

FİZİKA

UOT 678.1:541.68:532

SUDA POLİETİLENQLİKOL MAKROMOLEKULUNUN
KONFORMASIYASININ VƏ ÖLÇÜLƏRİNİN TƏYİNİE.Ə.MƏSİMOV, B.G.PAŞAYEV, **H.Ş.HƏSƏNOV**Bakı Dövlət Universiteti
p.g.bakhtiyar@gmail.com

İşdə molekul kütlələri 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 olan polietilenqlikolun sulu məhlullarının 293,15-323,15 K temperatur və $0-5 \frac{q}{dl}$ konsentrasiya intervalında kinematik

özlülüüyü tədqiq edilmişdir. Kinematik özlülüüyün təcrübi qiymətlərinə əsasən polietilenqlikol-ların sulu məhlullarının tədqiq olunan temperatur intervalında xarakteristik özlülüüyü, Haggins sabiti, Mark-Kun-Xauving düsturuna daxil olan α parametri, θ -həllədicidə xarakteristik özlülüüyü, məhlulda polietilenqlikol makromolekulunun yumağının şişmə əmsalı, polietilenqlikol zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə, Kun seqmentinin uzunluğu hesablanmışdır. α parametrisinin qiymətinə və temperaturdan asılı olaraq dəyişməsinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, polietilenqlikol makromolekulu su mühitində ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi yumaq formasındadır və temperaturun artması ilə bu yumaq az da olsa açılır. Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, polietilenqlikol makromolekulunun ölçüsü polietilenqlikolun molekul kütləsindən və temperaturdan asılıdır. Belə ki, makromolekulun ölçüsü polimerin molekul kütləsinin artması ilə artır, temperaturun artması ilə azalır. Kun seqmentinin uzunluğunun qiymətinin müqayisəsi onu göstərir ki, polietilenqlikolu mütəhərrik polimerlərə aid etmək olar.

Açar sözlər: sulu məhlul, polietilenqlikol, xarakteristik özlülük, orta kvadratik məsafə, şişmə əmsalı, Kun seqmenti

Polyar qrupa malik olan polimerlər, məsələn, polietilenqlikol (PEQ) ($HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$), suda həll olduqda, PEQ molekulları ilə su molekulları arasında yaranan qarşılıqlı təsir hesabına həm suyun strukturu, həm də polimer makromolekulunun konformasiyası və ölçüsü dəyişir. Təbiidir ki, polimer məhlulunun termodinamik xassələri əsasən makromolekulun xassələri ilə təyin olunur. Məhlulun struktur xarakteristikaları makromolekulun konformasiyası, onun ölçüləri, hidratlaşması və s. ilə təsvir olunur. Ədəbiyyatda müxtəlif fraksiyalı PEQ-nin sulu məhlulunun tədqiqinə dair kifayət qədər işlər var [1-10]. Polimerin suda həll olması temperaturdan kəskin asılıdır. Belə ki, PEQ-nin suda həllolmasının temperaturdan asılılığında həllolmanın yuxarı (HYKT)

və aşağı (HAKT) kritik temperaturları müşahidə olunmuşdur [1, 2]. Tədqiqat işlərinin əksəriyyətində [1-3] PEQ-su sisteminə baxılmışdır.

İşdə məqsədimiz suda PEQ makromolekulunun konformasiyasını müəyyənləşdirmək və ölçülərini qiymətləndirmək, həmçinin makromolekulun konformasiyasına və ölçülərinə temperaturun təsirini araşdırmaq olmuşdur.

Nəzəri hissə

Müasir təsəvvürlərə görə duru polimer məhlullarında xətti ölçülü mü-təhərrik makromolekul yumaq formasına keçir. Axın zamanı makromolekulun irəliləmə və fırlanma hərəkəti nəticəsində onunla həlledicinin molekulları arasında sürtünmə yaranır ki, bu da özlülüynün artmasına səbəb olur. Axın zamanı ayrı-ayrı makromolekulların fırlanması hesabına xarakteristik özlülük yaranır. Məhlulun xarakteristik özlülüynü həlledici mühitində polimer molekullarının fırlanması nəticəsində baş verən enerji itkisini xarakterizə edir. Məhlulun xarakteristik özlülüynü müəyyən etməklə məhlulda makromolekulun konformasiyasını və ölçülərini müəyyənləşdirən bir sıra kəmiyyətləri təyin etmək olar.

Xarakteristik özlülüynü təyin etmək üçün əvvəlcə gətirilmiş özlülük (η_g) hesablanır [1,2,10]:

$$\eta_g = \frac{V_m - V_h}{V_h c} \quad (1)$$

Burada v_m və v_h uyğun olaraq məhlulun və həlledicinin kinematik özlülükləri, c isə məhlulun konsentrasiyasıdır. Duru polimer məhlullarında gətirilmiş özlülüynün konsentrasiyadan asılılığı Haggins tənliyi

$$\eta_g = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (2)$$

ilə təsvir edilir. Burada $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_g)$ olub xarakteristik özlülük, K_H Haggins sabiti adlanır və sistemdəki zərrəciklərin qarşılıqlı təsirinin intensivliyini xarakterizə edir [6]. (2) tənliyinə əsasən $\eta_g \sim c$ asılılığından qrafik olaraq xarakteristik özlülük və Haggins sabiti təyin edilir [1,2,10].

Polimer məhlulunun xarakteristik özlülüynü ($[\eta]$) ilə polimerin molekulyar kütləsi (M) arasındakı əlaqə

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (3)$$

Mark-Kun-Xauvinq düsturu ilə təsvir olunur [1,2,10]. Burada K -həllolan maddənin və həlledicinin xassələrindən asılı olan sabit, α -məhlulda polimer makromolekulunun konformasiyasından asılı olan parametrdir. (3) ifadəsinin hər tərəfindən loqarifm alsaq, alınan

$$\ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M \quad (4)$$

ifadəsinə əsasən $\ln[\eta] \sim \ln M$ asılılığından qrafik olaraq α parametri təyin edilir.

Tarazlıqda olan, yəni həyacanlanmamış polimer makromolekulunun ölçüsünü təyin etmək üçün θ -həlledicidə xarakteristik özlülüyün qiymətindən istifadə olunur. Qeyd edək ki, θ -həlledici elə həllediciyə deyilir ki, həmin həlledicidə polimerin həllolması zamanı yaranan məhlulda mümkün ola biləcək bütün qarşılıqlı təsirlər bir-birini kompensasiya etmiş olur. θ -həlledicidə termodinamik tarazlıq yaranır və polimer molekulu həyacanlanmamış halda olur. Təbii ki, belə həlledicini praktiki olaraq almaq üçün lazım olan şəraiti (təzyiq, temperatur və s.) seçmək olduqca çətindir. Nəzəriyyələr isə θ -həlledicidə qurulur [10]. Belə nəzəriyyələrdən biri də Flori nəzəriyyəsidir [10]. Flori nəzəriyyəsinə görə θ -həlledicidə xarakteristik özlülük $([\eta]_\theta)$ aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$[\eta]_\theta = \Phi_\theta \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M} = K_\theta M^{1/2} \quad (5)$$

Burada Φ_θ -Flori əmsəlidir, xarakteristik özlülük $\frac{dl}{q}$ vahidləri ilə ölçüldükdə

$\Phi_\theta = 2,1 \cdot 10^{23}$ qiymətinə malik olur, $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$ -zəncirin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə, K_θ - θ -sabit, M -polimerin molekulyar kütləsidir.

(5) ifadəsindən göründüyü kimi, $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$ -ni təyin etmək üçün K_θ -ni və ya $[\eta]_\theta$ -ni tapmaq lazımdır. Qeyd etdik ki, θ -həlledici olmadığından $[\eta]_\theta$ -ni hesablamaq mümkün deyil. Lakin yaxşı həlledicidə xarakteristik özlülüğü ölçməklə K_θ -ni təyin etmək olar. Yaxşı həlledicidə özlülük ölçülərinə görə tapılan xarakteristik özlülük $[\eta]$ ilə K_θ arasında əlaqə yaradan çoxlu sayda ifadələr var [10]. Məsələn, Stokmayer-Fiksman düsturunda $[\eta]$ ilə K_θ arasında əlaqə aşağıdakı kimidir:

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_\theta + 0,51B\Phi_\theta\sqrt{M} \quad (6)$$

Burada B -uzağa təsir parametridir və litrlə ölçülür. (2) ifadəsindən istifadə etmək üçün verilmiş temperaturda (məsələn, 20°C -də) götürülmüş polimerin (məsələn, molekulyar kütləsi $1000 \frac{q}{mol}$ olan polimer) $[\eta]$ xarakteristik

özlülüğü təyin olunur. Sonra (6) ifadəsinə əsasən $\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = f(\sqrt{M})$ asılılığı qurulur. Alınan düz xəttin $\sqrt{M} \rightarrow 0$ ekstrapolyasiyasından 20°C -də K_θ -nin qiyməti tapılır. Bu yolla digər temperaturalarda da K_θ -nin qiyməti tapılır. K_θ -nin qiymətini bilərək (5) düsturuna əsasən $[\eta]_\theta$ və sonra $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$ hesablanır.

Məhlulda makromolekulun konformasiyası şişmə əmsalı (β) və Kun seqmentinin uzunluğu (A) kimi parametrlərlə də xarakterizə olunur. Polimer makromolekulu yaxşı həlledicidə β qədər şişir. Bu halda xarakteristik özlülük aşağıdakı kimi təyin olunur [10].

$$[\eta] = \beta^3 \Phi_\theta \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M} \quad (7)$$

(5) və (7) ifadələrinin müqayisəsindən

$$\beta^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \quad (8)$$

ifadəsi alınır.

Makromolekulun mütəhərrikiyini araşdırmaq məqsədilə Kun seqmentinin uzunluğu hesablanır

$$A = \frac{(\bar{h}_\theta^2)}{L} = \frac{(\bar{h}_\theta^2)}{nl_0} \quad (9)$$

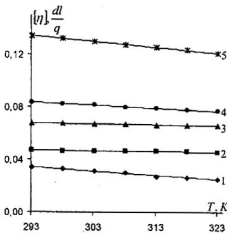
Burada L -makromolekul zəncirinin tam uzunluğu, \bar{h}_θ^2 -zəncirin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə (A^2), n -makromolekulda olan təkrarlanan halqaların sayı, l_0 -təkrarlanan halqanın kontur uzunluğudur (A). [12] işində PEQ makromolekulunda təkrarlanan $-CH_2-CH_2-O-$ halqasının kontur uzunluğu üçün $l_0 = 2,36 \text{ \AA}$ alınmışdır.

Təcrübi hissə

İşdə molekulyar kütləsi 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 olan PEQ-in sulu məhlulunun 293,15-323,15 K temperatur və $0-5 \frac{g}{dl}$ konsentrasiya intervalında kinematik özlülüğü ölçülmüşdür. İstifadə olunmuş PEQ-lər kimyəvi təmizdirlər və məhlullar bədistillə olunmuş su ilə hazırlanmışdır. Ölçülər ŞMV-2 viskozimetrində aparılmışdır. Mayenin axma müddəti $\pm 0,01 \text{ san}$ dəqiqliklə təyin edilmişdir.

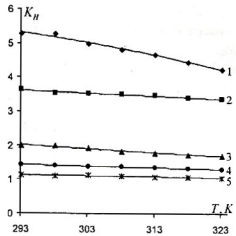
Alınmış nəticələrin müzakirəsi

Kinematik özlülüğün təcrübi qiymətlərinə əsasən (1) ifadəsi ilə baxılan molekulyar kütləli PEQ-lərin tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya intervalında gətirilmiş özlülükləri təyin edilmişdir. Gətirilmiş özlülüklərin qiymətlərinə əsasən (2) ifadəsi ilə baxılan molyar kütləli PEQ-lərin sulu məhlullarının tədqiq olunan temperaturlarda xarakteristik özlülüğü ($[\eta]$) və Haggins sabiti (K_H) hesablanmışdır (şəkil 1 və şəkil 2).



Şək. 1. Su-PEQ sistemində xarakteristik özlülüyn temperaturdan asılılığı.

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



Şək. 2. Su-PEQ sistemində Haggins sabitinin temperaturdan asılılığı.

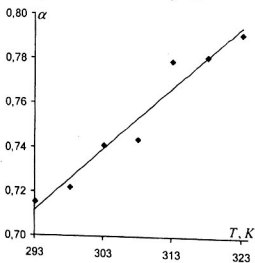
Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, xarakteristik özlülüyn qiyməti verilmiş

temperaturda PEQ-in molyar kütləsinin artması ilə artır, verilmiş molyar kütləli PEQ üçün isə temperaturun artması ilə zəif azalır. Məhlulun xarakteristik özlülüynü həlledici mühitində polimer molekullarının fırlanması nəticəsində yaranan əlavə özlülükdür [1,2,10]. Verilmiş temperaturda molekul kütləsinin artması ilə həm PEQ makromolekulunun ölçüsünün artması, həm də su molekulları ilə daha çox qaşılıqlı təsirdə olması (hidrogen rabitəsi ilə) nəticəsində onun mühitdə fırlanması çətinləşir və bu səbəbdən xarakteristik özlülük artır. Götürülmüş molekul kütləli PEQ üçün xarakteristik özlülüynün temperaturdan asılı olaraq azalması temperaturun artması ilə mühitin özlülüynünün azalması nəticəsində olur. Belə ki, mühitin özlülüynünün azalması nəticəsində makromolekulun mühitdə fırlanması asanlaşır. Xarakteristik özlülüynün temperaturdan zəif asılılığı onu göstərir ki, temperaturun artması ilə PEQ-in konformasiyası cüzi dəyişir.

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi, Haggins sabitinin qiyməti verilmiş temperaturda PEQ-in molyar kütləsinin artması ilə azalır, verilmiş molyar kütləli PEQ üçün isə temperaturun artması ilə zəif azalır. Haggins sabiti sistemdəki zərrəciklərin qarşılıqlı təsirinin intensivliyini xarakterizə edir [6]. Yəni verilmiş polimer üçün həlledici nə qədər pis olarsa Haggins sabitinin qiyməti də bir o qədər böyük olur. Verilmiş temperaturda molekul kütləsinin artması ilə Haggins sabitinin qiymətinin azalması onu göstərir ki, su, nisbətən böyük molekul kütləli PEQ üçün daha yaxşı həlledicidir. Yəni molekulyar kütlənin artması ilə PEQ-nin suda həllolması yaxşılaşır. Bunu su və PEQ molekullarının qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan PEQ makromolekulunun hidratlaşması ilə izah etmək olar. Görünür, molekulyar kütlənin artması ilə PEQ makromolekulunun ətrafında toplanan su molekullarının sayı da artır ki, bu da Haggins sabitinin qiymətinin azalmasına səbəb olur. Götürülmüş molekul kütləli PEQ üçün

temperaturun artması ilə Haggins sabitinin qiymətinin azalması onu göstərir ki, temperaturun artması ilə PEQ-in suda həllolması yaxşılaşır. Bu yəqin ki, temperaturun artması ilə suyun strukturunun dağılması nəticəsində sərbəst su molekullarının sayının artması hesabına olur. Belə ki, böyük ehtimalla, PEQ makromolekulları ilə, sərbəst su molekulları bağlı su molekullarına nisbətən daha çox qarşılıqlı təsirdə olurlar.

Mark-Kun-Xauvinq düsturuna daxil olan α parametri, məhlulda polimer molekulunun formasını müəyyənləşdirməyə imkan verən kəmiyyətdir və polimer molekulunun formasını dəyişdirən istənilən qarşılıqlı təsir α -nın qiymətini dəyişdirir. α -nın qiyməti sıfırla iki arasında dəyişir ($0 \leq \alpha \leq 2$). Molekulun kip yığılıb kürə şəklində olduğu və ətrafdakı mayenin bu yumağa nüfuz edə bilmədiyi hal üçün $\alpha = 0$ olur. Sərt çubuqvari molekulur üçün $\alpha = 2$ olur. Ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi yumaq modeli üçün isə $\alpha = 1$ olur [1, 2, 10]. Tədqiqatlarımız göstərir ki, α parametri baxdığımız temperaturalarda (0.7-0.8) intervalında qiymətlər alır (şəkil 3). Onda yuxarıdakı mülahizələrə əsaslanaraq deyə bilərik ki, PEQ makromolekulu su mühitində ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi yumaq formasındadır. Şəkil 3-dən görünür ki, α parametri temperaturun artması ilə qismən artır. Bu isə onu göstərir ki, temperaturun artması ilə, az da olsa PEQ makromolekulu açılır.



Şək. 3. Su-PEQ sisteminə Mark-Kun-Xauvinq düsturundakı α parametrinin temperaturdan asılılığı.

Xarakteristik özlülüyün qiymətlərinə əsasən (6) ifadəsindən istifadə edərək, nəzəri hissədə şərh olunan qayda üzrə, θ -konstant K_θ hesablanmışdır (cədvəl 1).

PEQ-nin sulu məhlulu üçün θ -konstant K_θ -nın temperaturdan asılılığı

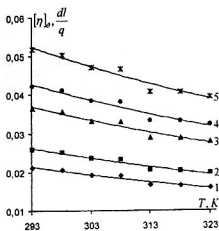
T, K	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
$K_\theta \cdot 10^4, \frac{dl}{q}$	6,69	6,48	6,04	5,98	5,24	5,21	5,03

Məhlulda PEQ makromolekulunun şişmə əmsalı (β)

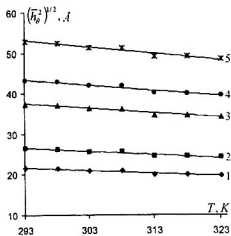
T, K	ПЭГ-1000	ПЭГ-1500	ПЭГ-3000	ПЭГ-4000	ПЭГ-6000
293,15	1,173	1,220	1,226	1,255	1,373
298,15	1,173	1,230	1,238	1,262	1,382
303,15	1,175	1,258	1,266	1,288	1,405
308,15	1,167	1,261	1,269	1,285	1,402
313,15	1,181	1,317	1,325	1,338	1,458
318,15	1,173	1,319	1,326	1,333	1,454
323,15	1,170	1,331	1,340	1,345	1,461

K_θ -nin cədvəl 1-dəki qiymətlərinə əsasən (5) ifadəsi ilə PEQ-nin θ -həlledicidə xarakteristik özlülüyü ($[\eta]_\theta$) hesablanmışdır (şəkil 4). Şəkil 4-dən görünür ki, PEQ-nin θ -həlledicidə xarakteristik özlülüyünün qiyməti, suda olduğu kimi verilmiş temperaturda PEQ-nin molyar kütləsinin artması ilə artır, verilmiş molyar kütləli PEQ üçün isə temperaturun artması ilə zəif azalır. PEQ-nin θ -həlledicidə xarakteristik özlülüyünün temperaturdan ($[\eta]_\theta \sim T$) və PEQ-nin molyar kütləsindən ($[\eta]_\theta \sim M$) asılı olaraq dəyişməsinə, həlledici su olduqda xarakteristik özlülüyün temperaturdan ($[\eta] \sim T$) və molyar kütlədən ($[\eta] \sim M$) asılılığına analogi izah etmək olar.

İdeal olmayan həlledicilərdə polimer yumağının ölçüsü onun həlledicidə şişməsi nəticəsində θ -həlledicilərdə olduğundan β dəfə böyük olur. PEQ-in suda və θ -həlledicidə xarakteristik özlülüyünün qiymətlərinə görə (8) ifadəsinə əsasən makromolekul yumağının β şişmə əmsalı hesablanmışdır (cədvəl 2). Cədvəl 2-dən də görünür ki, PEQ makromolekulunun suda şişmə əmsalı həm verilmiş temperaturda PEQ-nin molyar kütləsinin, həm də verilmiş molyar kütləli PEQ üçün temperaturun artması ilə az da olsa artır. Verilmiş temperaturda PEQ-nin molekulyar kütləsinin artması ilə β -nin artması, yəni ki, PEQ-nin hidratlaşması (hidrogen rabitəsi ilə) ilə əlaqədardır. Belə ki, molekulyar kütləsi nisbətən böyük olan PEQ daha çox hidratlaşır. Yəni molekulyar kütləsi böyük olan PEQ suya daha çox strukturlaşdırıcı təsir göstərir. Bu nəticə özlü axının aktivləşmə entropiyasına əsasən də alınır.



Şəkil 4. PEQ-nin θ -həllədicidə xarakteristik özlülüyünün temperaturdan asılılığı.



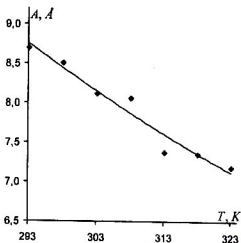
Şəkil 5. Suda PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin temperaturdan asılılığı.

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

Götürülmüş molekullu kütləli PEQ üçün temperaturun artması ilə β -nın artması yəqin ki, PEQ və su molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirin zəifləməsi ilə əlaqədardır. Belə ki, temperaturun artması ilə makromolekul yumağı daha çox açılır (şəkil 3-dən görüldüyü kimi α temperatur artdıqca artır) və su molekulları ondan asan keçə bilirlər.

K_θ -nın qiymətlərini bilərək PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafəsi $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ (5) ifadəsindən hesablanmışdır (şəkil 5). Şəkil 5-dən görüldüyü kimi, PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə verilmiş temperaturda PEQ-nin molyar kütləsinin artması ilə artır, verilmiş molyar kütləli PEQ üçün isə temperaturun artması ilə azalır.

Məhlulda polimer makromolekulunun konformasiyasının müəyyən bir formaya malik olmasında molekullu zəncirinin sərtliyinin və mütəhərrikliliyinin böyük rolu var. Makromolekul zəncirinin sərtliyini və mütəhərrikliliyini xarakterizə edən ən vacib parametrlər Kun seqmentinin uzunluğudur (A, \bar{A}). Əgər zəncir olduqca mütəhərrikdirsə, onda Kun seqmentinin uzunluğu bir halqanın kontur uzunluğuna bərabər olur, əgər zəncir olduqca sərtdirsə, onda zəncirin tam uzunluğu L -ə bərabər olur. PEQ-nin sulu məhlulu üçün (7) ifadəsi ilə hesablanmış Kun seqmentinin uzunluğunun temperaturdan asılılığı şəkil 6-da verilmişdir.



Şəkl. 6. Su-PEQ sisteminə Kun seqmentinin uzunluğunun temperaturdan asılılığı.

Şəkil 6-dan görüldüyü kimi, Kun seqmentinin uzunluğu temperaturun artması ilə 8,70 Å-dan 7,19 Å-ya kimi azalır. Qeyd edək ki, Kun seqmentinin uzunluğu polimerin molekulyar kütləsindən asılı deyildir. PEQ-nin sulu məhlulunda Kun seqmentinin uzunluğu <100 Å kiçik olduğundan, PEQ-ni mütəhərrik polimer hesab etmək olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Тагер А.А., Вишков С.А., Андреева В.М., Секачева Т.В. // Высокомолекулярные соединения. 1974. т.16.А, №1, с. 9.
2. Усков И.А., Цылляева А.М., Кледин В.И., Раевский В.С. // Высокомолекулярные соединения. 1976. т.18.А, №1, с. 243.
3. Тагер А.А. // Высокомолекулярные соединения. 1972. т.14.А, №12, с. 2690.
4. Bailey F.E., Callard R.W. // J. Appl Polym. Sci 1959, v. 1, pp.56, 373.
5. Boucher E.A., Hines P.M. // J. Polym. Sci. Phys. Ed. 1976, v. 14, p. 2241.
6. Сибилева М.А., Тарасова Э.А. // Жур. физ. химии. 2004, т.78, №7, с. 1240-1244.
7. Шуляк И.В., Грушова Е.И., Семеченко А.М. // Жур. физ. химии. 2011 т.85, №3, с. 485-488.
8. Шуляк И.В., Грушова Е.И. // Жур. физ. химии. 2013 т.87, №12, с. 2079-2084.
9. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Мусаева С.И. // Жур. физ. химии, 2013, т. 87, № 12, с. 2151-2153.
10. Вафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. // Под ред. В.В. Коршака. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, 328 с.
11. Stokmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. 1963. Part C. No1. p.137.
12. Шуляк И.В., Грушова Е.И. // XI Международная конференция "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Тез. докл: Иваново, 2011, с.200.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИИ И РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Э.А.МАСИМОВ, Б.Г.ПАШАЕВ, Г.Ш.ГАСАНОВ

РЕЗЮМЕ

В работе исследована кинематическая вязкость водных растворов ПЭГ различных молекулярных масс (1000, 1500, 3000, 4000 и 6000) в интервале температур 293,15-323,15°K и концентрации 0–5 г/дл. На основании полученных данных по кинематической вязкости были вычислены: характеристическая вязкость, константа Хаггинса, параметр α в уравнении Марка-Куна-Хаувинга, характеристическая вязкость в θ -растворителе, коэффициент набухания макромолекулярного клубка в растворе, среднеквадратическое расстояние макромолекулярной цепи ПЭГ, длина сегмента Куна. Было выяснено, что макромолекулярный клубок частично проницаем для окружающей жидкости (воды) и что с увеличением температуры клубок несколько раскрывается. Далее показано, что размеры молекул ПЭГ зависят от молекулярной массы ПЭГ и температуры, с увеличением молекулярной массы увеличивается, а с увеличением температуры уменьшается, что характерно для гибкоцепных полимеров.

Ключевые слова: водные растворы, полиэтиленгликоль, характеристическая вязкость, среднеквадратичные расстояния, набухания, сегмента Куна

DETERMINATION OF CONFORMATION AND SIZES OF MACROMOLECULES OF POLYETHYLENE GLYCOL IN WATER SOLUTIONS

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

SUMMARY

The kinematic viscosity of aqueous solutions of PEG with different molecular weights (1000, 1500, 3000, 4000 and 6000) was studied in the intervals between 293,15 – 323,15 K temperature and 0-5 g / dl concentration. Based on the kinematic viscosity data obtained, the following properties of aqueous solutions of PEG were calculated: intrinsic viscosity, Huggins constant, α parameter in the Mark-Kuhn-Hauwing equation, intrinsic viscosity in the θ solvent, swelling coefficient of the macromolecular coil in solution, root-mean-square distance of PEG macromolecular chain, Kuhn segment length. Depending on the values and temperature of α parameter, it was found that the macromolecular coil is partially permeable to the surrounding liquid (water) and that as the temperature increases, the coil somewhat opens. It is further shown that the size of PEG molecules depends on the molecular weight of PEG and temperature. That is, the size of the molecule increases with an increase in its molecular weight and decreases with an increase in temperature. Comparison of the values of length of Kuhn segment indicates that, PEG could belong to flexible-chain polymers.

Key words: water solutions, polyethylene glycol, intrinsic viscosity, swelling, Kuhn segment.

Redaksiyaya daxil oldu: 05.10.2018-ci il
Çapa imzalandı: 10.12.2018-ci il