BAKI UNİVERSİTETİ XƏBƏRLƏRİ
№1 Fizika-riyaziyyat elmləri seriyası 2005

PEQ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O İKİFAZALI SİSTEMLƏRİNİN HAL DİAQRAMLARINA XARİCİ AMİLLƏRİN TƏSİRİ

T.O.BAĞIROV, X.T.HƏSƏNOVA, A.Y.HÜSEYNLİ, E.Ə.MƏSİMOV
Bakı Dövlət Universiteti

Təqdim olunan işdə karbamidin, teokarbamidin, etil spirtinin və s. xarici amillərin PEQ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O ikifazalı sisteminin hal diaqramına təsiri tədqiq olunmuşdur və göstərilmişdir ki, polimer-qeyri üzvi elektrolit sistemlərində fazalara ayrılma prosesi əsasən həlledici-su ilə bağlıdır. Belə ki, faza əmələ gətirən komponentlərin təsiri ilə suyun strukturu - halı elə dəyişir ki, iki müxtəlif su strukturu yaranır və onlar sistemin eyni zamanda mövcud olan fazalarının əsasını təşkil edirlər. Polietilenqlikolun müxtəlif fraksiyaları üçün PEQ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O ikifazalı sistemlərinin binodal əyriləri qurularaq $\chi_{PEQ\text{-}həlledici}$ hesablanmışdır. Alınmışdır ki, sistemin eyni zamanda mövcud olan fazalarından aşağı fazada $\chi_{PEQ\text{-}həlledici}$ qarşılıqlı təsir parametri ($\chi_{PEQ\text{-}həlledici}=0,501\pm0,003$) polimerin molekul çəkisindən və həmin fazadakı konsentrasiyasından asılı olaraq dəyişmədiyi halda, yuxarı fazada həm polimerin molekul çəkisi, həm də polimerin fazadakı konsentrasiyası artdıqca $\chi_{PEQ\text{-}həlledici}$ azalır ($\chi_{PEQ\text{-}həlledici}=0,569 \div 0,504$).

Məlumdur ki, canlı aləmin çox hissəsini su və yüksəkmolekullu birləşmələr təşkil edir və su burada yalnız həlledici rolunu deyil, eyni zamanda yüksəkmolekullu birləşmələrin bioloji aktivliyini tənzimləyən bioloji aktiv mühit rolunu oynayır. Belə ki, yüksəkmolekullu birləşmələrin bioloji aktivliyi, funksionallığı, onların strukturu və konformasiyası ilə sıx bağlıdır. Axırıncılar isə su mühitində makromolekulların su ilə qarşılıqlı təsiri ilə tənzimlənir. Bu qarşılıqlı təsir müxtəlif metodlarla (işığın səpilməsi, osmometriya, EPR və s.) tədqiq olunur. Son zamanlar isə ikifazalı polimer-polimer-su sistemlərinin fiziki-kimyəvi xassələrini tədqiq etməklə və bu sistemlərdə komponentlər arasındakı qarşılıqlı təsir parametrini polimer məhlulları üçün Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinə əsaslanaraq təyin etməklə həmin məsələnin həlli istiqamətində müsbət nəticələr alınır. Qeyd edək ki, polimer-polimer-su sistemlərinə nəzərən ucuz başa gələn və böyük ayırma qabiliyyətinə malik olan ikifazalı polimer qeyri-üzvi elekrolit sistemlərinin geniş tətbiq imkanları olduğu halda bu sistemlərin alınması və fiziki-kimyəvi xassələrinin elmi araşdırılması arxa plana keçmişdir. Ümumiyyətlə, bəzi sistemlərin və ya maddələrin praktiki tətbiqi böyük əhəmiyyət kəsb etdiyi halda onların elmi tədqiqi nisbətən gecikdirilir və bu da öz növbəsində sonrakı tətbiq imkanlarını məhdudlaşdırır. Belə ki, ikifazalı sulu polimer sistemlərinin əmələgəlmə mexanizmi, onların fiziki-kimyəvi xassələrinə xarici amillərin

təsiri, bu sistemlərdə bəzi maddələrin paylanması məsələsi ədəbiyyatda ziddiyyətli fikirlərlə izah edilirdi. Bəzi müəlliflər komponentlərin həlledici rolunu irəli sürürdülər. Onlar iddia edirdilər ki, əgər iki polimer hər hansı həlledicidə ikifazalı sistem verirsə, onda bu hadisə digər həlledicilərlə də müşahidə olunmalıdır. Son zamanlar isə E.Məsimov, B.Zaslavski və digərləri elmi tədqiqat işlərində ikifazalı sulu polimer sistemlərinin yaranmasında suyun həlledici rola malik olmasını irəli sürür və bunu təcrübi faktlarla təsdiq edirlər.

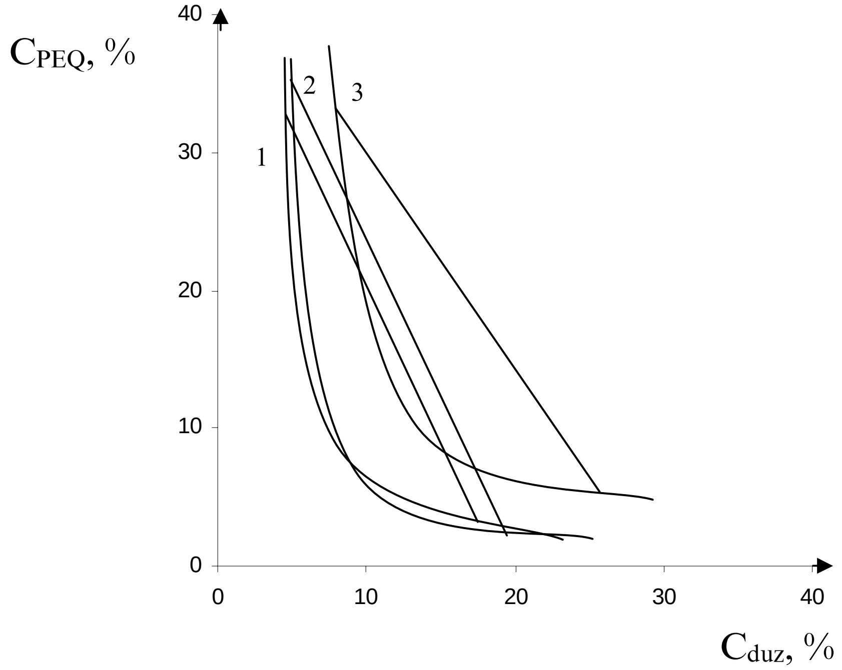
Təqdim olunan işdə PEQ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O ikifazalı sistemlərinin binodal əyriləri qurularaq χ_{12}-nin hesablanması üçün proqram tərtib olunmuş və binodalların termodinamik analizi nəticəsində $\chi_{\text{PEQ-həlledici}}$ qarşılıqlı təsir parametri hesablanmışdır. Bu məqsədlə fazaəmələgətirən komponentlər kimi polietilenqlikolun (PEQ) müxtəlif fraksiyaları (M_n~1500; 3000; 6000; 20000; 40000) və kimyəvi təmiz $C_4O_6H_4Na_2$ duzu istifadə olunmuşdur. Təcrübələrdə həlledici olaraq bidistillə olunmuş su və əlavələr kimi kimyəvi təmiz karbamid, teokarbamid və etil spirti istifadə olunmuşdur. Qeyd edək ki, komponentlər arasındakı termodinamik qarşılıqlı təsir parametrini hesablayarkən sistemə iki komponentli sistem kimi baxılmışdır. Belə ki, bu zaman həlledici təmiz su əvəzinə suyun duzlu məhlulu götürülmüşdür. Polimer məhlulları üçün Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinə əsaslanaraq ikifazalı PEQ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O sistemlərinin binodal əyrilərini termodinamik analiz etməklə $\chi_{\text{PEQ-həlledici}}(\chi_{12})$ Flori-Xaqqins parametri aşağıdakı ifadə ilə hesablanmışdır:

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

Burada φ_i^k $(i = 1,2;\ k = I,II)$ - *I* və *II* fazalardakı *i* - ci komponentin həcmi payları, V_1 və V_2 uyğun olaraq həlledici və polimerin molyar həcmləridir. Bu işçi düsturdakı bütün hədləri sistemin binodal əyrisinin köməyi ilə təyin edərək $\chi_{\text{PEQ-həlledici}}(\chi_{12})$ hesablanır.

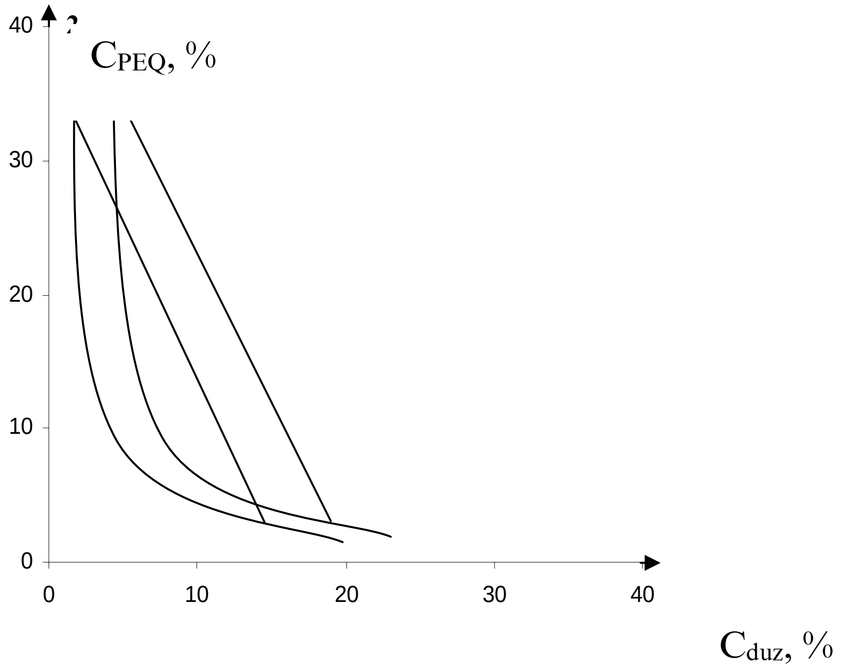
Polimer-qeyri üzvi elektrolit ikifazalı sistemlərində fazaəmələgəlmə mexanizmini izah etmək üçün bəzi əlavələrin- karbamid, teokarbamid və etil spirtinin PEQ(6000)-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O ikifazalı sisteminin hal diaqramına təsiri tədqiq olunmuşdur. Şəkil 1-də karbamid və teokarbamidin iştirakı ilə olan binodal əyriləri verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, teokarbamid ($C_{\text{teokarb.}}$=0,25mol/l) sistemin binodal əyrisinə demək olar ki, təsir etmir, karbamid ($C_{\text{karb.}}$=1,0mol/l) isə binodal əyrisini koordinat başlanğıcından uzaqlaşdırır. Başqa sözlə, karbamidin iştirakı ilə fazalara ayrılma prosesi fazaəmələgətirən komponentlərin daha böyük konsentrasiyalarında baş verir. Bu faktı izah etmək üçün qəbul etmək lazımdır ki, polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərində olduğu kimi tədqiq olunan PEQ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O ikifazalı sistemində də fazaəmələgətirən komponentlərin təsiri ilə sistemdə

iki müxtəlif struktura və ya hala malik olan su əmələ gəlir və bu strukturlar bir-birində qeyri məhdud həllolmaya malik olduğundan komponentlərin böyük konsentrasiyalarında fazalara ayrılma baş verir.



Şəkil 1. Karbamid və teokarbamidin iştirakı ilə PEQ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O ikifazalı sisteminin binodal əyriləri: **1**-əlavələrsiz; **2**- 0,25mol/l teokarbamidlə; **3**- 1,0mol/l karbamidlə.

Şəkil 2-də etil spirtinin iştirakı ilə PEQ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O ikifazalı sisteminin binodal əyriləri verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, etil spirti (10%-li) əlavə etdikdə sistemin binodal əyrisi koordinat başlanğıcına yaxınlaşır, yəni ikifazalı sistem fazaəmələgətirən komponentlərin daha kiçik konsentrasiyalarında baş verir. Qeyd edək ki əvvəlki tədqiqat işlərində PEQ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O ikifazalı sisteminin fiziki-kimyəvi xassələrinə polimerin molekul çəkisinin və temperaturun təsiri öyrənilmişdir. Alınmış nəticələri izah etmək üçün E. Məsimov, B. Zaslavski tərəfindən verilmiş aşağıdakı hipotezanın doğruluğunu qəbul etmək lazımdır:- polimer-duz-su sistemlərində də polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərində olduğu kimi fazalara ayrılma fazaəmələgətirən komponentlərin təsiri ilə iki müxtəlif strukturlu suyun əmələ gəlməsi hesabına baş verir.



Şəkil 2. Etil spirtinin iştirakı ilə PEQ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O ikifazalı sisteminin binodal əyriləri: **1**-əlavələrsiz; **2**- 10%-li etil spirti ilə.

Ədəbiyyatdan məlum olduğu kimi, karbamid su molekulları arasındakı hidrogen rabitələrini qıraraq suyun strukturunu dağıdan faktor kimi çıxış edir. Ona görə də sistemə karbamid daxil etdikdə hidrogen rabitələri qırıldığından sərbəst su molekullarının sayı artır, fazaəmələgətirən komponentlərin həllolması asanlaşır və fazalara ayrılma komponentlərin daha böyük konsentrasiyalarında baş verir. Teokarbamid isə suyun struktur temperaturunun tədqiqi zamanı göstərildiyi kimi suyun strukturuna təsir etmədiyindən tədqiq olunmuş sistemin də binodal əyrilərinə təsir etmir.

Bir çox təcrübi faktlarla sübut edilmişdir ki, etil spirti kiçik konsentrasiyalarda suyu strukturlaşdırır, başqa sözlə, suda hidrogen rabitələrinin sayını və uyğun olaraq enerjisini artırır. Bu səbəbdən etil spirtinin iştirakı ilə PEQ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O ikifazalı sistemində fazalara ayrılma fazaəmələgətirən komponentlərin daha kiçik konsentrasiyalarında baş verir.

Beləliklə, karbamidin, teokarbamidin, etil spirtinin və s. xarici amillərin PEQ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O ikifazalı sisteminin hal diaqramına təsirinin tədqiqi nəticəsində göstərilmişdir ki, polimer-qeyri üzvi elektrolit sistemlərində fazalara ayrılma prosesi əsasən həlledici-su ilə bağlıdır. Belə ki, faza əmələ gətirən komponentlərin təsiri ilə suyun strukturu - halı elə dəyişir ki, iki

müxtəlif su strukturu yaranır və onlar sistemin eyni zamanda mövcud olan fazalarının əsasını təşkil edirlər.

Polietilenqlikolun müxtəlif fraksiyaları üçün PEQ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O ikifazalı sistemlərinin binodal əyriləri qurularaq χ_{12} hesablanmışdır. Alınmışdır ki, sistemin aşağı fazasında $\chi_{PEQ\text{-}halledici}$ qarşılıqlı təsir parametri ($\chi_{PEQ\text{-}halledici}$=0,501±0,003) polimerin molekul çəkisindən və həmin fazadakı konsentrasiyasından asılı olaraq dəyişmədiyi halda yuxarı fazasında həm polimerin molekul çəkisi, həm də polimerin fazadakı konsentrasiyası artdıqca $\chi_{PEQ\text{-}halledici}$ azalır ($\chi_{PEQ\text{-}halledici}$=0,569 ÷ 0,504).

ƏDƏBİYYAT

1. А.Е.Нестеров, Ю.С.Липатов Термодинамика растворов и смесей полимеров. - Киев, Наукова Думка, 1981г.,-300 стр.
2. Гринберг В.Я., Дотдаев С.Х., Борисов Ю.А., Толстогузов В.С. О возможности определения параметров взаимодействия Флори-Хаггинс для системы полимер-полимер-растворитель, исходя из ее бинодали. Высокомолек. Соед. Б., 1987, т.29, № 2, с.145-147
3. Багиров Т.О. Влияние температуры, мочевины и неорганических электролитов на совместимость декстрана с некоторыми неионными полимерами. - Кандидатская диссертация, Баку,1988
4. Масимов Э.А., Абдурафиев Н.Г., Багиров Т.О. Приоритет о выдаче патента на изобретение «Двухфазные системы», 1994, № Гос. Регистрации 000415/94
5. Э.А. Масимов « Вода и живой организм». Баку, БГУ, 1994, -71 с.
6. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Азерпур Салех, Гусейнов В.И. Определение параметра Флори-Хаггинс для системы ПЭГ-$MgSO_4$-H_2O исходя из бинодальных кривых. Ali pedaqoji məktəblərdə təbiət və dəqiq elmlərin tədqiqi və tədrisinə dair Respublika Elmi Konfransı, Bakı, 1996.
7. Paşayev B.G. Bir sıra qeyri-üzvi və üzvi maddələrin suyun strukturuna təsiri. Namizədlik dissertasiyası, Bakı, 2003.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ ПЭГ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O

Т.О.БАГИРОВ, Х.Т.ГАСАНОВА, А.Я.ГУСЕЙНЛИ, Э.А.МАСИМОВ

АННОТАЦИЯ

В предлагаемой работе исследовано влияние карбамида, тэокарбамида и этилового спирта на фазовые диаграммы двухфазных систем ПЭГ-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O и показано, что фазовое расслоение в двухфазных системах полимер-неорганический электролит связано с растворителем, т.е. с водой. Фазообразующие компоненты, влияя на структуру и/или состояние воды, образуют две разные структуры воды и эти структуры распределяются между сосуществующими фазами систем. Для разных фракции полимера, согласно теории Флори-Хаггинса, при термодинамическом анализе фазовой диаграммы определен термодинамический параметр взаимодействий Флори-Хаггинса $\chi_{ПЭГ\text{-}растворитель}$ и получено, что для

нижней фазы системы величина $\chi_{ПЭГ\text{-}растворитель}$=0,501 ± 0,003 постоянна при разных молекулярных массах и концентрациях полимера, а для верхней фазы уменьшается обратно пропорционально молекулярной массе и концентрации полимера ($\chi_{ПЭГ\text{-}растворитель}$ =0,569 ÷ 0,504).

IMPORT OF EXTEMAL CONDITIONS ON THE PHASE DIAGRAMS OF THE TWOPHASE SYSTEM PEG-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O

T.O.BAQIROV, X.T.GASANOVA, A.Y. QUSEYNLI, E.A. MASIMOV

ABSTRACT

In the proposed work the impact of the carbamid, teocarbamid and etil spirit on the phase diagram of the two phase system PEG-$C_4O_6H_4Na_2$-H_2O is investigated and shown that phase lagering in the twophase polymer-inorganic electrolyte systems is connected with a solvent, i.e. with the water. Components determining the phase, acting an the structure and /or conditions of the water, form two different water structures and those structures are distributed between coexisting phase of the system. For different polymers fractions, in accordance with Floury-Haggince theory in thermodynamically analysis of the phase diagrams the F-H interaction parameter $\chi_{PEQ\text{-}solvent}$ is defined and it is found that for the lower phase of the system $\chi_{PEQ\text{-}solvent}$ =0.501±0.003 is constant at various concentrations and molecular weights of the polymer but for the upper phase decreases as inverse of the polymer concentration and molecular weigh ($\chi_{PEQ\text{-}solvent}$ =0.569 ÷ 0.504).