

UOT 541.8, 539.199

**SU-PEQ-KI SİSTEMLƏRİNİN ÖZLÜ AXININ
AKTİVLƏŞMƏ PARAMETRLƏRİ VƏ
MƏHLULDA PEQ-in PARSİAL MOLYAR HƏCMİ****B.G.PAŞAYEV****Bakı Dövlət Universiteti
p.g.bakhtiyar@gmail.com**

İşdə su-PEQ-KI sistemlərinin 293.15-323.15 K temperatur və PEQ-in 0-0,001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüüyü və sıxlığı ölçülmüşdür. PEQ-in 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 molekulyar kütləli fraksiyalarına baxılmışdır və KI-in konsentrasiyası 0.01 molyar hissə götürülmüşdür. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək tədqiq olunan sistemlərin baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında özlü axınınun aktivləşmə parametrləri və məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmələri hesablanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, həm konsentrasiyanın artması ilə, həm də molekulyar kütlənin artması ilə məhlul daha strukturlaşmış hala keçir.

PACS: 61.20.Ne, 66.20.+d, 82.60.Lf, 61.25.Hq.**Açar sözlər:** sulu məhlul, PEQ, KI, özlü axının aktivləşmə parametrləri, parsial molyar həcm

Polietilenqlikol (PEQ) bir çox sənaye sahələrində (farmakologiyada, kasmetologiyada, biotexnologiyada, qida sənayesində və s.) geniş istifadə olunduğundan, ən çox öyrənilən polimerlərdəndir [1-6]. PEQ-in geniş istifadə imkanlarının olmasına bir səbəb də onun çoxlu molekulyar kütləli fraksiyalarının olmasıdır. PEQ orqanizmin immun sisteminə mənfi təsir göstərmir, toksik xüsusiyyətlərə malik deyil və bədəndən sürətlə təmizlənir [3]. PEQ-in böyük molekulyar kütləli fraksiyaları istiliyə davamlıdır və atmosfer nəminə yaxşı müqavimət göstərir. PEQ-in bütün molekulyar kütləli fraksiyaları suda yaxşı həll olur. Hesab edilir ki, buna səbəb PEQ makromolekulunda olan (OH) qruplarının, $-O-$ və $-H$ atomlarının su molekulu ilə hidrogen rabitəsi yarada bilməsidir. PEQ makromolekulunda olan CH_2 qrupları isə hidrofob effekti yaradırlar [1, 5]. PEQ-in əksər funksiyaları əsasən su mühitində baş verir. Bu səbəbdən su-PEQ sistemlərində struktur xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi və üçüncü komponentin daxil edilməsi ilə məhlulda yaranan struktur dəyişikliklərinin öyrənilməsi həm elmi, həm də praktiki cəhətdən böyük əhəmiyyətə malikdir.

İşdə su-PEQ-KI sistemlərinin 293.15-323.15 K temperatur və PEQ-in 0-

0.001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında struktur xüsusiyyətləri viskozimetriya və piknometriya metodları ilə tədqiq olunmuşdur. Baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında sulu məhlulların dinamik özlülüyü və sıxlığı ölçülmüşdür. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək tədqiq olunan sistemlərin özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) və məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından asılılıqları təhlil olunmuşdur.

Təcrübi və nəzəri hissə

Tədqiqat obyektı və metodları. Tədqiqat obyektı olaraq su-PEQ-*KI* sistemləri götürülmüşdür. PEQ-in 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 molekulyar kütləli fraksiyalarına baxılmışdır və *KI*-in konsentrasiyası 0.01 molyar hissə götürülmüşdür. İstifadə olunmuş PEQ-lər və *KI* kimyəvi safdırlar. Məhlulların hazırlanmasında bidistillə edilmiş sudan istifadə olunmuşdur. İşdə özlülük kapilyar viskozimetrlə, sıxlıq isə piknometrlə ölçülmüşdür.

Mayələrin özlü axınının Eyrinq nəzəriyyəsinə [5, 7, 8] görə özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisi ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$)

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

ifadəsilə təyin olunur. Eyrinq nəzəriyyəsinə [5, 7] görə $\eta_0 = N_A h \rho / M$ olur. Burada R -universal qaz sabiti, N_A -Avoqadro ədədi, h -Plank sabitidir. M -məhlulun molyar kütləsi olub, $M = \sum_{i=1}^N x_i M_i$ ifadəsilə təyin olunur [5]. x_i və M_i

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

Özlü axının aktivləşmə entalpiyasını ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$)

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = R \frac{\partial \ln(\eta / \eta_0)}{\partial (1/T)} \quad (2)$$

ifadəsilə təyin edə bilərik [5]. (1) ifadəsindən $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ və (2) ifadəsindən $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ təyin edildikdən sonra

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = \Delta H_{\eta}^{\ddagger} - T \Delta S_{\eta}^{\ddagger} \quad (3)$$

ifadəsinə [5] əsasən özlü axının aktivləşmə entropiyasını ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) təyin edə bilərik.

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

$$\tilde{V} = V_m + (1-x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (4)$$

düsturu ilə təyin olunur [5, 9, 10]. Burada V_m -məhlulun molyar həcmi olub,

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N x_i M_i \text{ düsturu ilə hesablanır.}$$

Alınmış nəticələrin müzakirəsi

Müxtəlif molyar kütləli PEQ-lər üçün su-PEQ-*KI* sistemlərinin 293,15 K temperaturda özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin (ΔG_η^\ddagger) və özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının (ΔH_η^\ddagger) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılıqları cədvəl 1 və cədvəl 2-də, özlü axınının aktivləşmə entropiyasının (ΔS_η^\ddagger) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı isə şəkil 1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1, cədvəl 2 və şəkil 1-dən görünür ki, ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger və ΔS_η^\ddagger parametrləri verilmiş temperaturda konsentrasiyanın artması ilə artır, verilmiş temperatur və konsentrasiyada isə molyar kütlənin artması ilə artır.

Cədvəl 1

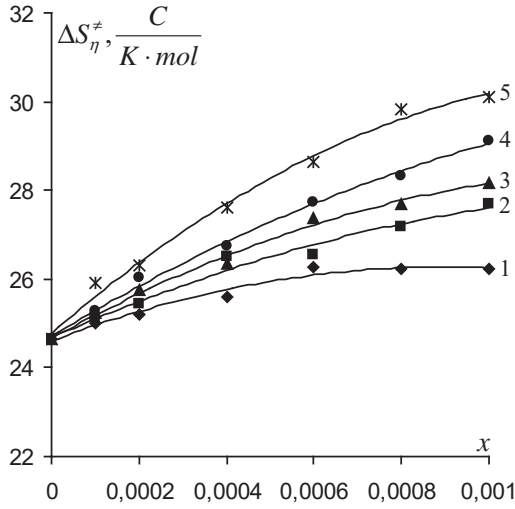
Su-PEQ-*KI* sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_\eta^\ddagger, C/mol$)
PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı ($x_{KI} = 0.01, T = 293.15K$)

x	$M_{PEQ} = 1000$	$M_{PEQ} = 1500$	$M_{PEQ} = 3000$	$M_{PEQ} = 4000$	$M_{PEQ} = 6000$
0	9180	9180	9180	9180	9180
0.0001	9258	9352	9455	9611	10459
0.0002	9343	9550	9768	10079	11618
0.0004	9506	9939	10563	11124	12994
0.0006	9583	10437	10946	11502	14527
0.0008	9864	10623	11291	12410	16150
0.001	9975	11096	12015	13047	16899

Cədvəl 2

Su-PEQ-*KI* sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_\eta^\ddagger, C/mol$)
PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı ($x_{KI} = 0.01, T = 293.15K$)

x	$M_{PEQ} = 1000$	$M_{PEQ} = 1500$	$M_{PEQ} = 3000$	$M_{PEQ} = 4000$	$M_{PEQ} = 6000$
0	16400	16400	16400	16400	16400
0.0001	16586	16712	16849	17026	18050
0.0002	16734	17010	17314	17707	19326
0.0004	17015	17709	18286	18969	21089
0.0006	17288	18216	18974	19632	22926
0.0008	17549	18590	19414	20715	24896
0.001	17663	19212	20272	21585	25721



Şək. 1. Su-PEQ-KI sistemlərində özlü axının aktivləşmə entropiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($x_{KI} = 0.01$, $T = 293.15K$).

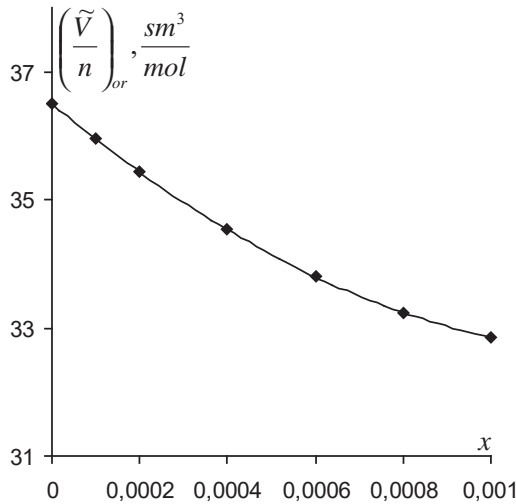
1-PEQ (1000), 2-PEQ (1500), 3-PEQ (3000), 4-PEQ (4000), 5-PEQ (6000)

Qeyd edək ki, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ 1 mol sayda molekulun bağlı haldan aktiv hala keçməsinə sərf olunan enerjidir, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ məhlulda yaranan dəyişmələri enerji baxımından, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ isə struktur baxımından xarakterizə edir. Belə ki, konsentrasiyanın artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin artması molekulun potensial çəpəri keçməsinə daha çox enerji sərf olunmasını, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ -in artması sistemin daha möhkəm struktura malik olmasını, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ -in artması isə sistemin daha strukturlaşmış hala keçməsinə göstərir [5, 11-13]. Özlü axının aktivləşmə parametrlərinin konsentrasiyadan asılılıqlarına (cədvəl 1, cədvəl 2 və şəkil 1) əsasən deyə bilərik ki, məhlulda PEQ-in konsentrasiyası artdıqca məhlul daha möhkəm struktura malik olur və daha da strukturlaşmış hala keçir.

Sulu məhlullarda struktur xüsusiyyətləri məhlulun komponentlərinin parsial molyar həcmələri ilə də xarakterizə olunur. Məlumdur ki, i -ci komponentin parsial molyar həcmi verilmiş tərkibli sistemə həmin komponentdən 1 mol əlavə etdikdə həcmnin dəyişməsinə bərabərdir [5, 9, 10]. Müxtəlif molyar kütləli PEQ-lər üçün su-PEQ-KI sistemlərində 293.15 K temperaturda PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V}) PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı cədvəl 3-də göstərilmişdir.

**Su-PEQ-KI sistemlərində PEQ-in parsial molyar həcmnin (\tilde{V} , sm^3/mol)
PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı ($x_{KI} = 0.01$, $T = 293.15K$).**

x	$M_{PEQ} = 1000$	$M_{PEQ} = 1500$	$M_{PEQ} = 3000$	$M_{PEQ} = 4000$	$M_{PEQ} = 6000$
0	804	1247	2558	3444	4799
0.0001	795	1224	2514	3376	4752
0.0002	787	1203	2474	3312	4711
0.0004	772	1164	2407	3198	4642
0.0006	760	1131	2357	3102	4592
0.0008	750	1104	2325	3023	4562
0.001	743	1082	2311	2962	4551



Şəkil 2. Su-PEQ-KBr sistemlərində PEQ-in bir monomerə düşən parsial molyar həcmnin orta qiymətinin PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($x_{KI} = 0.01$, $T = 293.15K$).

Cədvəl 3-dən görünür ki, hər iki sistem üçün 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 monomerə düşən parsial molyar həcmi $\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or}$ PEQ-in molyar kütləsindən, demək olar ki, asılı deyil. Şəkil 2-də tədqiq olunan müxtəlif molyar kütləli PEQ-lərin 293.15 K temperaturda bir monomerə düşən parsial molyar həcmnin orta qiymətinin konsentrasiyasından asılılığı göstərilmişdir. Bu asılılıqları

$$\left(\frac{\tilde{V}}{n}\right)_{or} = 2145252,6x^2 - 5795,6x + 36,5$$

ifadəsilə təsvir edə bilərik. Güman etmək olar ki, böyük ölçülü assosiatların fəzadakı həcm payı, bölündükdə onun ayrı-ayrı hissələrinin fəzadakı həcm payları cəmindən kiçik olur və əksinə. İki strukturlu su modelinə [14, 15] görə su hidrogen rabitəsilə birləşmiş müxtəlif ölçülü klasterlərdən və klasterlər arası sərbəst su molekullarından ibarətdir. Parsial molyar həcmə 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 həcmə azalmasına səbəb olur. Bu isə PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə məhlulun daha da strukturlaşmasını göstərir.

Göründüyü kimi, həm özlü axının aktivləşmə entropiyasının, həm də məhlulda PEQ-in parsial molyar həcmə konsentrasiyada asılılığı göstərir 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. 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 konsentrasiyasının, həm də molekulyar kütləsinin artması ilə məhlulda belə aqreqatların sayı artır və ölçüləri böyüyür, nəticədə məhlul daha da strukturlaşmış hala keçir. Sözsüz ki, su-PEQ-KI sistemində K^+ və I^- ionları hidratlaşmaya məruz qaldıqlarından yaranan struktur, su-PEQ sisteminin strukturundan fərqli olacaq.

ƏDƏBİYYAT

1. Kashmola T.O., Estabraq S.K. Structure Rheology of Polyethylene Oxide Solution. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 2014, Vol.15 №1, p. 23-32.
2. Bailey F.F., Koleske J.V. Poly(Ethylene Oxide). Academic press: New York, 1976. 173 p.
3. Sung J.H., Lee D.C., Park H.J. Conformational characteristics of poly (ethylene oxide) (PEO) in methanol. *Polymer*, 2007, Vol. 48, p.4205-4212.
4. Polik W.F., Burchard W. Static light scattering from aqueous Poly (ethylene oxide) solutions in the temperature range 20–90°C. *Macromolecules*, 1983, Vol. 16, p. 978–982.
5. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş., Paşayev B.G. Mayələrin özlülüyü. Bakı: Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya, 2016, 285 s.
6. Duval M. Monitoring of cluster formation and elimination in PEO solutions. *Macromolecules*, 2000, Vol. 33, p.7862–7867.
7. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 600 с.
8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975, с.221-235.
9. Atkins P., De Paula J. *Physical chemistry*. Oxford University Press. 2006. 1067 p.
10. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983, 265 с.
11. 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, том 87, №6, с. 969–972.
12. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гасанов Н.Г. Изучение структуры воды в водных растворах KBr методами вискозиметрии и ИК-спектроскопии. *Журнал физической химии*, 2015, том 89, №7, с. 1133-1137

13. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш. Структура водных растворов сахарозы по данным вискозиметрии и ИК-спектроскопии. Журнал физической химии, 2017, том 91, №4, с. 644-647
14. Nemethy G. The structure of water and the thermodynamic properties of aqueous solutions. Istituto superiore di sanita-V.le Regina Elena, 299-Roma. Volume VI fascicolo speciale 1, 1970. p.492-592.
15. Məsimov E.Ə., Nəşənov H.Ş.. Bioloji sistemlərin termodinamikası. Bakı: Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya, 2007, 418 s.

ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЕ В СИСТЕМАХ ВОДА-ПЭГ-КИ И ПАРЦИАЛЬНЫЙ МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ В РАСТВОРЕ ПЭГ

Б.Г.ПАШАЕВ

РЕЗЮМЕ

В работе измерены динамическая вязкость и плотность систем вода-ПЭГ-КИ в интервале температур 293,15-323,15 К и 0-0,001 мольной доли ПЭГ. Рассмотрены фракции ПЭГ с молярной массой 1000, 1500, 3000, 4000, 6000 и концентрация КИ в системах вода-ПЭГ-КИ составляла 0,01 мольной доли. С использованием результатов эксперимента были вычислены активационные параметры вязкого течения и парциальные молярные объемы ПЭГ, а также исследованы зависимости этих параметров от концентрации ПЭГ в данном интервале температур и концентрации исследуемых систем. Установлено, что при увеличении концентрации как для фракции ПЭГ при данной температуре, так и при увеличении концентрации молекулярной массы для концентрированных и различных фракционных ПЭГ, раствор становится более структурированным.

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

ACTIVATION PARAMETERS OF VISCOUS FLOW OF SYSTEMS WATER-PEG-KI AND PARTIAL MOLAR VOLUMES OF POLYETHYLENE GLYCOL IN SOLUTIONS

B.G.PASHAYEV

SUMMARY

The dynamic viscosity and density of water-PEG-KI systems was measured at the range of temperature 293,15-323,15 K and a concentration of molar fraction of polyethylene glycol to 0-0.001. PEG molecules with a molecular weight of 1000, 1500, 3000, 4000, 6000 were investigated and the concentration of KI was taken 0,01 molar fraction. Using experimental results, the temperature and concentration at the range of investigated systems the activation parameters of the viscous flow and partial molar volumes of PEG in solutions were calculated. It was determined that when concentration and molecular weight increase, the solution becomes more structured.

Key words: aqueous solutions, PEG, KI, activation parameters of viscous flow, partial molar volume.

Redaksiyaya daxil oldu: 18.07.2019-cu il
Çapa imzalandı: 28.12.2019-cu il