

PACS: 61.20.Ne, 66.20.+d, 82.60.Lf, 61.25.Hq.

SU-PEQ-KBr SİSTEMLƏRİNDƏ PEQ MAKROMOLEKULUNUN KONFORMASIYASININ VƏ ÖLÇÜLƏRİNİN TƏYİNİ

E.Ə.MƏSİMOV, B.G.PAŞAYEV, M.R.RƏCƏBOV, L.P.ƏLİYEV

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

İşdə su-PEQ-KBr sistemlərinin 293,15 K temperaturda və KBr-in 0-0,05 molyar hissə, PEQ-nin isə 0-5 q/dl konsentrasiya intervalında kinematik özlülüyü tədqiq edilmişdir, PEQ-nin molekul kütlələri 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 olan fraksiyaları götürülmüşdür. Kinematik özlülüynin təcrübi qiymətlərinə əsasən KBr-in baxılan konsentrasiyası intervalında tədqiq olunan məhlulların xarakteristik özlülüynü, Haggins sabiti, Mark-Kun-Xauvinq düsturuna daxil olan α parametri, polietilenqlikol makromolekulunun şişmə əmsalı, θ -həllədicidə xarakteristik özlülüynü, məhlulda və θ -həllədicidə PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə, məhlulda və θ -həllədicidə Kun seqmentinin uzunluğu hesablanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, PEQ makromolekulu su-KBr mühitində ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi yumaq formasındadır və KBr-in konsentrasiyasının artması ilə bu yumağın həcmi kiçilir, mütəhərrikiyi isə artır.

Açar sözlər: KBr, polietilenqlikol, xarakteristik özlülük, Haggins sabiti, polimer zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə, şişmə əmsalı, Kun seqmenti

Polietilenqlikol (PEQ) mühüm praktik əhəmiyyətli (təbabətdə, kosmetologiyada, biotexnologiyada, qida sənayesində və s.) polimer olduğuna görə uzun illərdir tədqiqatçıların tədqiqat obyektidir [1-11]. PEQ-nin qonşu homoloqları olan polimetilenoksid və polipropilenoksid poliefirlərdən fərqli olaraq PEQ polimerləşmə dərəcəsinin (n) geniş intervalında otaq temperaturunda suda yaxşı həll olur [4]. PEQ molekulunda ($HO - [-CH_2 - CH_2 - O -]_n - H$) həm hidrofob (CH_2), həm də hidrofily (OH) qrupları var [5]. PEQ-nin (OH) qrupu, $-O-$ və $-H$ atomları su molekulu ilə hidrogen rabitəsi yarada bilirlər, CH_2 qrupları isə hidrofob effekti yaradırlar. Su və PEQ molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlər nəticəsində PEQ-nin sulu məhlulunda geləbənzər aqreqatlar və ya klasterlər əmələ gəlir. Elmi ədəbiyyatın [5] təhlili göstərir ki, həm həyəcanlanmamış (θ -həllədicidə), həm də həyəcanlanmış (ixtiyari həllədicidə) PEQ makromolekullarının konformasiyasının müəyyən edilməsinə və ölçülərinin qiymətləndirilməsinə, həmçinin bu konformasiyaya və ölçülərə müxtəlif duzların, əsasların və s. təsirinin öyrənilməsinə zərurət var.

İşdə məqsədimiz su-PEQ-KBr sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasını müəyyənləşdirmək və ölçülərini qiymətləndirmək, həmçinin makromolekulun konformasiyasına və ölçülərinə KBr-in təsirini araşdırmaq olmuşdur. Bu məqsədlə, tədqiq olunan məhlulların xarakteristik özlülüyü $[\eta]$, Haggins sabiti $[K_H]$, Mark-Kun-Xauvinq düsturuna daxil olan α parametri, polietilenqlikol makromolekulunun şişmə əmsalı $[\beta]$, θ -həllədicidə xarakteristik özlülüyü $[\eta_\theta]$, məhlulda $[\langle h \rangle]$ və θ -həllədicidə $[\langle h_\theta \rangle]$ PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə, məhlulda $[A]$ və θ -həllədicidə $[A_\theta]$ Kun seqmentinin uzunluğu hesablanmışdır.

Nəzəri hissə

Məhlulda makromolekulların xüsusiyyətləri adətən duru polimer məhlulları halında öyrənilir. Müasir təsəvvürlərə görə duru polimer məhlullarında xətti ölçülü mütəhərrik makromolekul yumaq formasına keçir. Axın zamanı makromolekulun irəliləmə və fırlanma hərəkəti nəticəsində onunla həllədicinin molekulları arasında sürtünmə yaranır ki, bu da özlülüyün artmasına səbəb olur. Axın zamanı ayrı-ayrı makromolekulların fırlanması hesabına xarakteristik özlülük yaranır. Məhlulun xarakteristik özlülüyü həllədicin mühitində polimer molekullarının fırlanması nəticəsində baş verən enerji itkisini xarakterizə edir [5, 14]. Xarakteristik özlülük polimer məhlullarının fiziki kimyasında əsas kəmiyyətlərdən biridir. Məhlulun xarakteristik özlülüyünü müəyyən etməklə məhlulda makromolekulun konformasiyasını və ölçülərini müəyyənləşdirən bir sıra kəmiyyətləri təyin etmək olur.

Xarakteristik özlülüyü təyin etmək üçün əvvəlcə gətirilmiş özlülük (η_g) hesablanır [5, 14]:

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

Burada v_m və v_h uyğun olaraq məhlulun və həllədicinin kinematik özlülükləri, c isə məhlulda polimerin konsentrasiyasıdır. Duru polimer məhlullarında gətirilmiş özlülüyün 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 [5, 13-16]. (2) tənliyinə əsasən $\eta_g \sim c$ asılılığından qrafik olaraq xarakteristik özlülük və Haggins sabiti təyin edilir.

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

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

Mark-Kun-Xauvinq düsturu ilə təsvir olunur [13-16]. 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 həyəcanlanmamış polimer makromolekulunun ölçüsünü təyin etmək üçün θ -həlledicidə xarakteristik özlülüyn 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 həyəcanlanmamış halda olur. Təbiidir ki, belə həlledicini praktiki olaraq almaq üçün lazım olan şəraiti (təzyiq, temperatur və s.) seçmək olduqca çətindir. Nəzəriyyələr isə θ -həlledicidə qurulur [15, 16]. Belə nəzəriyyələrdən biri də Flori nəzəriyyəsidir [15]. Flori nəzəriyyəsinə görə θ -həlledicidə xarakteristik özlülük ($[\eta]_\theta$) aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

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

Burada K_θ - θ -sabiti, M -polimerin molekul kütləsidir. (5) ifadəsindən görüldüyü kimi, $[\eta]_\theta$ -ni təyin etmək üçün K_θ -ni tapmaq lazımdır. Qeyd etdik ki, θ -həlledici olmadığından $[\eta]_\theta$ -ni təcrübi qiymətlər əsasında təyin etmək mümkün deyil. Lakin yaxşı həlledicidə xarakteristik özlülüynü təcrübi qiymətlər əsasında təyin etməklə K_θ -ni tapmaq olar. Yaxşı həlledicidə özlülük ölçülərinə görə tapılan xarakteristik özlülük $[\eta]$ ilə K_θ arasında əlaqə yaradan çoxlu sayda ifadələr var [15, 16]. Məsələn, Stokmayer-Fiksman düsturunda $[\eta]$ ilə K_θ arasında əlaqə aşağıdakı kimidir [17]:

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

Burada B -uzağa təsir parametridir və litrlə ölçülür. $[\eta]$ xarakteristik özlülük təyin olunduqdan sonra (6) ifadəsinə əsasən $\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = f(\sqrt{M})$ asılılığı qurulur.

Alınan düz xəttin $\sqrt{M} \rightarrow 0$ ekstrapolyasiyasından K_θ -nin qiyməti tapılır. K_θ -nin qiymətini bilərək (5) düsturuna əsasən $[\eta]_\theta$ hesablanır.

Polimer yumağının ölçüləri adətən makromolekulun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə ilə xarakterizə olunur. İxtiyari həlledicidə

($\langle h \rangle$) və θ -həllədicidə ($\langle h_\theta \rangle$) makromolekulun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafəni Flori-Foks tənliyindən tapa bilərik [5, 16]:

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h \rangle^3}{M}, \quad [\eta]_\theta = \Phi \frac{\langle h_\theta \rangle^3}{M} \quad (7)$$

Burada Φ -Flori əmsalıdır. Flori təcrübi olaraq müəyyən etmişdir ki, $\Phi = 2,1 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ qiymətinə malik olur [18]. Polimer yumağının ölçülərini hidrodinamik radius (R_h -həllədicisi molekulunun nüfuz edə bilmədiyi radius) və orta kvadratik ətalət radiusu (R_g) ilə də xarakterizə etmək olar. İxtiyari həllədicidə (R_h, R_g) və θ -həllədicidə ($R_{h\theta}, R_{g\theta}$) hidrodinamik radiusu və orta kvadratik ətalət radiusu uyğun olaraq aşağıdakı ifadələrlə hesablamaq olar [18]:

$$R_h = \left(\frac{3M[\eta]}{10\pi N_A} \right)^{1/3}, \quad R_{h\theta} = \left(\frac{3M[\eta]_\theta}{10\pi N_A} \right)^{1/3}, \quad R_g = \frac{\langle h \rangle}{\sqrt{6}}, \quad R_{g\theta} = \frac{\langle h_\theta \rangle}{\sqrt{6}} \quad (8)$$

Məhlulda makromolekulun konformasiyası şişmə əmsalı (β) və Kun seqmentinin uzunluğu (A) kimi parametrlərlə də xarakterizə olunur. Polimer makromolekulu yaxşı həllədicidə β dəfə şişir. Şişmə əmsalı

$$\beta = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \right)^{1/3} = \frac{\langle h \rangle}{\langle h_\theta \rangle} \quad (9)$$

ifadəsilə təyin olunur [15]. Makromolekulun mütəhərrikliliyi Kun seqmentinin uzunluğu ilə müəyyən olunur. İxtiyari həllədicidə (A) və θ -həllədicidə (A_θ) Kun seqmentinin uzunluğu uyğun olaraq

$$A = \frac{\langle h \rangle^2}{L} = \frac{\langle h \rangle^2}{nl_0}, \quad A_\theta = \frac{\langle h_\theta \rangle^2}{L} = \frac{\langle h_\theta \rangle^2}{nl_0} \quad (10)$$

ifadələrilə təyin olunur [15, 16]. Burada L -makromolekul zəncirinin tam uzunluğu, n -makromolekulda olan təkrarlanan halqaların sayı və ya polimerləşmə dərəcəsi, l_0 -təkrarlanan halqanın kontur uzunluğudur. [9] işində PEQ makromolekulunda təkrarlanan $-CH_2 - CH_2 - O -$ halqasının kontur uzunluğunun $l_0 = 2,36 \text{ \AA}$ olduğu göstərilmişdir.

Təcrübi hissə

İşdə su-PEQ-KBr sistemlərinin 293,15 K temperaturda kinematik özlülüyü tədqiq edilmişdir, KBr-in 0-0,05 molyar hissə, polietilenqlikolun isə 0-5 q/dl konsentrasiya intervalına baxılmışdır və polietilenqlikolun molekul kütlələri 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 olan fraksiyaları götürülmüşdür. İstifadə olunmuş KBr və PEQ-lər kimyəvi safdırlar. Məhlullar qravimetrik üsulla hazırlanmışdır. Məhlulların hazırlanmasında bidistillə edilmiş sudan istifadə olunmuşdur. Nümunələrin hazırlanması zamanı analitik tərəzidən istifadə

olunmuşdur və ölçmələr 0,0001 q dəqiqliklə çəkilmişdir. İşdə özlülük kapilyar viskozimetrlə ölçülmüşdür. Təcrübə normal atmosfer təzyiqində aparılmışdır. Viskozimetrdə mayenin axma müddəti $\pm 0,01$ san dəqiqliklə təyin edilmişdir. Bütün ölçmələr üç dəfə aparılmışdır və eksperimentin nəticəsi olaraq onların orta qiymətləri götürülmüşdür. Etalon maye olaraq su seçilmişdir və suyun özlülüynün qiymətləri [13] işindən götürülmüşdür. Məhlulların özlülüynü 293,15 K temperaturda ölçülmüşdür və temperaturu sabit saxlamaq üçün viskozimetr termostatda yerləşdirilmişdir. Temperatur $\pm 0,05$ K dəqiqliklə ölçülmüşdür. Təcrübənin maksimal nisbi xətası 0,7 % olmuşdur.

Alınmış nəticələrin müzakirəsi

Kinematik özlülüynü təcrübə qiymətlərinə əsasən (1) ifadəsi ilə baxılan molekulların kütləli PEQ-lər üçün tədqiq olunan konsentrasiya intervalında və 293,15 K temperaturda sulu məhlulların gətirilmiş özlülükləri təyin edilmişdir. Qeyd edək ki, tədqiq olunan bütün sulu məhlulların kinematik özlülükləri KBr-in baxılan konsentrasiyası (x) intervalında x -in artması ilə azalır. Gətirilmiş özlülüklərin qiymətlərinə əsasən (2) ifadəsi ilə KBr-in baxılan konsentrasiyalarına və müxtəlif molekulların kütləli PEQ-lərə uyğun sulu məhlullarının 293,15 K temperaturda xarakteristik özlülüynü ($[\eta]$) və Haggins sabiti (K_H) hesablanmışdır (cədvəl 1).

Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, xarakteristik özlülüynü qiyməti PEQ-nin molekulların kütləsinin artması ilə artır, KBr-in konsentrasiyasının artması ilə azalır. Məhlulun xarakteristik özlülüynü həlledici mühitdə polimer molekullarının fırlanması nəticəsində yaranan əlavə özlülükdür [10-12]. (7) və (8) ifadələrindən görünür ki, xarakteristik özlülük makromolekulun ölçülülə düz mütənasibdir ($[\eta] \sim R_h^3$, $[\eta] \sim R_g^3$). Molekulların kütləsinin artması ilə həm PEQ makromolekulunun ölçüsünün böyüməsi, həm də su molekulları ilə daha çox qarşılıqlı təsirdə olması (hidrogen rabitəsi ilə) nəticəsində onun mühitdə fırlanması çətinləşir və bu səbəbdən xarakteristik özlülük artır. Güman edirik ki, götürülmüş molekulların kütləli PEQ üçün xarakteristik özlülüynü KBr-in konsentrasiyasından asılı olaraq azalması konsentrasiyanın artması ilə PEQ makromolekulunun həcmi kiçilməsi nəticəsində olur. Belə ki, KBr-in konsentrasiyasının artması ilə həm məhlulun özlülüynü azalır, həm də PEQ makromolekulunun həcmi kiçilir, nəticədə makromolekulun mühitdə fırlanması asanlaşır. Xarakteristik özlülüynü KBr-in konsentrasiyasından asılılığı onu göstərir ki, konsentrasiyanın artması ilə PEQ makromolekulunun konformasiyası və ölçüləri dəyişir.

Su-PEQ-KBr sistemlərində müxtəlif molekullu kütləli PEQ-lər üçün xarakteristik özlülüyün ($[\eta]$, dl/g) və Haggins sabitinin (K_H) KBr-in konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293,15 K$)

x	PEQ-1000	PEQ-1500	PEQ-3000	PEQ-4000	PEQ-6000
$[\eta], dl/g$					
0	0,0341	0,0471	0,0675	0,0837	0,1343
0,01	0,0328	0,0452	0,0675	0,0840	0,1296
0,02	0,0308	0,0435	0,0635	0,0822	0,1233
0,03	0,0289	0,0432	0,0649	0,0777	0,1188
0,04	0,0295	0,0402	0,0606	0,0753	0,1222
0,05	0,0263	0,0395	0,0612	0,0745	0,1116
K_H					
0	5,269	3,627	1,998	1,433	1,117
0,01	6,286	3,889	1,907	1,535	1,236
0,02	6,327	4,881	2,666	1,975	1,547
0,03	7,948	5,110	2,681	2,037	1,998
0,04	7,799	6,403	3,312	2,521	1,985
0,05	10,171	7,078	3,444	3,133	2,485

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi, tədqiq olunan məhlullarda Haggins sabitinin qiyməti PEQ-nin molyar kütləsinin artması ilə azalır, KBr-in konsentrasiyasının artması ilə artır. Haggins sabiti sistemdəki zərrəciklərin qarşılıqlı təsirinin intensivliyini xarakterizə edir [12]. Yəni verilmiş polimer üçün həlledici nə qədər pis olarsa Haggins sabitinin qiyməti də bir o qədər böyük olur. Verilmiş temperaturda molekullu kütləsinin artması ilə Haggins sabitinin qiymətinin azalması onu göstərir ki, su-KBr sistemi, nisbətən böyük molekullu kütləli PEQ üçün daha yaxşı həlledicidir. Yəni molekullu 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, molekullu kütlənin artması ilə PEQ makromolekulunun ətrafında toplanan su molekullarının sayı da artır ki, bu da Haggins sabitinin qiymətinin azalmasına səbəb olur. Götürülmüş molekullu kütləli PEQ üçün KBr-in konsentrasiyasının artması ilə Haggins sabitinin qiymətinin artması onu göstərir ki, konsentrasiyanın artması ilə PEQ-nin suda həllolması pisləşir. Bu yəqin ki, məhlulda K^+ və Br^- ionlarının hidratlaşması hesabına olur. Belə ki, su-PEQ sistemlərində yalnız PEQ makromolekulları hidratlaşdırsa, su-PEQ-KBr sistemlərində həm PEQ makromolekulları, həm də K^+ və Br^- ionları da hidratlaşır. Bu da məhlulda K^+ və Br^- ionlarının sayının artması ilə PEQ-nin suda həllolmasının pisləşməsinə səbəb olur.

Su-PEQ-KBr sistemlərində Mark-Kun-Xauvinq düsturundakı α parametrinin KBr-in konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293,15 K$).

x	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
α	0,715	0,729	0,737	0,742	0,750	0,767

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 ($0 \leq \alpha \leq 2$). Makromolekulun kip yığılıb kürə şəklində olduğu və ətrafdakı mayenin bu yumağa nüfuz edə bilmədiyi hal üçün $\alpha = 0$ olur. θ -həllədicidə yumaq formalı həyəcanlanmamış makromolekul üçün $\alpha = 0,5$ olur. Sərt çubuqvari makromolekullar üçün $\alpha = 2$ olur [12-14]. Mark-Kun-Xauvinq düsturuna daxil olan α parametrinin KBr-in konsentrasiyasından asılılığı cədvəl 2-də göstərilmişdir. Tədqiqatlarımız göstərir ki, α parametri 293,15 K temperaturda və KBr-in baxdığımız konsentrasiyalarında (0,71-0,77) intervalında qiymətlər alır. Onda yuxarıdakı mülahizələrə əsaslanaraq deyə bilərik ki, PEQ makromolekulu su-KBr mühitində ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi yumaq formasındadır. Yəni PEQ makromolekulu su-KBr mühitində yaxşı həllədicidə mütəhərrik zəncirli şişmiş yumaq formasına malik olur [13-15]. Cədvəl 2-dən görünür ki, α parametri KBr-in konsentrasiyasının artması ilə qismən artır. Bu isə onu göstərir ki, məhlulda KBr-in konsentrasiyasının artması ilə, az da olsa bu molekulyar yumaq açılır.

Su-PEQ-KBr sistemlərinin xarakteristik özlülüyünün ($[\eta]$) qiymətlərinə əsasən (cədvəl 1) (6) ifadəsinə əsasən θ -konstant K_θ təyin edilmiş və K_θ -nın məlum qiymətlərinə əsasən (5) ifadəsi ilə PEQ-nin tədqiq olunmuş sistemə uyğun seçilmiş θ -həllədicidə xarakteristik özlülüyü ($[\eta]_\theta$) hesablanmışdır (cədvəl 3). Cədvəl 3-dən görünür ki, PEQ-nin θ -həllədicidə xarakteristik özlülüyünün qiyməti su-PEQ-KBr sistemində olduğu kimi PEQ-nin molyar kütləsinin artması ilə artır, KBr-in konsentrasiyasının artması ilə azalır. PEQ-nin θ -həllədicidə xarakteristik özlülüyünün PEQ-nin molyar kütləsindən ($[\eta]_\theta \sim M$) asılı olaraq dəyişməsinə həllədicisi su-KBr olduqda xarakteristik özlülüyün molyar kütlədən ($[\eta] \sim M$) asılılığına analogi izah etmək olar. Məlumdur ki, θ -həllədicidə polimer molekulları ilə həllədicisi molekulları qarşılıqlı təsirdə olurlar, yəni θ -həllədicidə polimer makromolekulları həyəcanlanmamış olur və bu hal üçün $\alpha = 0,5$ sabit qalır [5, 14]. Odur ki, θ -həllədicidə verilmiş molekul kütləli PEQ üçün KBr-in konsentrasiyasından asılı olaraq molekulyar yumağın yığılması və ya açılması baş vermir. Güman edirik ki, götürülmüş molekul kütləli PEQ üçün KBr-in konsentrasiyasının artması ilə $[\eta]_\theta$ -nin

azalması molekulyar yumağın həcmnin ($[\eta]_{\theta} \sim R_{\theta_1}^3$, $[\eta]_{\theta} \sim R_{\theta_2}^3$) və θ -həllədici mühitin özlülüyünün qismən azalması nəticəsində olur.

Cədvəl 3

Su-PEQ-KBr sistemlərinə uyğun seçilmiş θ -həllədiciyə müxtəlif molekulyar kütləli PEQ-lər üçün xarakteristik özlülüyün ($[\eta]_0$, dI/q) və PEQ makromolekulunun şişmə əmsalının (β) KBr-in konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293,15\text{ K}$).

x	PEQ-1000	PEQ-1500	PEQ-3000	PEQ-4000	PEQ-6000
$[\eta]_0, dl/g$					
0	0,0212	0,0259	0,0367	0,0423	0,0519
0,01	0,0200	0,0245	0,0347	0,0400	0,0490
0,02	0,0187	0,0229	0,0323	0,0373	0,0457
0,03	0,0184	0,0225	0,0319	0,0368	0,0451
0,04	0,0161	0,0197	0,0278	0,0321	0,0393
0,05	0,0156	0,0191	0,0271	0,0312	0,0383
β					
0	1,172	1,220	1,226	1,255	1,373
0,01	1,179	1,226	1,248	1,280	1,383
0,02	1,182	1,239	1,252	1,301	1,392
0,03	1,163	1,242	1,268	1,283	1,381
0,04	1,225	1,270	1,296	1,329	1,459
0,05	1,190	1,273	1,313	1,336	1,429

İdeal olmayan həllədiciyə polimer yumağının ölçüsü onun həllədiciyə şişməsi nəticəsində θ -həllədiciyə olduğundan β dəfə böyük olur. Su-PEQ-KBr sisteminin və bu sistemə uyğun seçilmiş θ -həllədiciyə xarakteristik özlülüyünün qiymətlərinə görə (9) ifadəsinə əsasən makromolekul yumağının β şişmə əmsalı hesablanmışdır (cədvəl 3). Cədvəl 3-dən görünür ki, PEQ makromolekulunun su-KBr sistemində şişmə əmsalı həm PEQ-nin molyar kütləsinin, həm də məhlulda KBr-in konsentrasiyasının artması ilə artır. PEQ-nin molekulyar kütləsinin artması ilə β -nin artması yəqin ki, PEQ-nin hidratlaşması (hidrogen rabitəsi ilə) ilə əlaqədardır. Belə ki, molekulyar kütləsi nisbətən böyük olan PEQ daha çox hidratlaşır. Məhlulda KBr-in konsentrasiyasının artması ilə β -nin artması yəqin ki, məhlulda K^+ və Br^- ionlarının hidratlaşması, həmçinin mühitin özlülüyünün azalması ilə əlaqədardır.

Məhlulda su-PEQ-KBr sistemində həyəcənlanmış ($\langle h \rangle$) və θ -həllədiciyə həyəcənlanmamış ($\langle h_{\theta} \rangle$) PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə (7) ifadələri ilə hesablanmışdır (cədvəl 4). Cədvəl 4-dən görüldüyü kimi, həm həyəcənlanmış, həm də həyəcənlanmamış PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə PEQ-nin molyar kütləsinin artması ilə artır, məhlulda KBr-in konsentrasiyasının artması ilə azalır.

Su-PEQ-KBr sistemlərində və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllediciləridə PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin ($\langle h \rangle$ və $\langle h_\theta \rangle$, Å) KBr-in konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293,15 K$)

x	PEQ-1000	PEQ-1500	PEQ-3000	PEQ-4000	PEQ-6000
$\langle h \rangle$, Å					
0	25,33	32,28	45,86	54,21	72,67
0,01	25,00	31,84	45,85	54,28	71,81
0,02	24,48	31,44	44,94	53,90	70,63
0,03	23,96	31,36	45,26	52,90	69,76
0,04	24,13	30,63	44,23	52,35	70,42
0,05	23,22	30,44	44,39	52,16	68,32
$\langle h_\theta \rangle$, Å					
0	21,60	26,46	37,42	43,20	52,91
0,01	21,20	25,97	36,73	42,41	51,94
0,02	20,71	25,37	35,88	41,43	50,74
0,03	20,61	25,25	35,70	41,23	50,49
0,04	19,70	24,13	34,12	39,40	48,26
0,05	19,52	23,91	33,81	39,04	47,82

Məhlulda polimer makromolekulunun konformasiyasının müəyyən bir formaya malik olmasında molekul zəncirinin sərtliyinin və mütəhərrikiyinin böyük rolu var. Makromolekul zəncirinin sərtliyini və mütəhərrikiyini xarakterizə edən ən vacib parametrlər Kun seqmentinin uzunluğudur (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. Su-PEQ-KBr sistemləri üçün məhlulda həyəcanlanmış (A) və θ -həlledicidə həyəcanlanmamış (A_θ) PEQ makromolekulu üçün (10) ifadələri ilə hesablanmış Kun seqmentinin uzunluğunun KBr-in konsentrasiyasından asılılığı cədvəl 5-də verilmişdir.

Su-PEQ-KBr sistemlərində və bu sistemlərə uyğun seçilmiş θ -həllediciləridə Kun seqmentinin uzunluğunun (A və A_θ , Å) KBr-in konsentrasiyasından (x) asılılığı ($T=293,15 K$)

x	PEQ-1000	PEQ-1500	PEQ-3000	PEQ-4000	PEQ-6000	A_θ , Å
	A , Å					
0	11,96	12,95	13,07	13,70	16,41	8,70
0,01	11,65	12,60	13,07	13,73	16,02	8,38
0,02	11,17	12,28	12,55	13,54	15,50	8,00
0,03	10,71	12,22	12,73	13,04	15,12	7,92
0,04	10,85	11,66	12,16	12,77	15,41	7,24
0,05	10,05	11,52	12,24	12,68	14,50	7,11

Cədvəl 5-dən göründüyü kimi, su-PEQ-KBr sistemlərində həyəcanlanmış PEQ makromolekulunun Kun seqmentinin uzunluğu PEQ-nin molekul kütləsinin artması ilə artır, məhlulda KBr-in konsentrasiyasının artması ilə azalır. θ -həllədicidə həyəcanlanmamış PEQ makromolekulunun Kun seqmentinin uzunluğu isə PEQ-nin molekul kütləsindən asılı deyil və KBr-in konsentrasiyasının artması ilə azalır (cədvəl 5). Su-PEQ-KBr sistemləri üçün baxdığımız bütün hallarda Kun seqmentinin uzunluğunun 100 Å-dən kiçik olduğu üçün, PEQ-i mütəhərrik polimer hesab etmək olar.

Beləliklə, alınmış nəticələr onu deməyə imkan verir ki, su-KBr sistemində PEQ-nin həlləlməsi, PEQ-nin molekul kütləsinin artması ilə yaxşılaşır, KBr-in konsentrasiyasının artması ilə isə pisləşir; PEQ makromolekulu su-KBr mühitində ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi yumaq formasındadır; KBr-in konsentrasiyasının artması ilə həm su-KBr sistemində, həm də θ -həllədicidə yumağın ölçüləri kiçilir, mütəhərrikliyi isə artır.

ƏDƏBİYYAT

1. Parmoona G., Mohammadi Nafchib A., Pirdashtic M. Phys. Chem. Res., 2019, Vol. 7, №4, p. 859-884.
2. Tang Z., Fang K., Song Y., Sun F. J. Polymers 2019, 11, p.739.
3. Ji Chen, Scott K. Spear, Jonathan G. Huddleston, Robin D. Rogers. J. Green Chem., 2005, 7, 64–82
4. Sung J.H., Lee D.C., Park H.J. Polymer, 2007, Vol. 48, p.4205-4212.
5. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гаджиева Ш.Н. Жур. физ. химии, 2019, том 93, № 6, с. 845-849.
6. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества, синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2005. 240 с.
7. Сибилева М.А., Тарасова Э.А. Жур. физ. химии. 2004, т.78, №7, с. 1240-1244.
8. Polik W.F, Burchard W. Macromolecules, 1983, Vol. 16, p. 978-982.
9. Duval M. Macromolecules, 2000, Vol. 33, p.7862-7867.
10. Шуляк И.В., Грушова Е.И. Жур. физ. химии. 2013 т.87, №12, с. 2079-2084.
11. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Мусаева С.И. Жур. физ. химии, 2013, том 87, № 12, с. 2151-2153.
12. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш. Жур. физ. химии, 2019, том 93, № 5, с. 779-781.
13. Məsimov E.Ə., Nəşənov H.Ş., Paşayev B.G. Mayələrin özlülüyü. Bakı, "Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya", 2016. 285 с.
14. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
15. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Под ред. В.В. Коршака. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328с.
16. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
17. Stokmayer W.H., Fixman M. J. Polym. Sci. 1963. Part C. №1. p.137.
18. Манжай В.Н., Сарычева Г.А., Березина Е.М. Высокомолекулярные соединения, серия В, 2003, том 45, № 2, с. 363-368.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИИ И РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ПЭГ В СИСТЕМАХ ВОДА-ПЭГ-KBr

Э.А.МАСИМОВ, Б.Г.ПАШАЕВ, М.Р.РАДЖАБОВ, Л.П.АЛИЕВ

РЕЗЮМЕ

В работе исследована кинематическая вязкость систем вода-ПЭГ-KBr в интервале температур 293,15 К, 0-0,05 мольной доли KBr и концентрации ПЭГ в интервале 0-5 г/дл. Рассмотрены фракции ПЭГ различных молекулярных масс (1000, 1500, 3000, 4000 и 6000). На основании экспериментальных данных по кинематической вязкости при данной концентрации KBr вычислены: характеристическая вязкость исследуемых растворов, константа Хаггинса, параметр α в уравнение Марка-Кун-Хаувинга, коэффициент набухания макромолекул ПЭГ, характеристическая вязкость в θ -растворителе, средне-квадратичное расстояние макромолекулярной цепи ПЭГ в растворе и в θ -растворителе, длина сегмента Куна в растворе и в θ -растворителе. Установлено, что макромолекулярный клубок ПЭГ проницаем для окружающей жидкости (вода-KBr), и с увеличением концентрации KBr объем клубка уменьшается, а гибкость увеличивается.

Ключевые слова: KBr, полиэтиленгликоль, характеристическая вязкость, константа Хаггинса, среднеквадратичное расстояние, коэффициент набухания, сегмент Куна.

DETERMINATION OF CONFORMATION AND DIMENSIONS OF PEG MACROMOLECULE IN THE SYSTEMS WATER-PEG-KBr

E.A.MASIMOV, B.G.PASHAYEV, M.R.RAJABOV, L.P.ALIYEV

SUMMARY

Here, the kinematic viscosity of water-PEG-KBr systems at temperature 293.15 K and 0-0.05 molar part of KBr, and at a concentration range of 0-5 g/dl of PEG was investigated, PEG molecules with a molecular weight of 1000, 1500, 3000, 4000 and 6000 were taken. Based on the experimental estimates of the kinematic viscosity, at the studied range of concentration interval intrinsic viscosity of studied solution, Haggins constant, the α parameter included in the Mark-Kuhn-Houwink formula, swelling coefficient of PEG macromolecule, intrinsic viscosity of the θ -solvent, root-mean-square distance between the ends of the PEG chain θ -solvent and in the solution, the length of the Kuhn segment of θ -solvent and in the solution was calculated. PEG in macromolecules was found to be in a water-KBr medium in the form of a coil that can penetrate the surrounding fluid and as the concentration of KBr increases, the volume of this coil decreases and their urgency increases.

Key words: KBr, polyethylene glycol, intrinsic viscosity, root-mean-square distance between the end of polymer chain, swelling coefficient, Kuhn segment.