

UDK 613.541.63

**POLİMER-SU İKİFAZALI SİSTEMLƏRİNDƏ KOMPONENTLƏR  
ARASINDA QARŞILIQLI TƏSİR XAQQINS PARAMETRLƏRİ****E.Ə.MƏSİMOV, T.O.BAĞIROV, S.Y.OCAQVERDİYEVƏ,  
M.Ş.MƏMMƏDOV, N.Ə.İBRAHİMOV, N.F.ƏHMƏDOV*****Bakı Dövlət Universiteti  
baghirov-t@mail.ru***

*Polimerlərin bir həlledicidə uyuşmazlığına xarici amillərin təsiri mexanizmini izah etmək məqsədilə temperaturun, karbamidin və KCl duzunun dekstran-PEQ-su və dekstran-PVP-su ikifazlı sistemlərində fazalara ayrılma prosesinə təsiri öyrənilmişdir. Faza əmələ gətirən komponentlər arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametri hesablanaraq həmin parametrlərin fərqi olan effektinin temperaturdan, karbamidin və KCl-un konsentrasiyasından asılılığı qurulmuşdur. Temperaturun, karbamidin və KCl-un konsentrasiyasının artması ilə sistemdə parametrlərin qiyməti azalır və polimerlərin suda həll olması asanlaşır.*

**Açar sözlər:** polimerlərin uyuşmazlığı, polimer-su ikifazlı sistem, fazalara ayrılma

Polimer məhlulları üçün ilk nəzəriyyə 40-cı illərin əvvəllərində bir-birindən asılı olmayaraq Flori [9] və Xaqqins [11] tərəfindən atermik məhlullar üçün verilmişdir. Məhlullar üçün kvazi-kristallik qəfəs modelinə əsaslanan bu nəzəriyyə qeyri-polyar həlledicilər üçün nəzərdə tutulsa da onu polimerlərin sulu məhlullarına da tətbiq etmək olar. Məlum olduğu kimi suyu molekulları arasında hidrogen rabitələri hesabına yaranmış klasterlərdən ibarət, başqa sözlə «su polimeri» molekullarından ibarət maye kimi qəbul etmək olar. Bu halda ümumilikdə su sanki polyarlığını itirmiş olur. Digər tərəfdən «su polimeri» molekullarından ibarət klasterlərin ölçüləri sistemdəki polimerlərin ölçüləri ilə müqayisə oluna bilər və bununla da Flori və Xaqqins tərəfindən qəbul olunmuş həlledicinin qeyri-polyarlığı və həlledici ilə polimerin ölçülərinin uyğunluğu şərtləri ödənilmiş olur.

Skott [10] ilk dəfə polimer məhlulları üçün Flori və Xaqqins nəzəriyyəsinə polimerlərin sulu qarışıqlarına tətbiq edərək sadələşmiş hal üçün polimerlərin effektiv qarşılıqlı təsir parametrlərini ( hesablamışdır. Sadələşmiş halda aşağıdakı yaxınlaşmalar qəbul edilmişdir: hər iki polimerin ümumi həlledici ilə qarşılıqlı təsir parametrləri ( $\chi_{10}$ ,  $\chi_{20}$ ), polimerlərin molyar həcmələrinin həlledicinin molyar həcminə nisbətləri ( $x_1$ ,  $x_2$ ) və polimerlərin molekulyar kütlələri eynidir. Belə hal üçün:

burada  $\chi_{12}$ -polimerlərin həlledici olmadıqdakı qarşılıqlı təsir Xaqqins parametri,  $\chi_1$ -həlledicinin həcmi payıdır. (1)-dən görüldüyü kimi  $\chi_1$  olduqda  $\chi_{12}$  olur və sistem birfazlı sistemə çevrilir. Bu nəzəriyyəyə görə faza əmələ gətirən polimerlərin molekulyar kütlələri artdıqca ikifazlı sistemin binodalında  $\chi_{12}$  və  $\chi_1$ -kəmiyyətlərinin kritik nöqtəyə uyğun qiymətləri azalır, yəni yüksəkmolekul çəkili polimerlərin uyuşmazlığı (sistemin fazalara ayrılması)  $\chi_{12}$ -parametrinin çox kiçik qiymətlərində belə baş verir. Sistemin ümumi həlledicisi isə polimerlərin bir-biri ilə olan kontaktların azalmasını təmin edir və  $\chi_{12}$  parametri azalır. Nəzəriyyədən alınan bu nəticə bir sıra müəlliflər tərəfindən [5,9] təsdiq olunur. Lakin [8]-də göstərilmişdir ki, ümumi həlledicisi su olan bəzi sistemlərdə polimerlərin molekulyar çəkili artdıqca polimer cütlərinin ümumi həlledicidə (suda) uyuşmazlığı artır.

Bu nəticə polimer makromolekullarının tərkibində su ilə qarşılıqlı təsirdə olan və həll olmanı asanlaşdıran bir sıra funksional qrupların (yüklü qruplar, karboksil qruplar və s.) olması ilə izah oluna bilər. Belə hallarda ekzotermik həllolma (qarışma) prosesi baş verir ( $\Delta H_{\text{qar}} < 0$ ) və bu da polimerlərin suda uyuşmazlığının artmasına gətirib çıxarır:

$$\frac{\chi_{12}}{V_i} = \Delta H_{\text{qar}} / RTV\varphi_1\varphi_2 \quad (2),$$

burada  $V_i = V_1; V_2$  - polimerlərin molyar həcmi,  $V$  - qarışığın ümumi həcmidir. Təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir ki [4], eyni həlledicidə uyuşan polimer cütlərini əldə etmək üçün kimyəvi təbiətləri müxtəlif olan polimer qarışıqlarından istifadə etmək daha əlverişlidir. Bu isə «oxşar oxşarda həll olur» prinsipinə ziddir. Bu səbəbdən uyuşmaqlıq və uyuşmazlıq proseslərinin mexanizminə aydınlıq gətirmək üçün həm polimer molekulları arasındakı spesifik qarşılıqlı təsirləri, həm də onların ümumi həlledici molekulları ilə qarşılıqlı təsirlərini geniş araşdırmaq lazımdır.

Dobry [8] çoxlu sayda polimer-polimer-həlledici sistemlərini tədqiq etmiş və göstərmişdir ki, əksəriyyət cütləri hər hansı bir həlledicidə uyuşmazdırlarsa, digər həlledicilərdə də uyuşmaz olurlar və yenidən polimer qarışıqlarında həlledicinin rolu yalnız polimerlərin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir yaranan kontaktları azaltmağı haqqında olan nəzəri təsəvvürləri bir daha təsdiq etdi. [4]-də haqlı olaraq qeyd olunmuşdur ki, [7]-də aparılan təcrübələr ikifazlı sistemlərdə, fazalara ayrılmanın mexanizminin başa düşülməsini xeyli ləngitmişdir. Sonralar elmi-tədqiqat işlərinin nəticələri göstərdi ki, çoxlu sayda polimer cütləri mövcuddur ki, bir həlledicidə uyuşmayan polimerlər digər həlledicilərdə uyuşurlar. Beləliklə, bir daha qeyd etmək lazımdır ki, fazalara ayrılma prosesinin mexanizmini başa düşmək üçün sistemdə olan bütün qarşılıqlı təsirlər ( $\chi_{12}, \chi_{10}, \chi_{20}$ ) nəzərə alınmalıdır.

Deyilənlər ümumi həlledicisi su olan sistemlərə daha çox aid edilməlidir (0,1,2 indeksləri ilə uyğun olaraq həlledici və polimerlər işarə olunmuşdur).

Bir çox müəlliflər tərəfindən [1,4,6,14,15] həlledicinin fazalara ayrılma prosesində (polimerlərin bir həlledicidə uyuşmazlığı prosesində), bu prosesin onun termodinamikasında çox mühüm və bəzən də əsas rol oynadığı göstərilmişdir. Verilmiş polimer cütünün müxtəlif həlledicidə termodinamik xassələri ilk dəfə [16]-da geniş tədqiq olunmuşdur. [16]-da göstərilmişdir ki,  $\chi_{12}$  -nin kiçik müsbət qiymətlərində, hətta  $\chi_{10}$  və  $\chi_{20}$  qarşılıqlı təsir parametrləri çox fərqləndikləri halda belə sistemdə fazalara ayrılma (uyuşmazlıq) prosesi baş verir. [11]-də göstərilmişdir ki, polistirol-PMMA və PVP-PMMA polimer cütlərinin müxtəlif həlledicilərdə fazalara ayrılma kritik konsentrasiyaları Mark-Kun-Xauvink tənliyindəki  $\alpha$ -parametrlərinin fərqi ilə ( $|\alpha_1 - \alpha_2|$ ) bilavasitə əlaqədardır. Məlum olduğu kimi MKX-tənliyindəki  $\alpha$  parametri polimerlə həlledici arasındakı qarşılıqlı təsiri xarakterizə edir və polimer məhlullarının xarakteristik özlülüyü  $[\eta]$  ilə

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (3)$$

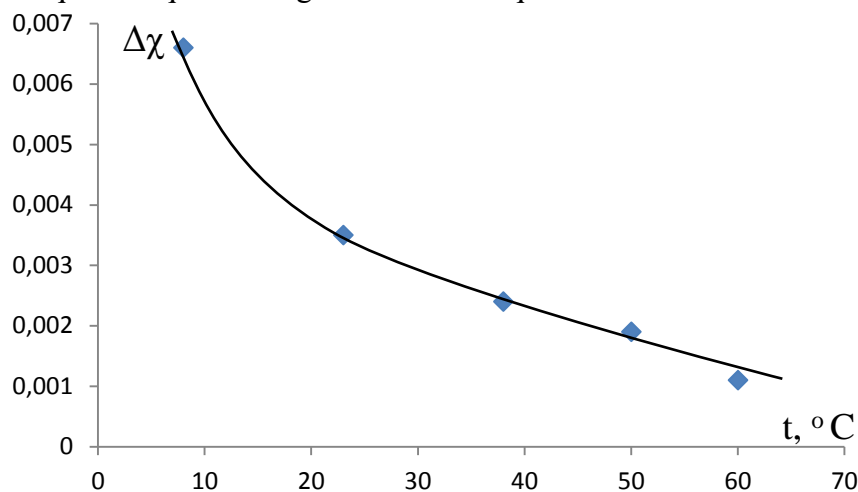
kimi əlaqədardır, burada M-polimerin molekulyar kütləsidir. Fazalara ayrılmanın kritik konsentrasiyası  $|\alpha_1 - \alpha_2|$  fərqi ilə tərs mütənasibdir.  $\alpha$ -kəmiyyəti,  $\chi_{10}$  parametri kimi polimerlərlə həlledicinin arasındakı qarşılıqlı təsiri xarakterizə etdiyindən müəlliflər [11,17] belə nəticəyə gəlmişlər ki, polimerlərin bir həlledicidə uyuşmazlığı əsasən  $|\chi_{10} - \chi_{20}|$  fərqi ilə müəyyən olunur və fazalara ayrılmanın kritik konsentrasiyası  $|\chi_{10} - \chi_{20}|$  fərqi artdıqca azalır. Nəzəri olaraq göstərilmişdir ki [16], hətta həlledicisiz, yəni polimerlərin həlledici ilə qarşılıqlı təsirləri fərqli olduqda bir-birilə uyuşan polimerlər ( $\chi_{12} < 0$ ) belə verilmiş həlledicidə  $\Delta\chi = |\chi_{10} - \chi_{20}| \neq 0$  olduqda polimerlərin uyuşmasını məhdudlaşdırır.

Hər bir polimer üçün  $\chi_{10}$  kəmiyyətinin xarici amillərin təsiri ilə dəyişməsi (xüsusi halda temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi-  $\Delta\chi$  -nin temperatur asılılığı) polimer-həlledici qarşılıqlı təsirinin əsas rola malik olmasını müəyyənləşdirir. Qeyd etmək lazımdır ki,  $\Delta\chi$  -nin qiyməti və eləcə də həlledicinin təbiəti  $\chi_{12}$  -kəmiyyətinə də öz təsirini göstərir.  $\Delta\chi$  -nin sabit verilmiş qiymətində ( $\Delta\chi = \text{const}$ )  $\chi_{12}$  -nin qiyməti azaldıqca  $\Delta\chi$  -effekti  $\chi_{12}$  -ə daha çox təsir göstərir.  $\Delta\chi$  -effektinin iki polimerin ümumi bir həlledicidə uyuşmasını xarakterizə edən əsas parametri olduğu [17]-də təcrübi olaraq təsdiq edilmişdir.

Beləliklə, həm klassik Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinin təhlili, həm də təcrübi nəticələr göstərir ki, iki polimerin ümumi həlledicidə uyuşması, demək

olar ki, əsasən  $\Delta\chi = |\chi_{10} - \chi_{20}|$  parametri ilə müəyyən olunur.  $\Delta\chi$  -parametrinin temperaturdan asılılığı  $\chi_{10}$  və  $\chi_{20}$  parametrlərinin temperatur asılılıqları ilə əlaqədardır.

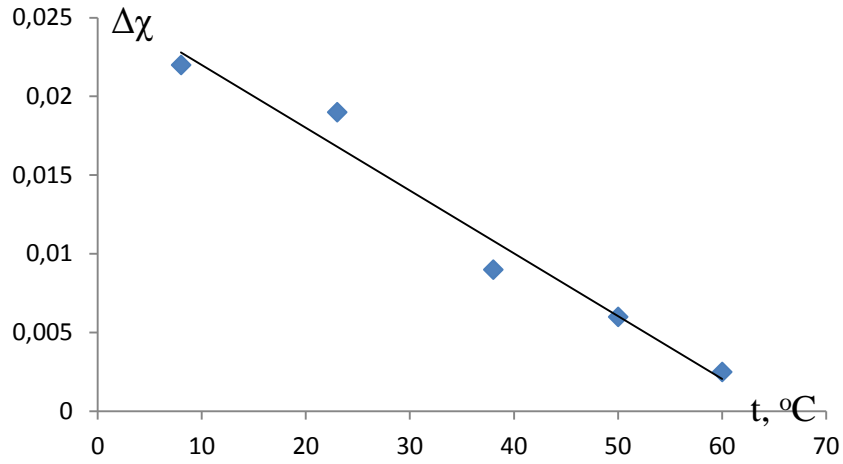
1-ci şəkildə dekstran-PEQ-su ikifazlı sistemində  $\Delta\chi$  -nin temperatur asılılıqları verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi temperatur artdıqca parametrinin qiyməti azalır, effekt zəifləyir və polimer cütünün suda uyuşması artır. Tədqiq olunan sistemdə polimerlər arasındakı qarşılıqlı təsir Xaqqins parametrinin qiymətinin ( $\chi_{dekstran-PEQ} \approx 0,05$ ) polimerlərin hər birinin su ilə qarşılıqlı təsir Xaqqins parametrindən təqribən 10 dəfədən çox kiçik olduğunu nəzərə alsaq, bu polimerlərin suda uyuşmazlığının fərqi ilə əlaqədar olduğu bir daha təsdiqlənir.



Şək. 1. Dekstran-PEQ-su ikifazlı sistemində  $\Delta\chi$  -nin temperatur asılılığı

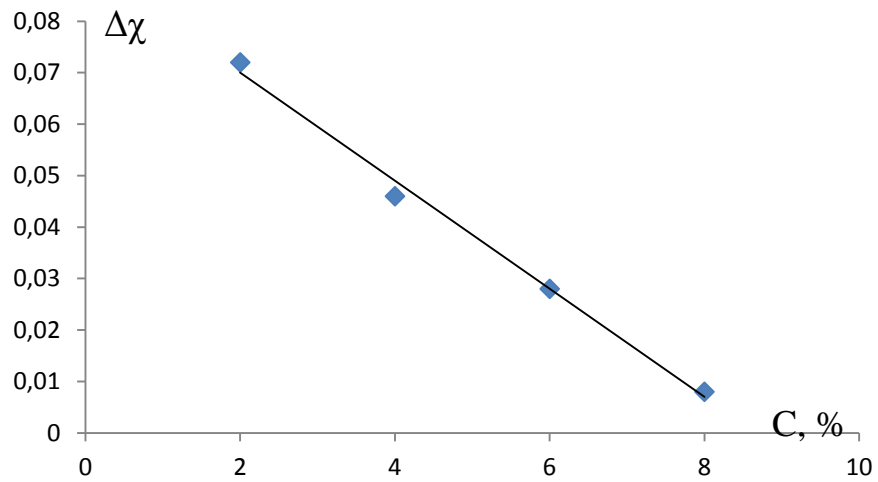
Polimerlə suyun qarşılıqlı təsiri isə öz növbəsində suyun strukturu ilə sıx əlaqədardır. Beləliklə, temperaturun artması ilə parametrinin təcrübədən tapılan qiymətinin azalması onu göstərir ki, suyun strukturu dağılır və polimerlərin su ilə qarşılıqlı təsirinin fərqi effekti azalır, bu qarşılıqlı təsirlər bir-birinə daha çox yaxın olurlar. Alınmış nəticələr eyni zamanda onu göstərir ki, temperatur artdıqca sistemin halı homogen məhlul oblastına doğru istiqamətlənir. Deyilənlər eyni zamanda tədqiq olunan sistemin hal diaqramının temperaturdan asılılığında da özünü göstərir. Belə ki, dekstran-PEQ-su ikifazlı sisteminin binodal əyrisi temperatur artdıqca koordinat başlanğıcından uzaqlaşır, homogen oblastın sahəsi artır [2,3].

Dekstran-PVP-su ikifazlı sistemi üçün də parametrinin qiyməti hesablanmış və onun temperaturdan asılılığı qurulmuşdur. Alınan nəticələr şəkil 2-də verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi bu sistem üçün də temperatur artdıqca parametrinin qiyməti azalır və polimerlərin suda uyuşmağı artır.



Şək. 2. Dekstran-PVP-su ikifazlı sistemində  $\Delta\chi$  -nin temperatur asılılığı

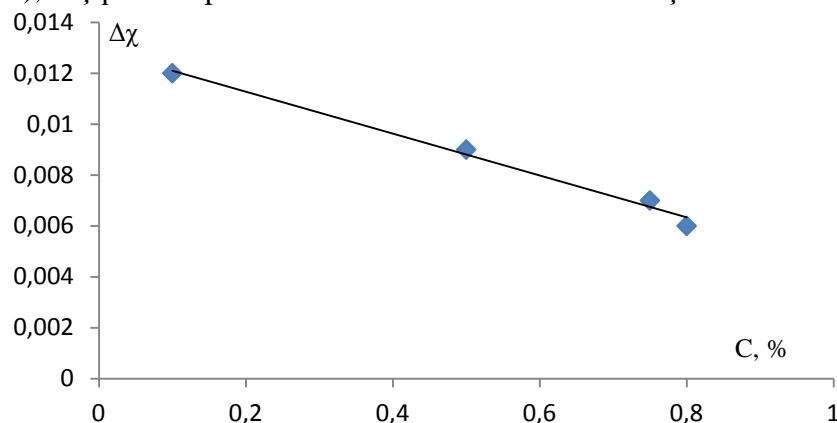
Polimerlərin bir həlledicidə uyuşmazlığına xarici amillərin təsirini tədqiq etmək məqsədi ilə karbamidin və KCl duzunun Dekstran-PEQ-su ikifazlı sistemində fazalara ayrılma prosesinin təsirinə baxılmışdır. Eyni zamanda faza əmələ gətirən komponentlər arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametri hesablanaraq effektinin karbamidin və KCl-un konsentrasiyasından asılılığı qurulmuşdur. Həmin nəticələr uyğun olaraq şəkil 3 və şəkil 4-də verilmişdir.



Şək. 3. Dekstran-PEQ-su ikifazlı sistemində  $\Delta\chi$  -nin karbamidin konsentrasiyasından asılılığı

Şəkil 3-dən görüldüyü kimi dekstran-PEQ-su sistemində sabit temperaturda karbamid əlavə etdikdə temperaturun artması ilə analoji nəticələr alınır, yəni suyun strukturunu dağıdan karbamidin sistemdə konsentrasiyası artdıqca

parametrinin qiyməti azalır. KCl duzu da ümumilikdə suyun strukturunu dağıtdığından effekti karbamid əlavə edildiyi halda olduğu kimi azalır (şəkil 4), başqa sözlə polimerlərin suda həll olması asanlaşır.



Şəkil 4. Dekstran-PEQ-su ikifazlı sistemində  $\Delta\chi$ -nin KCl-un konsentrasiyasından asılılığı

Beləliklə, Flori-Xaqqins nəzəriyyəsini həlledicisi su olan polimer məhlullarına tətbiq edərək sistemin komponentləri arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametrlərini hesablamaqla effektinin qiymətinə görə sistemdə fazalara ayrılma prosesinin istiqamətini təyin etmək olar. Qeyri-polyar həlledicilər üçün verilmiş Flori-Xaqqins nəzəriyyəsini həlledicisi su olan polimer məhlullarına tətbiq edilməsinin mümkünlüyünü  $(-H_2O)_n$  assosiatlarından ibarət suda n-in qiymətinin böyük olması ilə suyun polyarlığının azalması ilə izah etmək olar.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Кулезнев В.Н., Крохина Л.С., Оганесов Ю.Г., Злауск А.М. // Коллоидный журнал, 1971, т. 33, №1, с.98-105
2. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Гасанова Х.Т. // Журнал изв. вузов «Химия и химическая технология», 2008, т. 51, в.2, с.123-126
3. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Саламова У.Р., СалехАзерпур // Вестник Бакинского Университета, серия физико-математических наук, 1998, №2, с. 82-85.
4. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, Наукова Думка, 1984, 300 с.
5. Полимерные смеси. Под редакцией Д.Пола и С.Ньютен. М.: Мир, 1981, т.1, 549 с.
6. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. // Успехи химии, 1977, т. 46, №10, с.1871-1899
7. Albertsson P.A. Partition of Cell Particles and Macromolecules, 3rd Ed., Willey Press: New York, 1986, 396 p. v.2, No1, p.90-100.
8. Dobry A., Boyer-Kawencki F. Phase Separation in Polymer Solution. //Polymer Sci. 1947,
9. Flory P.J. Prediction of Thermodynamic Properties of Polymer Solutions. //J. of Chemical Physics, 1941, v.9, p. 660-667.
10. Scott R. Prediction of Thermodynamic Properties of Polymer Solutions //J. of Chemical Physics, 1949, v.17, p.279-285.
11. Hugelin Ch., Dondos A. // Macromol. Chem., 1989, v.126, p.206-216
12. Huggins M.L. Prediction of Thermodynamic Properties of Polymer Solutions. // J. of

- Physical Chemistry, 1942, v.46, p.151.
13. Minh le van, Ohtsuka T, Soyama H, Nase T. //Polymer J., 1982, v.14, No7, p.575-578.
  14. Robara A., Patterson B. // Macromolecules, 1977, v.10, No5, p.1021-1033.
  15. Vandana G., Sunil N. and Subhash C. // J.Polymer, 2002, v.43, No11, p. 3387-3390.
  16. Zeman L., Patterson B. // Macromolecules, 1972, v.3, No4, p.513-516.
  17. Zaslavsky B. Aqueous Two-Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications, Marcel Dekker, New York, 1994, -212 p.

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАРАМЕТРОВ ХАГГИНСА МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ В ВОДНО-ПОЛИМЕРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ**

**Э.А.МАСИМОВ, Т.О.БАГИРОВ, С.Я.ОДЖАГВЕРДИЕВА, М.Ш.МАМЕДОВ,  
Н.А.ИБРАГИМОВ, Н.Ф.АХМЕДОВ**

#### **РЕЗЮМЕ**

С целью выяснения механизма влияния внешних факторов на совместимость полимеров в одном растворителе изучено влияние температуры, карбамида и KCl на фазовое расслоение в двухфазных системах декстран-ПЭГ-вода и декстран-ПВП-вода. Вычислены термодинамические параметры взаимодействия между компонентами систем и определены разницы этих параметров ( $\Delta\chi$ ) и исследованы зависимость эффекта от температуры, концентрации добавок. С увеличением температуры, концентрации карбамида и KCl уменьшается эффект и одновременно улучшается совместимость полимеров в водном растворе.

**Ключевые слова:** несовместимость полимеров, водно-полимерная двухфазная система, фазовое расслоение

### **HUGGINS INTERACTION PARAMETERS BETWEEN THE COMPONENTS IN WATER-POLYMER TWO-PHASE SYSTEM**

**E.A.MASIMOV, T.O.BAGIROV, S.Y.OJAGVERDIYEVA, M.Sh.MAMMADOV,  
N.A.IBRAHIMOV, N.F.AHMADOV**

#### **SUMMARY**

With the purpose of clarifying the mechanism of the influence of external factors on the compatibility of polymers in a solvent, the effect of temperature, carbamide and KCl on the phase separation in two-phase systems of dextran-PEG-water and dextran-PVP-water has been studied. The thermodynamic parameters of the interaction between the components of the systems and the difference of these parameters ( $\Delta\chi$ ) were calculated and the dependence  $\Delta\chi$  effect from the temperature, dependence from concentration of additions were investigated. With increasing temperature, the concentration of carbamide and KCl  $\Delta\chi$  effect decreases by simultaneously improving the compatibility of polymers in aqueous solution.

**Key words:** incompatibility of polymer, water-polymer two-phase systems, phase solution

*Redaksiyaya daxil oldu: 20.11.2015-ci il*  
*Çapa imzalandı: 12.02.2016-ci il*