



BDU
1919

BAKİ UNİVERSİTETİNİN
XƏVƏRLƏRİ
ВЕСТИК **NEWS**
БАКИНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА OF BAKU UNIVERSITY

FİZİKA-RİYAZİYYAT
elmləri seriyası

серия
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

series of
PHYSICO-MATHEMATICAL SCIENCES

1
2018

FİZİKA

UOT 541.8, 539.199

POLİETİLENQLİKOLUN SULU MƏHLULUNDA ÖZLÜ AXININ
AKTİVLƏŞMƏ PARAMETRLƏRİ VƏ MƏHLULDA
POLİETİLENQLİKOLUN PARSİAL MOLYAR HƏCMİ

E.Ə.MƏSİMOV, B.G.PAŞAYEV, H.Ş.HƏSƏNOV

*Bakı Dövlət Universiteti**p.g.bakhtiyar@gmail.com*

İşdə molekulyar kütlələri 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 olan PEQ-in sulu məhlullarının 293.15-323.15 K temperatur və 0-0,001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüüyü və sıxlığı ölçülmüşdür. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək tədqiq olunan sistemlərin baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında özlü axının aktivləşmə parametrləri və məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmliəri hesablanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, verilmiş temperaturda həm götürülmüş fraksiyalı PEQ üçün konsentrasiyanın artması ilə, həm də götürülmüş konsentrasiyalı və müxtəlif fraksiyalı PEQ-lər üçün molekulyar kütlənin artması ilə məhlul daha strukturlaşmış hala keçir.

Açar sözlər: sulu məhlul, polietilenqlikol, özlü axının aktivləşmə parametrləri, parsial molyar həcm.

Polietilenqlikolun (PEQ) bütün molekulyar kütləli fraksiyaları suda yaxşı həll olur. PEQ molekulunda ($HO-[-CH_2-CH_2-O-]_n-H$) həm hidrofob (CH_2), həm də hidrofil (OH) qrupları var [1,2]. Polietilenqlikolun və onun suda məhlullarının struktur və termodinamik xarakteristikaları geniş və intensiv tədqiq olunur [3-6]. Bu, PEQ-in və onun sulu məhlullarının praktik tətbiqi və bifil polimerlərin sulu məhlullarının struktur xüsusiyyətlərinin nəzəri əsaslandırılmasının vacibliyi ilə əlaqədardır.

PEQ-in suyun strukturuna təsirini araşdırmaq üçün PEQ-in sulu məhlulu viskozimetriya və piknometriya metodları ilə tədqiq olunmuşdur. İşdə molekulyar kütlələri 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 olan PEQ-in sulu məhlullarının 293.15-323.15 K temperatur və 0-0,001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüüyü və sıxlığı, həmçinin 0-5 q/dl konsentrasiya intervalında kinematik özlülüüyü ölçülmüşdür. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək tədqiq olunan sistemlərin özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\#}$),

özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\#}$), özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\#}$), məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından asılılıqları təhlil olunmuşdur.

TƏCRÜBİ VƏ NƏZƏRİ HİSSƏ

Tədqiqat obyektı və metodları. Tədqiqat obyektı olaraq molekulyar kütlələri 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 olan PEQ-in müxtəlif konsentrasiyalı sulu məhlulları götürülmüşdür. İstifadə olunmuş PEQ-lər kimyəvi safdır. Məhlulların hazırlanmasında bidistillə edilmiş sudan istifadə olunmuşdur. İşdə özlülük kapilyar viskozimetrlə, sıxlıq isə piknometrlə ölçülmüşdür.

Mayelərin özlü axınının Eyrinq nəzəriyyəsinə [2,7] görə özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisi ($\Delta G_{\eta}^{\#}$)

$$\Delta G_{\eta}^{\#} = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1)$$

ifadəsilə təyin olunur. Eyrinq nəzəriyyəsinə [2,7] görə

$$\eta_0 = \frac{N_A h \rho}{M} \quad (2)$$

olur. Burada R -universal qaz sabiti, N_A -Avoqadro ədədi, h -Plank sabitidir. M -məhlulun molyar kütləsi olub

$$M = \sum_{i=1}^N x_i M_i \quad (3)$$

ifadəsilə təyin olunur. x_i və M_i uyğun olaraq i -ci komponentin molyar hissəsi və molyar kütləsidir. T mütləq temperaturunda mayenin dinamik özlülüüyü (η) və sıxlığı (ρ) təcrübədə təyin olunur.

(1) ifadəsini termodinamikadan məlum olan [2,8]

$$\Delta G_{\eta}^{\#} = \Delta H_{\eta}^{\#} - T \Delta S_{\eta}^{\#} \quad (4)$$

ifadəsində nəzərə alsaq və bütün hədləri T -yə bölsək alarıq:

$$R \ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\Delta H_{\eta}^{\#}}{T} - \Delta S_{\eta}^{\#} \quad (5)$$

(5) ifadəsindən görünür ki, özlü axının aktivləşmə entalpiyası ($\Delta H_{\eta}^{\#}$)

$$\Delta H_{\eta}^{\#} = R \frac{\partial \ln \frac{\eta}{\eta_0}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (6)$$

olur [2]. (1) ifadəsindən $\Delta G_{\eta}^{\#}$ və (5) ifadəsindən $\Delta H_{\eta}^{\#}$ təyin edildikdən sonra (4) ifadəsilə özlü axının aktivləşmə entropiyası ($\Delta S_{\eta}^{\#}$) hesablanır.

Məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi (\tilde{V})

$$\tilde{V} = V_m + (1-x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (7)$$

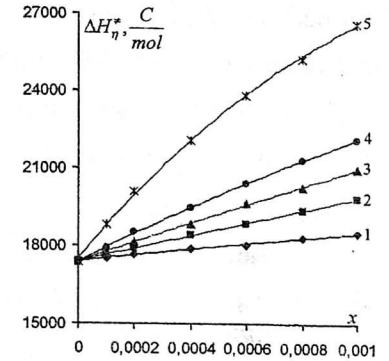
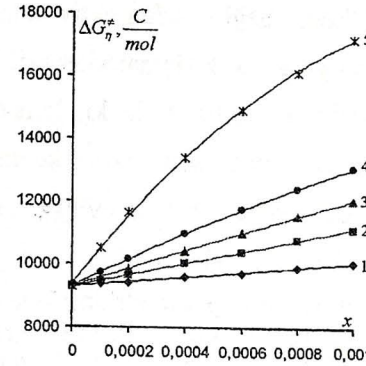
düsturu ilə təyin olunur [2,8,9]. Burada V_m -məhlulun molyar həcmi olub,

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad (8)$$

düsturu ilə hesablanır.

ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

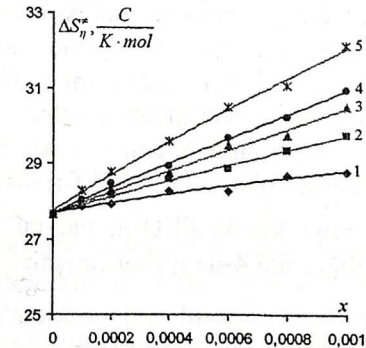
Müxtəlif molyar kütləli PEQ-in sulu məhlullarının özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin ($\Delta G_{\eta}^{\#}$, $\Delta H_{\eta}^{\#}$, $\Delta S_{\eta}^{\#}$) 293.15 K temperaturda PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı 1-3 sayılı şəkillərdə göstərilmişdir.



Şəkil 1. Su-PEQ sistemində özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).

Şəkil 2. Su-PEQ sistemində özlü axının aktivləşmə entalpiyasının konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).

1-PEQ (1000), 2-PEQ (1500), 3-PEQ (3000), 4-PEQ (4000), 5-PEQ (6000)



Şəkil 3. Su-PEQ sistemində özlü axının aktivləşmə entropiyasının konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).

1-PEQ (1000), 2-PEQ (1500), 3-PEQ (3000), 4-PEQ (4000), 5-PEQ (6000)

Şəkil 1, 2 və 3-dən görünür ki, $\Delta G_{\eta}^{\#}$, $\Delta H_{\eta}^{\#}$ və $\Delta S_{\eta}^{\#}$ parametrləri verilmiş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə artır, verilmiş temperatur və konsentrasiyada isə molyar kütlənin artması ilə artır.

Maye sükunət halında olduqda (axmadıqda) zərrəciklərin bütün istiqamətlərdə sıçrayışları eyni ehtimallı olur. Lakin axın zamanı axın istiqamətində zərrəciklərin sıçrayışlarının sayı digər istiqamətlərə nəzərən üstünlük təşkil edir. Özlü axının aktivləşmə parametrləri ($\Delta G_{\eta}^{\#}$, $\Delta H_{\eta}^{\#}$, $\Delta S_{\eta}^{\#}$) 1 mol sayda zərrəciyin bağlı haldan (G_b , H_b , S_b) aktiv hala (G_a , H_a , S_a) keçməsi zamanı uyğun parametrlərin qiymətləri fərqi bərabərdir [2]:

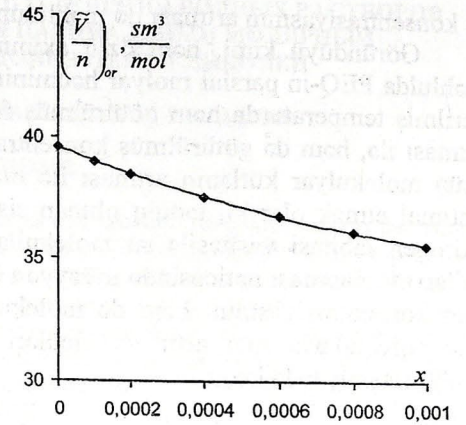
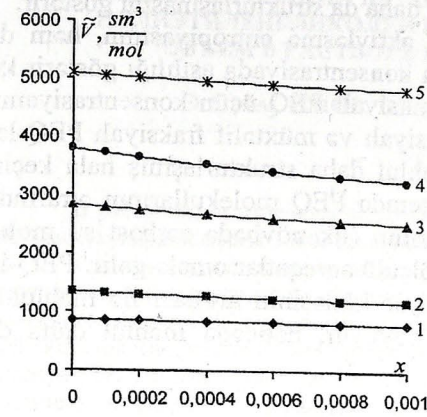
$$\Delta G_{\eta}^{\#} = G_a - G_b$$

$$\Delta H_{\eta}^{\#} = H_a - H_b$$

$$\Delta S_{\eta}^{\#} = S_a - S_b$$

Qeyd edək ki, $\Delta G_{\eta}^{\#}$ 1 mol sayda molekulun bağlı haldan aktiv hala keçməsinə sərf olunan enerjidir, $\Delta H_{\eta}^{\#}$ məhlulda yaranan dəyişmələri enerji baxımından, $\Delta S_{\eta}^{\#}$ isə struktur baxımından xarakterizə edir. Belə ki, konsentrasiyanın artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\#}$ -nin artması molekulun potensial çəpəri keçməsinə daha çox enerji sərf olunmasını, $\Delta H_{\eta}^{\#}$ -in artması sistemin daha möhkəm struktura malik olmasını, $\Delta S_{\eta}^{\#}$ -in artması isə sistemin daha strukturlaşmış hala keçməsinə göstərir [2, 11-14]. Özlü axının aktivləşmə parametrlərinin konsentrasiyadan asılılıqlarına əsasən deyə bilərik ki, məhlulda PEQ-in konsentrasiyası artdıqca məhlul daha möhkəm struktura malik olur və daha da strukturlaşmış hala keçir.

Su-PEQ sistemi molekullararası qarşılıqlı təsiri öyrənmək üçün ən sadə modellərdən hesab edilir. Ümumiyyətlə, binar məhlulların yaranması bir sıra proseslərlə müşayiət olunur. Bu proseslər su molekullarının öz aralarında, PEQ molekullarının öz aralarında və PEQ-in və suyun molekulları arasında baş verən qarşılıqlı təsirlərlə əlaqədardır. Belə molekulyar qarşılıqlı təsirlər hidrogen və digər növ rabitələrin yaranması hesabına ilk növbədə məhlulun həcmi xassəsinə təsir edir. Məhlulun həcmi xassəsi komponentlərin parsial molyar həcmi ilə xarakterizə olunur. Müxtəlif molyar kütləli PEQ-in sulu məhlullarında 293.15 K temperaturda PEQ-in parsial molyar həcmi (\tilde{V}) konsentrasiyadan (x) asılılığı şəkil 4-də göstərilmişdir.



Şəkil 4. Su-PEQ sisteminə PEQ-in parsial molyar həcmi (\tilde{V} , $\frac{sm^3}{mol}$) konsentrasiyadan asılılığı ($T=293.15$ K).
Şəkil 5. Su-PEQ sisteminə PEQ-in bir monomərə düşən parsial molyar həcmi ($\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or}$, $\frac{sm^3}{mol}$) konsentrasiyadan asılılığı ($T=293.15$ K).
1-PEQ (1000), 2-PEQ (1500), 3-PEQ (3000), 4-PEQ (4000), 5-PEQ (6000)

Şəkil 4-dən görünür ki, məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi verilmiş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə azalır, verilmiş temperatur və konsentrasiyada isə molyar kütlənin artması ilə artır. Hesablamalar göstərir ki, verilmiş temperatur və konsentrasiyada PEQ-in bir monomərə düşən parsial molyar həcmi $\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or}$ PEQ-in molyar kütləsindən, demək olar ki, asılı deyil.

Şəkil 5-də tədqiq olunan müxtəlif molyar kütləli PEQ-lərin 293.15 K temperaturda bir monomərə düşən parsial molyar həcmi konsentrasiyadan asılılığı göstərilmişdir. Bu asılılığı

$$\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or} = 1906007,0x^2 - 5854,9x + 39,6$$

ifadəsilə təsvir edə bilərik.

Məlumdur ki, i -ci komponentin parsial molyar həcmi verilmiş tərkibli sistemə həmin komponentdən 1 mol əlavə etdikdə həcm dəyişməsinə bərabərdir [2,8,9]. Deyə bilərik ki, böyük ölçülü assosiatların fəzadakı həcm payı, bölündükdə onun ayrı-ayrı hissələrinin fəzadakı həcm payları cəmindən kiçik olur və əksinə. İki strukturlu su modelinə [2,8,15] görə su hidrogen rabitəsilə birləşmiş müxtəlif ölçülü klasterlərdən və klasterlər arası sərbəst su molekullarından ibarətdir. Parsial molyar həcm konsentrasiyadan asılılığına əsasən ehtimal etmək olar ki, PEQ molekulları ilk növbədə sərbəst su molekulları ilə hidrogen rabitəsi vasitəsilə birləşirlər. Bu isə konsentrasiyanın artması ilə məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmi azalmasına səbəb olur. Bu isə PEQ-

in konsentrasiasının artması ilə məhlulun daha da strukturlaşmasını göstərir.

Göründüyü kimi, həm özlü axının aktivləşmə entropiyasının, həm də məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin konsentrasiyada asılılığı göstərir ki, verilmiş temperaturda həm götürülmüş fraksiyalı PEQ üçün konsentrasianın artması ilə, həm də götürülmüş konsentrasiyalı və müxtəlif fraksiyalı PEQ-lər üçün molekulyar kütlənin artması ilə məhlul daha strukturlaşmış hala keçir. Ehtimal etmək olar ki, tədqiq olunan sistemdə PEQ molekullarının ətrafında hidrogen rabitəsi vasitəsilə su molekullarının (ilk növbədə sərbəst su molekulları) toplanması nəticəsində müəyyən ölçülü aqreqatlar əmələ gəlir. PEQ-in həm konsentrasiasının, həm də molekulyar kütləsinin artması ilə məhlulda belə aqreqatların sayı artır və ölçüləri böyüyür, nəticədə məhlul daha da strukturlaşmış hala keçir.

ƏDƏBİYYAT

1. Məsimov E.Ə. Polimerlərin fiziki kimyası. Bakı: Bakı Universiteti, 2010, 417 s.
2. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş., Paşayev B.G. Mayələrin özlülüyü. Bakı: Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya, 2016. 285 s.
3. Шуляк И.В., Грушова Е.И. // XI международная конференция "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Тез. докл. Иваново. 2011. с.200.
4. Шуляк И.В., Грушова Е.И., Семеченко А.М. // Жур. физ. химии. 2011 т.85, №3, с. 485-488.
5. Шуляк И.В., Грушова Е.И. // Жур. физ. химии. 2013, т.87, №12, с. 2079-2084.
6. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Мусаева С.И. Молекулярная структура системы вода-КОН-полиэтиленгликоль по данным денситометрии и вискозиметрии. Журнал физической химии, 2013, т. 87, № 12, с. 2151-2153.
7. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Иностран. лит., 1948, 600 с.
8. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş.. Bioloji sistemlərin termodinamikası. Bakı: Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya, 2007, 418 s.
9. Atkins P., De Paula J. Physical chemistry. Oxford University Press. 2006. 1067 p.
10. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007, 573 с.
11. Məsimov E.Ə., Paşayev B.G., Həsənov H.Ş. Suyun özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin temperaturdan və təzyiqdən asılılığı. Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2010, № 3, s.109-116.
12. Масимов Э.А., Гасанов Г.Ш., Пашаев Б.Г. Изменение структуры воды в водных растворах уксусной кислоты в зависимости от концентрации и температуры по данным денситометрии, вискозиметрии и ИК-спектроскопии. Журнал физической химии, 2013, т. 87, № 6, с. 969-972.
13. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гасанов Н.Г. Изучение структуры воды в водных растворах КВг методами вискозиметрии и ИК-спектроскопии. Журнал физической химии, 2015, т. 89, № 7, с. 1133-1137
14. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш. Структура водных растворов сахарозы по данным вискозиметрии и ИК-спектроскопии. Журнал физической химии, 2017, т. 91, № 4, с. 644-647
15. Nemethy G. The Structure of Water and the Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions. Istituto Superiore di Sanita-V.le Regina Elena, 299-Roma. v. VI Fascicolo Speciale 1, 1970. p.492-592

ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ И ПАРЦИАЛЬНЫЙ МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ В РАСТВОРЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

Э.А.МАСИМОВ, Б.Г.ПАШАЕВ, Г.Ш.ГАСАНОВ

РЕЗЮМЕ

В работе были измерены динамическая вязкость и плотность водных растворов ПЕГ, молекулярной массы 1000, 1500, 3000, 4000 и 6000, в диапазоне температур 293,15-323,15 К и концентрации молярных долей 0-0,001. С помощью экспериментальных результатов были рассчитаны параметры активации вязкого течения и парциального молярного объема ПЕГ в растворе в исследуемом диапазоне температуры и концентраций. Установлено, что при увеличении концентрации как для фракции ПЕГ при данной температуре, так и при увеличении концентрации молекулярной массы для концентрированных и различных фракционных ПЕГ, раствор становится более структурированным.

Ключевые слова: водный раствор, полиэтиленгликоль, параметры активации вязкого течения, парциальный молярный объем.

ACTIVATION PARAMETERS OF VISCOUS FLOW OF AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYETHYLENE GLYCOLES AND PARTIAL MOLAR VOLUME IN THE SOLUTION OF POLYETHYLENE GLYCOLES

E.A.MASIMOV, B.G.PASHAYEV, H.SH.HASANOV

SUMMARY

In this study, the dynamic viscosity and density of aqueous solutions of PEGs with various molecular weights of 1000, 1500, 3000, 4000 and 6000 were measured in the temperature range of 293.15-323.15 K and the concentration range of molar fractions of 0-0.001. Using the experimental results, the activation parameters of the viscous flow and the partial molar volume of PEGs were calculated in the studied temperature and concentration ranges. It's been observed that increasing concentration for fractional PEGs at a given temperature and increasing the concentration of molecular weight for concentrated and various fractional PEGs, the solution becomes more structured.

Key words: aqueous solution, polyethylene glycol, activation parameters of viscous flow, partial molar volume.

Redaksiyaya daxil oldu: 12.12.2017-ci il

Çapa imzalandı: 09.04.2018-ci il