miqdarı isə refraktometrik metodla təyin olunur. Beləliklə, götürülmüş ilkin nöqtəyə uyğun sistem üçün yuxarı və aşağı fazaların tərkiblərini göstərən nöqtələr alınır. Həmin üç nöqtədən keçən xətt birləşdirici xətt deyildir. İlkin sistemə uyğun nöqtəni koordinat başlanğıcına yaxın və uzaq götürməklə, sistemin binodal əyrisini və birləşdirici xətti alanıq. Təcrübələr göstərir ki, hər hansı sistem üçün birləşdirici xəttin meyli bucağı sistemin xarakteristikası ola bilər.

Aparılmış təcrübələrin dəqiqliyini yoxlamaq üçün həm fazaəmələgətirən komponentlərin, həm də ikifazlı sistemdə paylanması baxılan maddələrin balansı aşağıdakı tənlik vasitəsilə yoxlanılmışdır:

$$P_{\Sigma} = P_{y.f.} + P_{a.f.} = C_{y.f.} \cdot V_{y.f.} + C_{a.f.} \cdot V_{a.f.}$$

burada  $P_{\Sigma}$  - tədqiq olunan maddənin sistemdəki miqdarı;  $C$  - maddənin konsentrasiyası,  $V$  - fazaların həcmidir. « $y.f.$ » və « $a.f.$ » indeksləri isə uyğun olaraq sistemin yuxarı və aşağı fazasını göstərir. Maddənin sistemə daxil edilmiş  $P_o$  miqdarı ilə balans tənliyindən tapılmış  $P_{\Sigma}$  miqdarını müqayisə etdikdə onların arasındakı fərq elə olmuşdur ki, nisbi xəta 5%-dən kiçik olsun.

$$|\Delta| = \frac{P_o - P_{\Sigma}}{P_o}$$

$|\Delta|$ -nın qiyməti maddənin konsentrasiyasının hansı üsulla təyin olunduğundan asılıdır.

Təqdim olunan işdəki hesablamalar kompyuterdə aparılmış və xətti asılılıqların korrelyasiyası ən kiçik kvadratlar metodu ilə yoxlanılmışdır.

Ədəbiyyatdan məlum olduğu kimi [3,7] ikifazlı sulu polimer sistemlərində komponentlər arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametrlərini hesablamaq üçün çıxarılışı aşağıda verilən (17) işçi düsturu alınmışdır. Bu düsturdakı parametrlər - polimerin və həlledicinin molyar həcmələri və həcmi payları polimer-polimer-sulu ikifazlı sistemlərinin hal diaqramlarından götürülür. Qeyd edək ki, polimerin həcmi payı hesablanarkən polietilenqlikolu ( $M_n \approx 6000$ ) sıxlığı  $2 \text{ q/sm}^3$  götürülmüşdür.

Termodinamik qarşılıqlı təsir parametri tapıldıqdan sonra onun polimerin konsentrasiyasından asılılığına baxılmışdır.

Təcrübələr otaq temperaturunda ( $20^{\circ} - 25^{\circ}\text{S}$ ) aparılmış (temperaturun təsiri tədqiq olunan təcrübə istisna olmaqla) və polimerin molekulyar kütləsinin təsirinə tədqiqinə baxılan təcrübədən başqa bütün hallarda molekulyar kütləsi 6000 olan PEQ götürülmüşdür.

Məlumdur ki, iki mayenin özbaşına qarışması prosesi termodinamik potensialın azalması ilə müşayiət olunur və bu zaman bərfəzli həqiqi məhlulun bir komponenti o birinə nüfuz edir. Əsas termodinamik münasibətlərdən məlumdur ki, Gibbsin sərbəst enerjisinin dəyişməsi

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  - uyğun olaraq, sistemin entalpiyasının və entropiyasının dəyişməsi,  $T$  - isə sistemin mütləq temperaturudur. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi özbaşına həllolma zamanı sistemin Gibbs potensialının dəyişməsi  $\Delta G < 0$  olur. Bu proses  $\Delta G = 0$  olana qədər davam edir. Gibbs potensialının dəyişməsinin istiqaməti  $\Delta H$  və  $\Delta S$  kəmiyyətlərinin dəyişməsi ilə təyin olunur.

Flori və Xaqqins məhlulların kvazikristallik qəfəs modelinə əsaslanaraq, atermik sistemlərin entropiyasının dəyişməsinə hesablanmışlar:

$$\Delta S = -k \left[ n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + r_2 n_2} + n_2 \ln \frac{r_2 n_2}{n_1 + r_2 n_2} \right] \quad (2)$$

Burada,  $k$  - Bolsman sabiti,  $n_1$  - həlledici molekulların sayı,  $n_2$  - isə polimer molekulundakı seqmentlərin sayı,  $r_2 = V_2/V_1$ -dir ( $V_1$  - həlledicinin,  $V_2$  - isə polimerin molyar həcmələri). Qeyd edək ki, hesablama zamanı  $r_1 = 1$  qəbul edilmişdir. Çünki,

hesablama həlledici molekuluna nəzərən aparılır. (2)-düsturuna daxil olan  $\frac{n_1}{n_1 + r_2 n_2}$

və  $\frac{r_2 n_2}{n_1 + r_2 n_2}$  ifadələri  $\frac{M_1}{M_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}$  şərti daxilində (burada,  $M_1, \rho_1$  və  $M_2, \rho_2$  - uyğun

olaraq, həlledicinin və polimerin molyar kütlələri və sıxlıqlarıdır) məhlulda olan həlledicinin və polimerin həcmi paylarıdır:

$$\varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + r_2 n_2}, \quad \varphi_2 = \frac{r_2 n_2}{n_1 + r_2 n_2};$$

Polimer-həlledici sisteminin entalpiyasının dəyişməsinin ( $\Delta H$ -ın) hesablanması məhlulda komponentlərin molekullarının molekullararası qarşılıqlı təsir enerjilərinin cəminin hesablanmasına əsaslanır. Molekullararası qarşılıqlı təsir enerjisini uyğun olaraq  $\omega_{11}$  (həlledici-həlledici),  $\omega_{22}$  (polimer-polimer),  $\omega_{12}$  (həlledici-polimer) ilə işarə etsək, bir dənə həlledici-polimer (yəni 1-2-nin) molekul cütünün yaranması zamanı enerjinin dəyişməsi aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\Delta \omega_{12} = \frac{1}{2}(\omega_{11} + \omega_{22}) - \omega_{12} \quad (3)$$

Onda qatışıqın entalpiyasının dəyişməsi aşağıdakı kimi olar:

$$\Delta H = \Delta \omega_{12} \cdot P_{12} \quad (4)$$

Burada,  $P_{12}$  - 1-2 növ kontaktların (molekul cütlərinin) sayıdır. Beləliklə, hər polimer molekulunun  $Z\varphi_1$  qədər qonşu həlledici molekulu olacaqdır. Burada,  $Z$  - qəfəsin koordinasiya ədədidir. Belə molekulların ümumi sayı isə  $r_2 n_2$ -dir. Onda,  $P_{12}$

$$P_{12} = Z n_2 r_2 \varphi_1 \quad (5)$$

kimi yazıla bilər.  $P_{12}$  -nin bu cür hesablanması nəticəyə heç bir təsir göstərmir.

$\omega_{12} \neq 0$  olmasını nəzərə alaraq, Flori aşağıdakı şəkildə adsız kəmiyyət daxil etmişdir:

$$\chi_{12} = Z \Delta \omega_{12} / kT \quad (6)$$

Bu adsız parametr məhlulda həlledicinin bir molekuluna düşən enerji artıqlığını xarakterizə edir. (4), (5) və (6)-dan

$$\Delta H = kT \chi_{12} n_2 r_2 \varphi_1 \quad (7)$$

alırıq. (2) və (7)-ni (1)-də nəzərə alsaq,

$$\Delta G = kT (n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi_{12} n_2 r_2 \varphi_1) \quad (8)$$

olar. (8) ifadəsi polimer-həlledici sistemində Gibbs potensialının dəyişməsidir. İndi isə kimyəvi potensialın dəyişməsini hesablayaq. Bilirik ki,

$$\Delta \mu_i = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j (i \neq j)} \quad (9)$$

Burada,  $\Delta \mu_i$  -  $i$  - ci komponentin kimyəvi potensialının dəyişməsi,  $\Delta G$  - sistemin Gibbs potensialının dəyişməsi,  $n_i$  - isə  $i$  - ci komponentin molekullarının sayıdır.

(8)-i (9)-da nəzərə alsaq, ikikomponentli sistemdə kimyəvi potensialın dəyişməsi üçün

$$\Delta \mu_1 = \frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} = kT \left[ \ln \varphi_1 + (1 - r_2^{-1}) \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_2^2 \right] \quad (10)$$

$$\Delta \mu_2 = \frac{\partial \Delta G}{\partial n_2} = kT \left[ \ln \varphi_2 + (1 - r_2) \varphi_1 + \chi_{12} r_2 \varphi_1^2 \right] \quad (11)$$

ifadələrini alırıq. İki polimeri, müəyyən qədər həlledicidə həll etdikdə bir müddətdən sonra sistem iki fazaya ayrılır və fazalar tarazlıq halına gəlir. İki fazalı sistemdə hər cüt nöqtə üçün bu sistemin binodallarından mövcud fazaların tərkibinə uyğun olaraq, fazaların tarazlıq şərtini aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\Delta \mu_1^I (\varphi_1^I \varphi_2^I) = \Delta \mu_1^{II} (\varphi_1^{II} \varphi_2^{II}) \quad (12)$$

$$\Delta\mu_2^I(\varphi_1^I, \varphi_2^I) = \Delta\mu_2^{II}(\varphi_1^{II}, \varphi_2^{II}) \quad (13)$$

Burada,  $\Delta\mu_i$  ( $i = I, 2$ ) -  $i$  - nömrəli komponentin kimyəvi potensialının dəyişməsi,  $\varphi_i^k$  ( $i = I, 2; k = I, II$ ) - isə I və II fazalarındakı  $i$ -ci komponentin həcmi paylarıdır. (10) və (11) ifadələrini I və II fazaları üçün yazıb, (12) və (13) ifadələrində nəzərə alsaq aşağıdakı bərabərlikləri alarıq:

$$\begin{cases} kT \left\{ \ln \varphi_1^I + (1-r_2^{-1})\varphi_2^I + \chi_{12}(\varphi_2^I)^2 \right\} = \\ kT \left\{ \ln \varphi_1^{II} + (1-r_2^{-1})\varphi_2^{II} + \chi_{12}(\varphi_2^{II})^2 \right\} \\ \\ kT \left\{ \ln \varphi_2^I + (1-r_2)\varphi_1^I + \chi_{12}(\varphi_1^I)^2 r^2 \right\} = \\ kT \left\{ \ln \varphi_2^{II} + (1-r_2)\varphi_1^{II} + \chi_{12}(\varphi_1^{II})^2 r_2 \right\} \end{cases}$$

Bu ifadələrdə sadələşdirmə aparsaq,

$$\ln \left( \frac{\varphi_1^I}{\varphi_1^{II}} \right) + (1-r_2^{-1})(\varphi_2^I - \varphi_2^{II}) + \chi_{12}[(\varphi_2^I)^2 - (\varphi_2^{II})^2] = 0 \quad (14)$$

$$\ln \left( \frac{\varphi_2^I}{\varphi_2^{II}} \right) + (1-r_2)(\varphi_1^I - \varphi_1^{II}) + \chi_{12}[(\varphi_1^I)^2 - (\varphi_1^{II})^2] r_2 = 0 \quad (15)$$

alarıq. (14) və (15) - ifadələrini toplusaq və buradan  $\chi_{12}$  -ni tapsaq,

$$\begin{aligned} \chi_{12} = & \left\{ r_2 [(\varphi_1^{II})^2 - (\varphi_1^I)^2] + [(\varphi_2^{II})^2 - (\varphi_2^I)^2] \right\} = \ln \left( \frac{\varphi_1^I}{\varphi_1^{II}} \right) + \\ & + \ln \left( \frac{\varphi_2^I}{\varphi_2^{II}} \right) + (r_2 - 1)(\varphi_1^{II} - \varphi_1^I) + (r_2^{-1} - 1)(\varphi_2^{II} - \varphi_2^I) \end{aligned}$$

və buradan da,

$$\chi_{12} = \frac{\ln \left( \frac{\varphi_1^I}{\varphi_1^{II}} \right) + \ln \left( \frac{\varphi_2^I}{\varphi_2^{II}} \right) + (r_2 - 1)(\varphi_1^{II} - \varphi_1^I) + (r_2^{-1} - 1)(\varphi_2^{II} - \varphi_2^I)}{r_2 [(\varphi_1^{II})^2 - (\varphi_1^I)^2] + [(\varphi_2^{II})^2 - (\varphi_2^I)^2]} \quad (16)$$

ifadəsini alarıq. Burada,  $r_2 = V_2/V_1$  əvəzləməsini etsək (16) ifadəsi

$$\frac{\chi_{12}}{V_1} = \frac{\ln \left( \frac{\varphi_1^I}{\varphi_1^{II}} \right) + \ln \left( \frac{\varphi_2^I}{\varphi_2^{II}} \right) + \left( \frac{V_2}{V_1} - 1 \right) (\varphi_1^{II} - \varphi_1^I) + \left( \frac{V_1}{V_2} - 1 \right) (\varphi_2^{II} - \varphi_2^I)}{V_2 [(\varphi_1^{II})^2 - (\varphi_1^I)^2] + V_1 [(\varphi_2^{II})^2 - (\varphi_2^I)^2]} \quad (17)$$

şəklinə düşər. (17) - ifadəsi ikifazlı polimer-həlləddici sistemi üçün termodinamik qarşılıqlı təsir parametrisinin ifadəsidir. Burada,  $V_1, \varphi_1$  və  $V_2, \varphi_2$  - uyğun olaraq,

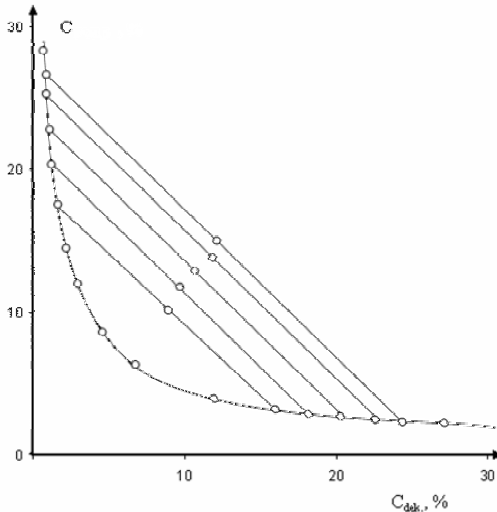
həllədicə və polimerin molyar həcmi və həcmi paylarıdır. I və II indeksləri uyğun olaraq, birinci və ikinci fazanı göstərir.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinin tətbiq dairəsi məhduddur. Hildebrandın müntəzəm məhlulları üçün qatışıqın entropiyası, qatışıqın ideal entropiyasına bərabərdir və komponentlərin həllolması zamanı həcmi dəyişməsi baş vermir.

Bu nəzəriyyə komponentlərin molekullarının molekulyar sahəsi küre simmetriyasına, həllolma zamanı qatışıqın həcmi çox kiçik dəyişməsinə və azpolyarlığa malik olan məhlullar üçün ödənilir. Bu nəzəriyyə eyni zamanda, molekulları qeyri-bərabər paylanan və qəfəs nəzəriyyəsinə əsaslanan məhlullar üçün də yararlıdır.

### NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinin tətbiq dairəsi məhduddur. Bu nəzəriyyə komponentlərin molekullarının molekulyar sahəsi küre simmetriyasına, həllolma zamanı qatışıqın həcmi çox kiçik dəyişməsinə və azpolyarlığa malik olan məhlullar üçün ödənilir. Bu nəzəriyyə eyni zamanda, molekulları qeyri-bərabər paylanan və qəfəs nəzəriyyəsinə əsaslanan məhlullar üçün də yararlıdır.



Şək. 1 . Dekstran-PVPD-su ikifazlı sisteminin binodal əyrisivə BX,  $t=23^{\circ}\text{C}$

Polimer-su sisteminə baxarkən suda həllolan yüksəkpolyar polimerlərin suda hərəkətini və həllədicə kimi suyun xüsusiyyətlərini nəzərə almaq zəruridir. Bu xüsusiyyətləri nəzərə almadan polimer-polimer-su ikifazlı sistemini nəzəri müzakirə etmək Zaslavski və başqalarına görə yanlış olardı [4,6].

Aydındır ki, suda həllolan yüksəkpolyar polimer-su məhlulunda hidratlaşmış makromolekulun halı, suda olmayan təmiz polimer fazasından əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. Digər tərəfdən polimer-su məhlulunda suyun strukturu polimerin təsiri altında dəyişir. Buna görə də polimer-su sistemində suyun tərkibinin müxtəlif birləşmələrin təsirinə və suyun strukturunun müasir nəzəriyyəsinə baxmaq zəruridir.

Bir çox tədqiqat işlərindən məlumdur ki, həllədicə kimi suyun xüsusiyyətlərini nəzərə almaqla tədqiq olunan sistemin fazalara ayrılmasının analizinə Flori-

Xaqqins nəzəriyyəsinin tətbiqi kimi təşəbbüs görünür ki, özünü doğruldur. Hazırda belə bir təşəbbüs həm də ona görə zəruridir ki, Flori-Xaqqins nəzəriyyəsi, polimer-su sistemində nəinki təkcə fazalara ayrılma mexanizmini, həm də belə sistemin tarazlıqda olan uyğun fazaları arasında bioloji makromolekulların paylanma prosesini nəzəri təsvir edir.

İkifazlı sulu polimer sistemlərinin tədqiqi zamanı göstərilmişdir ki, bu sistemlər (polimer - 1, polimer -2 və su sistemi) üçkomponentli olduğundan belə sistemdə üç cür qarşılıqlı təsir ola bilər:  $\chi_{\text{pol 1-su}}$ ,  $\chi_{\text{pol 2-su}}$ ,  $\chi_{\text{pol 1-pol 2}}$ .

Dekstran-PVPD-su ikifazlı sisteminin komponentləri arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametrini hesablamaq üçün bu sistemin binodal əyrisi qurulmuş və birləşdirici xəttin meyl bucağı təyin edilmişdir (şəkil 1). Aparılmış tədqiqatlar göstərmişdir ki, polimer 1 - polimer 2 (dekstran-PVPD) termodinamik qarşılıqlı təsir parametri temperaturdan və ya digər xarici amillərdən asılı olaraq dəyişmir. Lakin polimer-həlləyici termodinamik qarşılıqlı təsir parametrləri isə temperaturdan asılı olaraq dəyişir və bu parametrlərin ədədi qiyməti polimer 1 - polimer 2 termodinamik qarşılıqlı təsir parametri  $\chi_{\text{pol 1-pol 2}}$ -yə nisbətən xeyli böyükdür. Cədvəldə dekstran-PVPD-su ikifazlı sisteminin komponentləri arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametrlərinin qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl

**Dekstran-PVPD-su ikifazlı sisteminin komponentləri arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametrləri ( $\Delta\chi = \pm 0.003$ )**

Xarici şərait	$\chi_{\text{dek-H}_2\text{O}}$	$\chi_{\text{PVPD-H}_2\text{O}}$	$\chi_{\text{dek-PVPD}}$
8°S	0,542	0,564	0,013
23°S	0,573	0,592	0,011
38°S	0,620	0,629	0,011
50°S	0,631	0,637	0,012
			0,011
NH <sub>4</sub> SCN (0,10)	0,615	0,640	0,010
NaSCN (0,10)	0,590	0,620	0,009
KSCN (0,10)	0,612	0,640	0,010
KClO <sub>4</sub> (0,05)	0,562	0,581	0,010
KBr (0,10)	0,506	0,537	0,011
KCl (0,10)	0,613	0,628	0,013
KF (0,10)	0,682	0,681	0,013
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,10)	0,651	0,661	0,014
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,10)	0,633	0,649	0,014
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,10)	0,688	0,689	0,014
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,10)	0,615	0,628	0,013
Karbamid (0,50)	0,638	0,638	0,010
Karbamid (2,00)	0,631	0,646	0,010

Cədvəldən görüldüyü kimi, dekstran-PVPD termodinamik qarşılıqlı təsir parametrlərinin qiymətləri tədqiq olunmuş temperatur intervalında və müxtəlif əlavələr daxil edildikdə, demək olar ki, dəyişmir ( $\chi_{\text{dek-PVPD}} = 0,013 \pm 0,003$ ) və çox kiçikdir. Bu onu göstərir ki, ikifazlı sulu polimer sistemlərində polimer-polimer qarşılıqlı təsirini nəzərə almamaq olar. Yəni belə sistemlərdə fazalara ayrılma əsasən polimerlərin su

ilə qarşılıqlı təsir hesabına baş verir. Bu nəticə ədəbiyyatdakı digər mülahizələrlə çox yaxşı uzlaşır [3,6,7,9].

Eyni zamanda cədvəldəki  $\chi_{dek-H_2O}$  və  $\chi_{PVPD-H_2O}$  qiymətlərinin təhlilindən məlum olur ki, xarici şəraitin dəyişməsi ilə polimer-həllədicə qarşılıqlı təsirləri dəyişir və  $\chi_{dek-H_2O}$  və  $\chi_{PVPD-H_2O}$  parametrləri arasında aşağıdakı xətti asılılıq mövcuddur:

$$\begin{aligned}\chi_{dek-H_2O} &= A + B \cdot \chi_{PVPD-H_2O} \\ N &= 17; R^2 = 0,972\end{aligned}\quad (18)$$

Burada  $A$  və  $B$  sabitlərdir ( $A=-0,120\pm 0,032$ ;  $B=1,168\pm 0,051$ ),  $N$  sistemlərin sayı,  $R^2$  korrelyasiya əmsalındır. (18) ifadəsində  $A$  və  $B$  sabitlərinin fiziki mənasını vermək üçün Flori-Xaqqins nəzəriyyəsində polimer-həllədicə qarşılıqlı təsir parametrlərinin ümumi ifadəsini təhlil etmək lazımdır. Məsələn, dekstran-su qarşılıqlı təsir parametri üçün (6) ifadəsinə uyğun olaraq aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\chi_{dek-H_2O} = \frac{Z_{dek} \cdot \Delta\omega_{dek-H_2O}}{kT} = \frac{Z_{dek}}{kT} \left[ \frac{1}{2} (\omega_{dek-dek} + \omega_{H_2O-H_2O}) - \omega_{dek-H_2O} \right] \quad (19)$$

Burada  $Z_{dek}$  dekstran-su kontaktlarının sayı,  $\omega$  uyğun molekullararası qarşılıqlı təsir enerjisidir. (19) ifadəsini PVPD-su qarşılıqlı təsiri üçün yazaraq su-su qarşılıqlı təsir enerjisinin aşağıdakı ifadəsini alırıq:

$$\frac{1}{2} \omega_{H_2O-H_2O} = \frac{kT}{Z_{PVPD}} \cdot \chi_{PVPD-H_2O} + \omega_{PVPD-H_2O} - \frac{1}{2} \omega_{PVPD-PVPD} \quad (20)$$

(20)-ni (19)-da nəzərə alsaq,

$$\chi_{dek-H_2O} = A + B \cdot \chi_{PVPD-H_2O}$$

alırıq. Burada  $A = \frac{Z_{dek}}{kT} \left[ \frac{1}{2} (\omega_{dek-dek} + \omega_{PVPD-PVPD}) - (\omega_{dek-H_2O} - \omega_{PVPD-H_2O}) \right]$  və

$B = \frac{Z_{dek}}{Z_{PVPD}}$  -dir. (18) ifadəsindəki  $A$  və  $B$  əmsallarının sabit qalması göstərir ki,

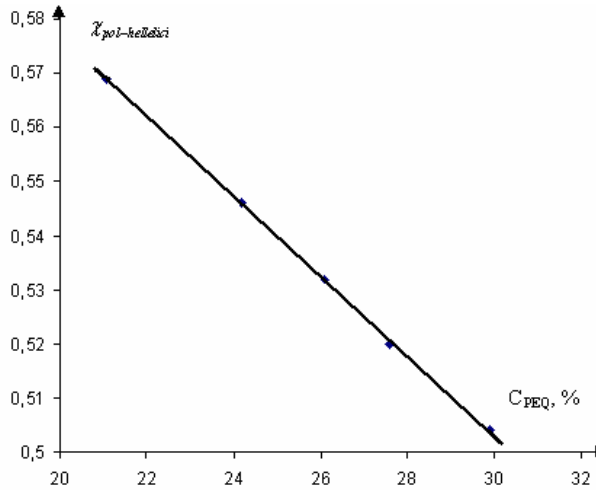
temperaturdan və müxtəlif əlavələrin daxil edilməsi ilə sistemlərin binodal əyrisinin bu və ya digər istiqamətdə sürüşməsindən asılı olmayaraq (baxmayaraq ki, bu zaman fazaəmələgətirən komponentlərin su ilə qarşılıqlı təsir parametri də dəyişir),  $(\omega_{dek-H_2O} - \omega_{PVPD-H_2O})$  fərqi sabit qalır.  $(\omega_{dek-dek} - \omega_{PVPD-PVPD})$  fərqi isə bilavasitə polimerlərin arasındakı qarşılıqlı təsiri xarakterizə etdiyindən həllədicədən və fazaəmələgətirən hər

iki polimerin istər karbamid ilə, istərsə də qeyri-üzvi duzların ionları ilə hər hansı qarşılıqlı təsirdə olmadığını göstərir.

Yuxarıda qeyd olunanlardan belə nəticəyə gəlmək olar ki, fazaəmələgətirən polimerlə həlledicinin (suyun) arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametrlərinin temperatur asılılığı və müxtəlif əlavələrin daxil edilməsi ilə dəyişməsi  $\omega_{H_2O-H_2O}$  qarşılıqlı təsir sərbəst enerjisinin dəyişməsi ilə, başqa sözlə sistemdə iki müxtəlif struktura (hala) malik suyun əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

İşdə analoji qaydada dekstran-PEQ-su ikifazlı sistemi üçün də komponentlər arasındakı qarşılıqlı təsir parametrləri hesablanmışdır. Alınmış nəticələr dekstran-PVPD-su ikifazlı sistemi üçün olan nəticələrlə analojidir. Beləliklə, polimer-polimer-su sistemlərində fazalara ayrılma mexanizmini izah etmək üçün suyun həlledici rola malik olması barədə verilmiş hipotez [3,6,7,9-11] bir daha təsdiq edilmişdir.

Digər bir təcrübədə polimer-duz-su ikifazlı sisteminə polimer məhlulları üçün verilmiş Flori-Xaqqins nəzəriyyəsini tətbiq edilərək fazaəmələgətirən komponentlə həlledici arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametrləri hesablanmışdır. Əvvəlki təcrübədən fərqli olaraq bu halda həlledici kimi təmiz su deyil duzun sulu məhlulu götürülmüşdür. Polimer-duz-su sistemlərindən PEQ-C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ikifazlı sistemlərinin binodal ayrıları qurularaq  $\chi_{12}$ -nin hesablanması üçün proqram tərtib olunmuş və binodalların termodinamik analizi nəticəsində  $\chi_{PEQ-həlledici}$  qarşılıqlı təsir parametri hesablanmışdır. Tədqiq olunmuş sistem üçün  $\chi_{pol-həlledici} = 0,525 \pm 0,003$  alınmışdır. Qarşılıqlı təsir parametri üçün alınmış bu qiymət ədəbiyyatdakı digər metodlarla alınmış qiymətlərə uyğun gəldiyindən bir daha təsdiq olunur ki, qeyri-polyar həlledicilər üçün verilmiş Flori-Xaqqins nəzəriyyəsini polimer-su sistemlərinə də böyük dəqiqliklə tətbiq etmək olar.



**Şəkil 2.** PEQ-C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ikifazlı sistemində

$\chi_{PEQ-həlledici}$  qarşılıqlı təsir parametrlərinin PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı.

Şəkil 2-də PEQ-C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ikifazlı sistemində  $\chi_{PEQ-həlledici}$  termodinamik qarşılıqlı təsir parametrlərinin polimerin konsentrasiyasından asılılığı verilmişdir.

Şəkilədən göründüyü kimi polimerin konsentrasiyası artdıqca  $\chi_{PEQ\text{-həlledici}}$  azalır. Bu təcrübə faktı onunla izah etmək olar ki, polimerin konsentrasiyası artdığından polimer məhlulları üçün Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinə qəfəs modelində qəfəsin düyünlərinin əksəriyyətini polimer molekulu tutur və qəfəsin Z koordinasiya ədədi azalır. Nəticədə  $\chi_{12} = Z \Delta \omega_{12} / \kappa T$  ifadəsinə görə qarşılıqlı təsir parametri azalır.

Qeyd edək ki, PEQ-C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ikifazlı sisteminin eyni zamanda mövcud olan fazalarında termodinamik qarşılıqlı təsir parametrinin polimerin konsentrasiyasından asılılığı eyni deyildir. Belə ki, alt faza üçün bu asılılıq, demək olar ki, yoxdur. İkifazlı sistemin alt fazasında termodinamik qarşılıqlı təsir sabitliyi ( $\chi_{PEQ\text{-həlledici}} = 0,501 \pm 0,003$ ) onunla izah olunur ki, bu fazada duzun konsentrasiyası çoxluq təşkil edir və onunla müqayisədə polimer-həlledici qarşılıqlı təsiri sabit qalır.

### ƏDƏBİYYAT

1. Заславский Б.Ю., Масимов Э.А., Михеева Л.М., Рогожин С.В., Хасаев Д.П. Способ оценки относительной гидрофобности водных растворов полимеров - ДАН СССР, 1981, т.261, с.669-671.
2. Алферова Л.В., Топоркова Б.Б., Калинина К.К. Особенности комплексообразования и конформационных превращений полиэтиленоксида при взаимодействии с трийодидом калия – ВМС, А, 1984, т.26, №4, с. 699-703.
3. Məsimov E.Ə. Bioloji sistemlərdə suyun rolu. Hidrofobluq. Bakı: 2008, 328 s.
4. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N. Some peculiarities of liquid water structure // Mol. Liquids, 2003, v.106, p.167-177.
5. Альбертсон П.А. Разделение клеточных частиц и макромолекул. М.: Мир, 1974, 354 с.
6. Zaslavsky B.Y., Aqueous Two-Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications, Marcel Dekker, New York, 1994, 267p.
7. Багиров Т.О. Влияние температуры, мочевины и неорганических электролитов на совместимость декстрана с некоторыми неионными полимерами. Кандидатская диссертация. Баку: 1988, 142 с..
8. Vandana Gupta, Sunil Nath and Subhash Chand, Role of water structure on phase separation in polyelectrolyte-polyethyleneglycol based aqueous two-phase systems J.Polymer, 2002, v.43, №11, p. 3387-3390.
9. Məsimov E.Ə., Bağırov T.O., Məmmədov I.Q., Bağırov Ə.A., Həsənova G.Z. Dekstran-polietilenqlitol-su ikifazlı sistemlərinin fazalarında suyun strukturunun tədqiqi / V Beynəlxalq ETK «Fizikanın aktual problemləri» konfransın materialları, 2008, s.158-160.
10. Zaslavsky B.Yu., Mahmudov A.U., Bagirov T.O., Borovskaya A.A., Gasanova G.Z., Gulayeva N.D., Levin V.Yu., Mestechkina N.M., Miheeva L.M., Radnikova M.N. "Aqueous bifasic systems formed by nonionic polymers. II. Concentrate separation", Colloid Polymer Sci., 1987, v.265, № 6, p.548-552.
11. Zaslavsky B.Yu., Bagirov T.O., Borovskaya A.A., Gulayeva N.D., Miheeva L.H., Mahmudov A.U., Rodnikova M.N. Structure of water as a key factor of phase separation in aqueous mixtures of two nonionic polymers, Polymer, 1989, v. 30, № 11, p.2104-2111.

# ТЕОРИЯ ФЛОРИ-ХАГГИНСА ДЛЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ И ДВУХФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР-ВОДА

Т.О.БАГИРОВ

## РЕЗЮМЕ

В предлагаемой работе рассчитаны термодинамические параметры взаимодействия между компонентами двухфазных систем декстран-ПВПД-вода, декстран-ПЭГ-вода и ПЭГ-  $C_4O_6H_4Na_2-H_2O$  с помощью теории Флори-Хаггинса для растворов полимеров на основе термодинамического анализа фазовых диаграмм этих систем. Полученные результаты подтверждают, что, во-первых, фазовое расслоение в таких системах происходит в результате возникновения двух различных, сосуществующих, но взаимно нерастворимых структур (состояний) воды и, во-вторых, теория Флори-Хаггинса может быть применена и для водных растворов полимеров.

## FLORY-HUGGINS THEORY FOR POLYMER SOLUTIONS AND POLYMER-WATER TWO-PHASE SYSTEMS

T.O.BAGIROV

## SUMMARY

The author calculates the thermodynamical interaction parameters between the components of two-phase systems dextran-PVPD-water, dextran-PEQ-water and PEQ- $C_4O_6H_4Na_2-H_2O$  by using Flory-Huggins theory for polymer solutions on the base of the analysis of phase diagrams. The obtained results confirm that: a) the phase separation in such systems occurs as a result of appearance of two different co-existing but mutually non-soluble structures (states) of water; b) Flory-Huggins theory is applicable in the case of water solutions of polymers.