

**FİZİKA****MÜXTƏLİF FRAKSIYALI POLİETİLENQLİKOLLARIN SUDA MƏHLULLARININ VİSKOZİMETRİYA, DENSİTOMETRİYA VƏ İQ-SPEKTROSKOPIYA METODLARI İLƏ TƏDQIQI****E.Ə.MƏSİMOV, B.G.PAŞAYEV***Bakı Dövlət Universiteti**p.g.bakhtiyar@gmail.com*

*İşdə müxtəlif fraksiyalı (1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 q/mol) PEQ-lərin suda məhlullarının 293.15 - 323.15 K temperatur və 0 - 0,001 molyar hissə konsentrasiya intervalında dinamik özlülüyü və sıxlığı ölçülmüşdür, İQ oblastda udma spekrləri çəkilmişdir və su molekullarının OH valent rəqslərinin tezliyi müəyyən edilmişdir. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək tədqiq olunan məhlulların baxılan temperaturlarda və konsentrasiyalarda özlü axınının aktivləşmə parametrləri, məhlulda PEQ-nin parsial molyar həcmələri, PEQ makromolekulunun hidratlaşma ədədi, su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi və uzunluğu hesablanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, PEQ, həm molekul kütləsinin, həm də konsentrasiyasının artması ilə suya strukturlaşdırıcı təsir göstərir.*

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

**Açar sözlər:** sulu məhlul, PEQ, özlü axının aktivləşmə parametrləri, parsial molyar həcm, hidratlaşma ədədi, hidrogen rabitəsinin enerjisi.

Polietilenqlikol (PEQ) bir çox sənaye sahələrində (yeyinti sənayesində, farmakologiyada, kosmetologiyada, biotexnologiyada və s.) geniş istifadə olunan sintetik, xətti polimerdir [1, 2]. PEQ-nin orta molekul kütləsinin 200 (atom kütlə vahidlərində) ilə on minlər arasında dəyişən müxtəlif fraksiyaları mövcuddur. Otaq temperaturunda, molekul kütləsi 600-dən kiçik olan PEQ-lər rəngsiz özlü maye halında olur, molekul kütləsi 800-dən böyük olan PEQ-lər isə ağ rəngli mum halında olur. PEQ-nin bütün molekul kütləli fraksiyaları suda yaxşı həll olur [1]. Maye halında olan PEQ-lər suda bütün nisbətdə həll olur, bərk halda olan, məsələn, molekul kütləsi 2000 olan PEQ 20<sup>0</sup>C temperaturda suda təxminən 60% həll olur. Kiçik molekul kütləli PEQ-lər uçucu deyil və həm özləri, həm də sulu məhlulları yaxşı həlledici kimi istifadə edilə bilər. PEQ-nin müxtəlif fraksiyaları zülalların çökdürülməsində, nuklein turşularının və polinukleotidlərin konformasiya dəyişmələrində, ikifazlı su-polimer sistemlərinin yaranmasında və s. istifadə olunurlar [3, 4, 5]. PEQ bağlayıcı,

qatılaşıdırıcı, stabilləşdirici kimi xüsusiyyətlərə malikdir. Odur ki, məmulatın matrisi kimi, hidrofob molekullarla kovalent əlaqə yaratmaqla qeyri - ion səthi aktiv maddələrin alınmasında, bəzi yeyinti məhsullarının hazırlanmasında, asılqan hissəciklərinin koagulyasiyası üçün, inyeksiya zamanı hidrodinamik müqavimətin azaldılması məqsədilə, aqroximikatlarda suda həll oluna bilən örtüklə örtülməsi üçün, boya və latekslərdə bağlayıcı və qatılaşıdırıcı kimi də sənayenin bir çox sahələrində istifadə olunurlar [1, 6].

PEQ-nin sulu məhlullarının struktur və termodinamik xarakteristikaları uzun illərdə intensiv tədqiq olunur [6-15]. Bu PEQ-nin geniş praktiki tətbiq sahələrinin olması ilə əlaqədardır. Həmçinin PEQ-nin sulu məhlullarının fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi suda həllolan polimerlərin fundamental nəzəriyyələrinin verilməsi üçün çox böyük əhəmiyyətə malikdir. PEQ-yə olan maraq eyni zamanda onun biologiya, molekulyar biologiya və biokimyada geniş istifadə olunması ilə bağlıdır. Bir sıra hallarda PEQ canlı orqanizmlərdə gedən proseslərə təsir göstərir və bu təsirin molekulyar mexanizminin öyrənilməsi PEQ-nin fiziki-kimyəvi xassələrinin daha da geniş öyrənilməsinə təkan verir. Son illərdə aparılmış elmi-tədqiqat işlərində müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərin kimya, biotexnologiya, tibb sənayesində və s. tətbiqləri haqqında geniş məlumatlar verilmişdir [1, 14, 15]. Qeyd edək ki, PEQ-nin əksər funksional fəaliyyəti su mühiti ilə bağlıdır. Odur ki, PEQ-nin sulu məhlullarında yaranan struktur xüsusiyyətlərinin müxtəlif metodlarla müqayisəli öyrənilməsi olduqca zəruridir. PEQ-nin geniş tətbiq sahəsinin olmasına baxmayaraq onun müxtəlif molekul kütləli fraksiyalarının sulu məhlullarının özlü axını, həcmi və spektroskopik xassələri az araşdırılmışdır.

PEQ-nin suyun strukturuna təsirini araşdırmaq üçün müxtəlif fraksiyalı PEQ-lərin sulu məhlulları viskozimetriya, densitometriya və İQ-spektroskopiya metodları ilə tədqiq olunmuşdur. İşdə PEQ-nin orta molekul kütlələri 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 olan fraksiyaları götürülmüşdür. Tədqiq olunan sulu məhlulların 293.15-323.15 K temperatur və 0-0.001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüyü və sıxlığı ölçülmüşdür, həmçinin molekul kütlələri 1000, 4000 və 6000 olan PEQ-lərin sulu məhlullarının müxtəlif konsentrasiyalarda İQ-spektrləri çəkilməmişdir. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək tədqiq olunan sistemlərin özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ( $\Delta G_n^\ddagger$ ), özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının ( $\Delta H_n^\ddagger$ ), özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ( $\Delta S_n^\ddagger$ ), məhlulda PEQ-nin parsial molyar həcmi ( $\tilde{V}$ ), məhlulda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin ( $E_H$ ) və uzunluğunun ( $R_H$ ) PEQ-nin konsentrasiyasından asılılıqları təhlil olunmuşdur. Həmçinin baxılan PEQ-lərin müxtəlif temperaturlarda məhlulda hidratlaşma ədədləri ( $N_h$ ) təyin edilmişdir.

## NƏZƏRİ HISSƏ

Müxtəlif alimlər tərəfindən verilmiş və yanaşma tərzinə görə bir-birindən fərqlənən, mayələrin bir neçə özlü axın nəzəriyyələri mövcuddur. Bu nəzəriyyələrdən özlü axını daha aydın və əsaslandırılmış şəkildə təsvir edən və elmi ədəbiyyatda daha çox istinad olunanı Frenkel və Eyriinq nəzəriyyələridir. Frenkelə görə, aktivləşmə enerjisi hissəciklərin yerdəyişməsi üçün lazım olan enerji olmayıb, bu hissəciklərin düşükləri dəşikləri - mikroblastları yaratmaq üçün sərf olunan xarici enerjidir. Molekulların yerdəyişməsi üçün kənardan enerji sərf olunmur, bu yerdəyişmələr daxili enerji hesabına (molekulların toqquşması və s.) baş verir. Mayenin sərbəst həcmi kiçik olduqda dəyişin yaranması üçün daha çox enerji tələb olunur [16, 17]. Eyriinqə görə, özlü mayələrdə axının baş verməsi üçün molekulların bir-birinə nəzərən nisbi hərəkəti zamanı onlar qonşu vəziyyətlər arasında mövcud olan enerji baryerini keçməlidirlər. Deməli, Eyriinqə görə, molekulların öz tarazlıq vəziyyətindən qonşu vəziyyətə sıçrayışla keçməsinə onun potensial enerji baryerini aşması prosesi kimi baxmaq olar [16].

Bu proseslərə əlaqədar Eyriinq yanaşmasına daha yaxın olan *bizim yanaşmamız* aşağıdakı kimidir: Hər hansı bir halda olan molekul əhatə olunduğu molekullarla qarşılıqlı təsirdə olur və tutaq ki, onun bu bağlı halda enerjisi (qarşılıqlı təsir enerjisi ilə kiçik rəqslərinin enerjilərinin cəmi)  $U_1$ -dir. Molekulun keçdiyi yeni halda isə enerjisi  $U_2$ -dir. Onda molekulun bir haldan digər hala keçməsi üçün  $U_2 - U_1 = \Delta U$  qədər enerji tələb olunur. Qeyd edək ki, mayeyə xarici qüvvə təsir etmədikdə molekul bu izafi (əlavə) enerjini digər molekullarla toqquşması zamanı əldə edir. Molekul bir haldan digər hala keçməsi üçün o iki mərhələni keçməlidir. Birinci mərhələdə molekulun əldə etdiyi əlavə enerjinin bir hissəsi molekulun ətrafdakı bağlı olduğu molekullardan ayrılaraq (qoparaq) azad olmasına sərf olunur ( $\Delta H_1$ ). Əgər molekulun aldığı enerji bu enerjидən böyük olarsa ( $\Delta H$ ), onun yerdə qalan hissəsi (sərbəst hissəsi) molekulun hərəkətinə (kinetik enerjiyə çevrilərək) sərf olunur  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta G$ . Sərbəst enerji ( $\Delta G$ ) molekulun hərəkəti zamanı görülən işə sərf olunur (hərəkət edən molekulun rastlaşdığı manelərə qarşı) və  $\Delta G=0$  olana qədər molekulun hərəkəti davam edir. Molekulun hərəkətinin dayanması onun rast gəldiyi dəyişə düşməsi deməkdir, yəni başqa əhatəyə düşməsi deməkdir. Qeyd edək ki, molekul digər hala keçdikdə əvvəl udduğu qədər ( $\Delta H$ ) enerji ayrılır və bu enerji mayenin orta kinetik enerjisinin – temperaturun artmasına sərf olunur. Bu zaman xariclə heç bir qarşılıqlı təsirdə olmadığı üçün enerjinin (temperaturun) saxlanması təmin olunur. Bu proses mayeyə heç bir xarici qüvvə təsir etmədikdə bütün istiqamətlərdə eyni hüquqla baş verir və nəticədə mayədə "məcburi diffuziya" və ya "istiqamətlənmiş diffuziya" baş vermir. Lakin mayeyə sürüşmə gərginliyi şəklində qüvvə təsir edərsə, bu qüvvə istiqamətində molekulların sıçrayışlarının sayı artır və axma prosesi yaranır. Xarici qüvvənin təsiri ilə digər molekulların əhatəsində bağlanmış molekul

əhatədən aralanmağa çalışır və verilmiş makrohala uyğun mikrohaların sayı, yəni mayenin entropiyası artır. Entropiyanın bu artımı sabit temperaturda mayenin daxili enerjisini  $TdS$  qədər artırır ( $dH = TdS + Vdp$ ,  $p = const$  olduqda  $dH = TdS$  olur). Bu artımın müəyyən qiymətində molekul əhatəsindən azad olur və artıq qalan sərbəst enerji ( $\Delta G$ ) molekulun hərəkət etməsi üçün görülən işə sərf olunur. Yuxarıdakı mülahizələrdən hesab etmək olar ki, molekulların xarici təsirlər nəticəsində aldığı əlavə  $\Delta H$  enerjisi məlum  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$  ifadəsinə [16, 38] uyğun olaraq mayelərin axma prosesini təmin edir. Digər tərəfdən maye ona təsir edən xarici qüvvənin - ağırlıq qüvvəsinin təsiri ilə axdıqda ona göstərilən müqavimət qüvvəsi özlüklə xarakterizə olunduğundan özlülüyün temperaturdan asılılığını ifadə edən Frenkel - Eyriinq düsturuna məhz sərbəst enerji daxil olur. Beləliklə, 1 mol molekul aktiv hala keçdikdə - əlavə enerji özlü axının aktivləşmə entalpiyası ( $\Delta H_{\eta}^{\#}$ ), ətrafdan qopmasına sərf olunan enerji özlü axının aktivləşmə entropiyasının mütləq temperatura hasili ( $T\Delta S_{\eta}^{\#}$ ), hərəkətə sərf olunan enerji isə özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisidir ( $\Delta G_{\eta}^{\#}$ ).

Məhlullarda struktur dəyişmələrini və mövcud qarşılıqlı təsirləri öyrənmək üçün əlverişli üsullardan biri də məhlulların özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin ( $\Delta G_{\eta}^{\#}$ ,  $\Delta H_{\eta}^{\#}$ ,  $\Delta S_{\eta}^{\#}$ ) tədqiqidir [16, 18]. Mayelərin özlü axınının Frenkel və Eyriinq nəzəriyyələrinə [16] görə özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisi ( $\Delta G_{\eta}^{\#}$ )

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

ifadəsilə təyin olunur. Eyriinq nəzəriyyəsinə görə  $\eta_0 = N_A h \rho / M$  olur [16]. 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 [16].  $x_i$  və  $M_i$  uyğun olaraq  $i$ -ci komponentin molyar hissəsi və molyar kütləsidir.  $T$  mütləq temperaturunda mayenin dinamik özlülüyü ( $\eta$ ) və sıxlığı ( $\rho$ ) təcrübədə təyin olunur.

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

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

ifadəsilə təyin edə bilərik [16]. (1) ifadəsindən  $\Delta G_{\eta}^{\#}$  və (2) ifadəsindən  $\Delta H_{\eta}^{\#}$  təyin edildikdən sonra

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

ifadəsinə [16] əsasən özlü axının aktivləşmə entropiyasını ( $\Delta S_{\eta}^{\#}$ ) təyin edə bilərik.

Çoxkomponentli sistemlərdə həcmi xassələrin (sıxlıq, parsial molyar həcm, istidən genişlənmə əmsalı və s.) tədqiqi müxtəlif proseslərin təsviri üçün olduqca əhəmiyyətlidir [19, 22, 23]. Bu xassələr məhlulların molekulyar quruluşunu və makroskopik xüsusiyyətlərini müəyyənləşdirmək üçün müxtəlif modellərin verilməsində də mühim rol oynayır. Məhlulun əmələ gəlməsi zamanı molekullararası qarşılıqlı təsirlər dəyişir və hər komponentin molekullarının yerləşməsində özünə məxsus fərqlər yaranır. Təmiz suda molekullar arasında hidrogen rabitələri vasitəsilə yaranmış fəza toru olduğundan, sulu məhlulların fiziki-kimyəvi xassələri xüsusi dəyişir. Məhlulların həcmi xassələrinin, xüsusən də komponentlərin parsial molyar həcmələrinin öyrənilməsi məhlulda molekullar arasındakı molekulyar qarşılıqlı təsirlərin mahiyyətini aydınlaşdırmağa imkan verir. Məhlulların bu xassəsinin tədqiqi, həmçinin məhlullarda yaranan struktur xarakteristikalarının təsvirində də çox vacibdir [24, 25]. Məhlulda həllolan maddənin 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 [16]. Burada  $V_m$  - məhlulun molyar həcmi olub,

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N x_i M_i$$

düsturu ilə hesablanır.

Məhlullarda həlledici və həllolan maddə molekulları arasında yaranan qarşılıqlı təsirlər nəticəsində müxtəlif proseslər baş verir. Belə proseslərdən biri də solvatlaşma və ya hidratlaşma (həlledici su olduqda) prosesidir [20, 26, 27]. Hidratlaşma prosesində həllolan maddənin hissəcikləri (ionları, atomları, molekulları) ilə su molekulları dayanıqlı və ya dayanıqsız birləşmələr (hidratlar) əmələ gətirirlər. Bu prosesdə su molekulları dissosiasiyaya uğramır, yəni hidrogen ionu ( $H^+$ ) və hidroksil ionu ( $OH^-$ ) əmələ gəlmir. Hidratlaşma prosesi maddələrin suda həllolmasında, çoxkomponentli, çoxfazlı sistemlərdə maddələrin paylanması, kristal hidratların əmələ gəlməsində və s. vacib rol oynayır. Bəzi maddələrin hissəcikləri su molekullarını möhkəm, bəziləri isə zəif saxlayır. Hidratlaşma prosesi ümumi halda məhlulda baş verən bütün energetik və struktur dəyişmələrini xarakterizə edir [28, 29]. Odur ki, hidrat təbəqəsinin ölçüsünün, hidratlaşma ədədinin təyini olduqca mühümdür.

Polimerlərin suda məhlullarının struktur xarakteristikaları əsasən polimer makromolekulunun konformasiyası, ölçüləri, hidratlaşması və s. ilə təsvir olunur. Bütün bioloji proseslər suda getdiyindən, bioloji əhəmiyyətli polimerlərin makromolekullarının hidratlaşmasının öyrənilməsi maraqlı və vacib məsələlərdəndir [20, 30]. Müasir təsəvvürlərə görə duru polimer məhlullarında xətti ölçülü mütəhərrik makromolekul yumaq formasına keçir. Fərz edək ki, həcmi  $V_{su}$  olan suda  $m_2$  kütləli polimer həll olduqda alınan məhlulun həcmi  $V_m$  olmuşdur. Suda hər bir yumağın həcmi  $V_y$ , onun daxilində qalan suyun həcmi (hidrat su)  $V_h$  ilə işarə edək. Suda olan yumaqların sayının  $N$  olduğunu qəbul etsək yaza bilərik:

$$V_{su} + NV_y - V_m = NV_h \quad \Rightarrow \quad V_m - V_{su} = N(V_y - V_h) \quad (5)$$

(5) ifadəsinə daxil olan  $V_{su}$ ,  $V_m$ ,  $N$ ,  $V_y$ ,  $V_h$  kəmiyyətlərini

$$V_{su} = \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{v_1 M_1}{\rho_1}, \quad V_m = \frac{m}{\rho} = \frac{vM}{\rho}, \quad N = \frac{m_2}{M_2} N_A = v_2 N_A,$$

$$V_y = \frac{m_y}{\rho_1} = \frac{M_2}{N_A \rho_1}, \quad V_h = \frac{m_h}{\rho_1} = \frac{N_h m_{0su}}{\rho_1} = \frac{N_h M_1}{N_A \rho_1} \quad (6)$$

ifadələrilə əvəz edə bilərik. Burada  $m_1$  - suyun,  $m_2$  - polimerin,  $m$  - məhlulun kütləsidir;  $M_1$  - suyun,  $M_2$  - polimerin,  $M$  - məhlulun molyar kütləsidir;  $v_1$  - suyun,  $v_2$  - polimerin,  $v$  - məhlulun maddə miqdarıdır;  $\rho_1$  - suyun,  $\rho$  - məhlulun sıxlığıdır;  $m_h$  - hidrat suyun kütləsi,  $m_{0su}$  - su molekulunun kütləsi,  $N_h$  - yumağın daxilində qalan su molekullarının sayıdır (hidratlaşma ədədi);  $N_A$  - Avogadro ədədidir. Qeyd edək ki, yumaqlar həlledicidə üzdüyündən onların orta sıxlığını həlledicinin sıxlığına bərabər götürə bilərik. İndi hidratlaşma ədədini qiymətləndirmək üçün ifadəni müəyyənləşdirək. (6) ifadələrini (5)-də nəzərə

alsaq və alınan tənlikdə  $x_1 = \frac{v_1}{v}$ ,  $x_2 = \frac{v_2}{v}$ ,  $M = x_1 M_1 + x_2 M_2$  olmaqla sadələşmə aparsaq alarıq:

$$N_h = \left( \frac{x_1}{x_2} + \frac{M_2}{M_1} \right) \left( 1 - \frac{\rho_1}{\rho} \right) \quad (7)$$

Burada  $x_1$  - suyun,  $x_2$  - polimerin molyar hissəsidir. (7) ifadəsində  $x_1 = 1 - x$ ,  $x_2 = x$  olduğunu nəzərə alsaq alarıq:

$$N_h = \left( \frac{1-x}{x} + \frac{M_2}{M_1} \right) \left( 1 - \frac{\rho_1}{\rho} \right) \quad (8)$$

Üçkomponentli sistemlərdə, yəni su-polimer-A sistemində  $x$  - polimerin molyar hissəsi,  $M_1$  - həlledicinin (su-A) molyar kütləsi,  $M_2$  - polimerin molyar kütləsi,  $\rho_1$  - həlledicinin (su-A) sıxlığı,  $\rho$  - məhlulun sıxlığı olacaq. Burada A üçüncü komponent olub duz, qələvi, spirt və s. ola bilər. Hesablamalar göstərir ki, hidratlaşma ədədi polimerin konsentrasiyasından, demək olar ki, asılı olmur. Güman edirik ki, alınmış bu nəticə duru məhlullar halında qəbul ediləndir. Oudur ki, duru məhlullarda  $N_h$  - in konsentrasiyadan asılı olmadığını qəbul edə bilərik. Dissertasiya işindəki tədqiqatlarda hidratlaşma ədədi (8) ifadəsinə əsasən təyin olunmuşdur və verilmiş temperatura uyğun müxtəlif konsentrasiyalarda qiymətləri hesablanaraq orta qiymətləri götürülmüşdür.

Sulu məhlullarda struktur xüsusiyyətlərini öyrənən metodlardan biri də İQ-spektroskopiya metodudur [31-35]. Məhlulların İQ oblastda udma spektrlərinin tədqiqi hidrogen rabitələrini kəmiyyətcə xarakterizə etmək üçün olduqca böyük əhəmiyyətə malikdir. Qeyd edək ki, sulu məhlullarda OH qruplarının valent rəqslərinin tezliyinin əsas tezliklər oblastında tədqiqi, maye suda İQ-süaların güclü udulması üzündən çətinləşir. Buna görə də sulu məhlulların İQ-

spektrləri əsasən oberton oblastında ( $7300-5000 \text{ sm}^{-1}$ ) tədqiq edilir [33-35]. Maddənin İQ oblastda udma spektrində  $OH$  valent rabitəsinin rəqs tezliyinin sürüşməsi ilə hidrogen rabitəsinin enerjisi ( $E_H$ ) və uzunluğu ( $R_H$ ) arasındakı əlaqə İoqansen [31] tərəfindən aşağıdakı kimi təklif olunmuşdur:

$$-E_H = \frac{18\Delta\nu}{720 + \Delta\nu} \quad (9)$$

$$R_H = 2.44 \cdot (-E_H)^{-0.2} \quad (10)$$

Burada  $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$  olub,  $\nu$  - bağlı  $OH$  valent rabitəsinin rəqs tezliyi,  $\nu_0$  - isə sərbəst  $OH$  valent rabitəsinin rəqs tezliyidir. Ədəbiyyat mənbələrinə [19, 22] istinad edərək göstərmək olar ki, su üçün  $\nu_0 = 7062 \text{ sm}^{-1}$ . Qeyd edək ki, (9) və (10) ifadələri ilə təyin olunan hidrogen rabitəsinin enerjisi və uzunluğunun vahidi müvafiq olaraq  $\text{kkal/mol}$  və  $\text{Å}$ -ə uyğundur.

## TƏCRÜBİ HİSSƏ

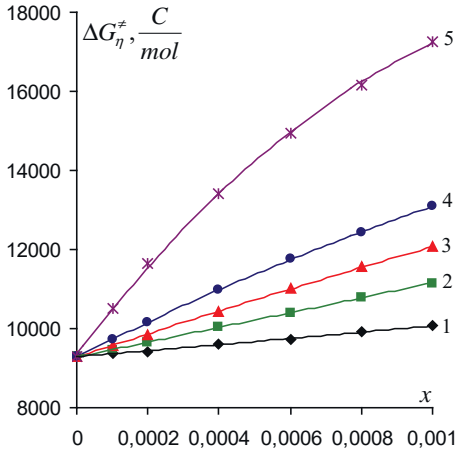
*Tədqiqat obyektləri və metodları.* Tədqiqat obyektləri olaraq müxtəlif fraksiyalı PEQ-lərin sulu məhlulları götürülmüşdür. PEQ-nin 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000  $q/mol$  orta molekulyar kütləli fraksiyalarına baxılmışdır. Tədqiqat zamanı istifadə edilmiş PEQ-lər kimyəvi safdır və İspaniyanın "Pan-reac" firmasının istehsalıdır. Ölçülər normal atmosfer təzyiqində aparılmışdır. Məhlullar qravimetrik üsulla hazırlanmışdır. Məhlulların hazırlanmasında bidistillə edilmiş sudan istifadə olunmuşdur. Nümunələrin hazırlanması zamanı "KERN 770" firmasının istehsal etdiyi analitik tərəzidən istifadə olunmuşdur və ölçmələr 0,0001  $q$  dəqiqliklə çəkilmişdir. İşdə özlülük 0,56  $mm$  diametrli ŞMV-2 kapilyar viskozimetrlə ölçülmüşdür. Viskozimetrdə mayenin axma müddəti  $\pm 0.01 \text{ san}$  dəqiqliklə təyin edilmişdir. Bütün ölçmələr üç dəfə aparılmışdır və eksperimentin nəticəsi olaraq onların orta qiymətləri götürülmüşdür. Mayələrin sıxlığı həcmi 15  $\text{sm}^3$  olan nazik uzun boğazlı (boğazı dərəcələnməmiş) şüşə piknometrlə həcmi dəyişməsinə əsasən təyin edilmişdir. Həm özlülüyn, həm də sıxlığın qiymətləri etalon mayeyə nisbətən müəyyən olunmuşdur. Etalon maye olaraq bidistillə olunmuş sudan istifadə olunmuşdur, suyun özlülüynünün və sıxlığının qiymətləri [16] işindən götürülmüşdür. Məhlulların özlülüynünü və sıxlığını müxtəlif temperaturalarda (293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15 və 323.15  $K$ ) təyin etmək üçün viskozimetr və piknometr termostatda yerləşdirilmişdir. Temperatur  $\pm 0.05 \text{ K}$  dəqiqliklə ölçülmüşdür. Təcrübənin maksimal nisbi xətası sıxlığın təyini zamanı 0,30 %, özlülüyn təyini zamanı isə 1,0 % olmuşdur.

Müxtəlif konsentrasiyalı sulu məhlulların İQ-spektrləri "Perkin Elmer 2000" (ABS) firmasının istehsal etdiyi "Spectrum One" spektrometrində çəkilmişdir. "Spectrum One" cihazı CDRH, BS EN 60825-1/IEC 60825-1 birinci dərəcəyə uyğun gəlir. "Spectrum One" spektrometrlə 7800-dən 370  $\text{sm}^{-1}$  udma zolaqlarında 0.5  $\text{sm}^{-1}$  dəqiqliklə ölçü aparmaq olur. Cihazı müvafiq proqramla

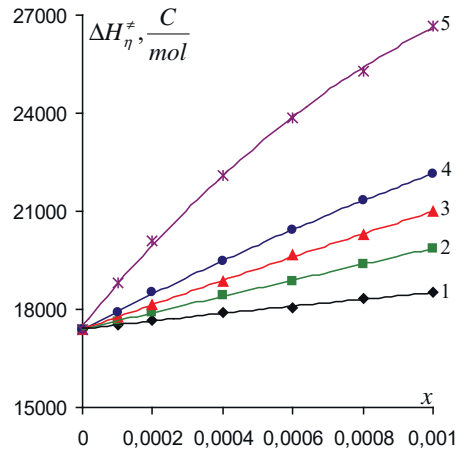
təchiz olunmuş kompüterlə birləşdirməklə idarə etmək olur. Bu proqram əsasında kompüterə "əmr" verməklə spektri müəyyən sayda çəkmək olur və kompüterin yaddaşında ən optimal variant saxlanılır. Qeyd edək ki, bu proqram üçün nəzərdə tutulmuş ən optimal say 16-dır. Buna görə də işdə kompüterə hər bir spektri 16 dəfə çəkmək əmri verilmişdir. Həmçinin bu proqram ilə çəkilmiş spektrin sahəsini, hündürlüyünü, o cümlədən maksimal udulmaya uyğun gələn tezliyin qiymətini təyin etmək olur. Spektrlər suda həll olmayan KRS küvetində çəkilmişdir və alınan nəticələri müqayisə etmək üçün qalınlığın eyni saxlanması təmin edilmişdir.

### ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN TƏHLİLİ

Hesablamalar göstərir ki,  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ ,  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ ,  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  və  $\tilde{V}$  parametrlərinin verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılılıqları eyni qanunauyğunluqla dəyişir. Odur ki, yalnız 293,15<sup>0</sup>K temperatura uyğun nəticələrlə kifayətlənəcəyik. Müxtəlif molekul kütləli PEQ-lərin sulu məhlullarının 293,15<sup>0</sup>K temperaturda özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin ( $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ ,  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ ,  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ ) PEQ-nin konsentrasiyasından ( $x$ ) asılılıqları 1-3 sayılı şəkillərdə göstərilmişdir.



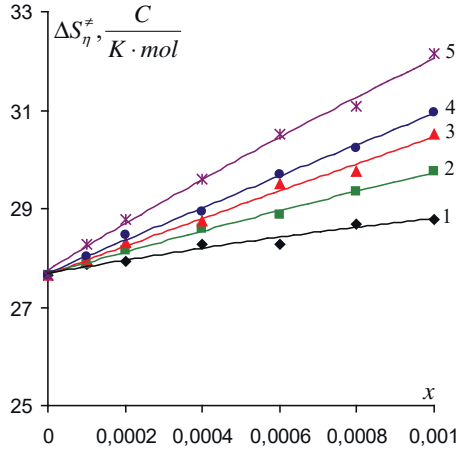
**Şək. 1.** Su-PEQ sistemində özlü axının aktivləşmə Gibbs enerjisinin konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).



**Şək. 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)



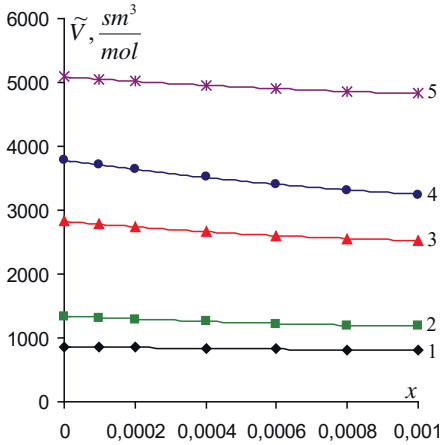


**Şək. 3.** Su-PEQ sistemində özlü axının aktivləşmə entropiyasının konsentrasiyadan asılılığı ( $T=293.15$  K).  
1-PEQ (1000), 2-PEQ (1500), 3-PEQ (3000), 4-PEQ (4000), 5-PEQ (6000)

Şəkil 1-3-dən görünür ki,  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ ,  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$  və  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  parametrləri verilmiş temperaturda PEQ-nin konsentrasiyasının artması ilə, verilmiş temperatur və konsentrasiyada isə PEQ-nin molekul kütləsinin artması ilə artır. Özlü axın prosesini xarakterizə edən aktivləşmə parametrlərindən  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$  - 1 mol maye molekullarının aktiv hala keçdikdən sonra hərəkəti zamanı gördükləri işdir,  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$  - məhlulda yaranan dəyişmələri enerji baxımından,  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  - isə struktur baxımından xarakterizə edir [16]. Belə ki, konsentrasiyanın artması ilə  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin artması aktiv hala keçmiş molekulların daha çox iş görməsini,  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ -in artması sistemin daha möhkəm struktura malik olmasını,  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ -in artması isə sistemin daha strukturlaşmış hala keçməsinə göstərir [16]. Özlü axının aktivləşmə parametrlərinin konsentrasiyadan asılılıqlarına əsasən deyə bilərik ki, məhlulda PEQ-nin həm molekul kütləsi, həm də konsentrasiyası artdıqca məhlul daha möhkəm struktura malik olur və daha da strukturlaşmış hala keçir. Qeyd edək ki, alçaqtezlikli dielektrik spektroskopiyaya metodu ilə də anoloji nəticəyə gəlinmişdir [36].

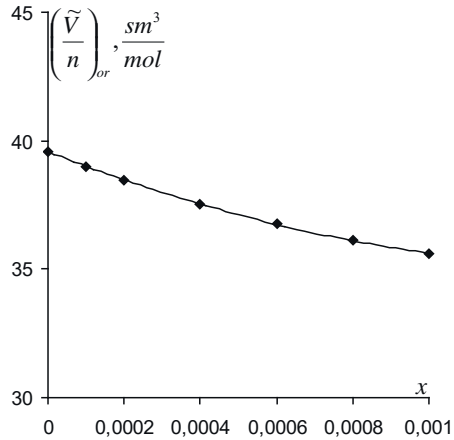
Su-PEQ sistemi molekullararası qarşılıqlı təsiri öyrənmək üçün ən sadə modellərdən hesab edilir. Ümumiyyətlə, binar məhlulların yaranması bir sıra proseslərlə müşayiət olunur. Bu proseslər həm su molekullarının öz aralarında, həm PEQ makromolekullarının öz aralarında, həm də PEQ makromolekulları ilə su molekulları arasında baş verən qarşılıqlı təsirlərlə əlaqədardır. Belə molekulyar qarşılıqlı təsirlər hidrogen və digər növ rabitələrin yaranması hesabına ilk növbədə məhlulun həcmi xassələrinə təsir edir. Məhlulun həcmi xassələri komponentlərin parsial molyar həcmliyi ilə də xarakterizə olunur.

Elmi ədəbiyyatda polimerlərin sulu məhlullarında polimerin parsial molyar həcmələrinin temperaturdan, polimerin molekulyar kütləsindən və konsentrasiyasından asılı olaraq dəyişməsinin tədqiqi ilə bağlı işlərə rast gəlinir [24, 37]. Parsial molyar həcm, həlledici ilə həll olan maddə molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirləri, sistemdə baş verən struktur dəyişmələrini müəyyənləşdirmək üçün mühim termodinamik parametrlərdən biridir. Əlavə olaraq qeyd edək ki, məhlulda komponentlərin parsial molyar həcmələrinin təhlili, digər tədqiqat metodlarının (İQ spektroskopiyası, ultrasentrifüqasiya, işığın səpilməsi, rentgenoqrafiya, neytronoqrafiya və s.) tətbiqi üçün də çox faydalıdır [37].



Şəkil 4. Su-PEQ sistemində PEQ-nin parsial molyar həcmi konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).

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



Şəkil 5. Su-PEQ sistemində PEQ-nin bir monomerə düşən parsial molyar həcmi konsentrasiyadan asılılığı (T=293.15 K).

Müxtəlif molekulyar kütləli PEQ-lərin sulu məhlullarında 293.15 K temperaturda PEQ-nin parsial molyar həcmi konsentrasiyadan ( $x$ ) asılılığı Şəkil 4-də göstərilmişdir. Şəkil 4-dən görünür ki, məhlulda PEQ-nin 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-nin bir monomerə düşən parsial molyar həcmi ( $\tilde{V}/n$ )<sub>or</sub> PEQ-nin molyar kütləsindən, demək olar ki, asılı deyil. Şəkil 5-də tədqiq olunan müxtəlif molyar kütləli PEQ-lərin 293.15 K temperaturda bir monomerə düşən parsial molyar həcmi orta qiymətinin 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

həcmi dəyişməsinə bərabərdir [38]. Deyə bilərik ki, böyük ölçülü assosiatların fəzadakı həcm payı, bölündükdə onun ayrı-ayrı hissələrinin fəzadakı həcm payları cəmindən kiçik olur və əksinə. Suyun struktur modellərinə (iki strukturlu modellər, boşluqları doldurulmuş modellər, klaster modellər) görə su, hidrogen rabitəsilə birləşmiş müxtəlif ölçülü klasterlərdən və klasterlər arası sərbəst su molekullarından ibarətdir [39]. Parsial molyar həcmi 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-nin parsial molyar həcmi azalmasına səbəb olur. Bu isə PEQ-nin konsentrasiyasının artması ilə məhlulun daha da strukturlaşmasını göstərir.

Həllolan maddə ilə həlledici arasındakı qarşılıqlı təsirləri xarakterizə etmək üçün hidratlaşma anlayışlarından istifadə olunur. Bəzi müəlliflərin fikrinə görə hidratlaşma prosesi müxtəlif maddələrin suyun strukturuna təsirinin ümumi fiziki mənzərəsini aydınlaşdırmağa imkan verir [39, 40]. Hidratlaşma prosesində bəzi polimer makromolekulları öz ətrafında su molekullarını nisbətən möhkəm, bəziləri isə nisbətən zəif saxlayırlar. Polimer məhlullarında hidratlaşma prosesi ümumi olaraq baş verən energetik və struktur dəyişmələrini xarakterizə edir [41]. Baxılan molekul kütləli PEQ-lərin tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya intervalında hidratlaşma ədədləri ( $N_h$ ) təyin edilmişdir. Hesablamalar göstərir ki, hidratlaşma ədədi PEQ-nin konsentrasiyasından demək olar ki, asılı olmur. Güman edirik ki, alınmış bu nəticə duru məhlullar halında qəbul ediləndir. Odur ki, duru məhlullarda  $N_h$ -in konsentrasiyadan asılı olmadığını qəbul edə bilərik. İşdə verilmiş temperaturlarda hidratlaşma ədədləri baxılan konsentrasiyalara uyğun orta qiymətləri götürülmüşdür. Su-PEQ sistemi üçün  $N_h$ -in qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir:

Cədvəl 1

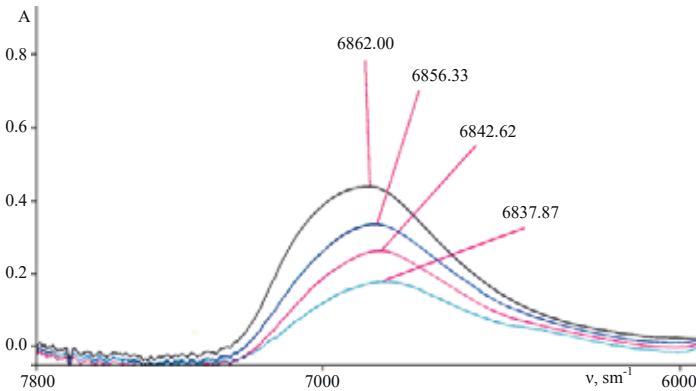
**Su-PEQ sistemlərində PEQ-nin hidratlaşma ədədinin temperaturdan asılılığı**

$T, K$	PEQ (1000)	PEQ (1500)	PEQ (3000)	PEQ (4000)	PEQ (6000)
293.15	8.6	11.6	14.9	20.7	56.7
298.15	8.3	11.2	14.4	20.1	56.3
303.15	7.9	10.8	14.1	19.6	56.0
308.15	7.4	10.3	13.6	19.2	55.8
313.15	7.0	9.8	13.2	18.7	55.4
318.15	6.7	9.5	12.6	18.2	54.9
323.15	6.2	9.2	12.4	18.0	54.8

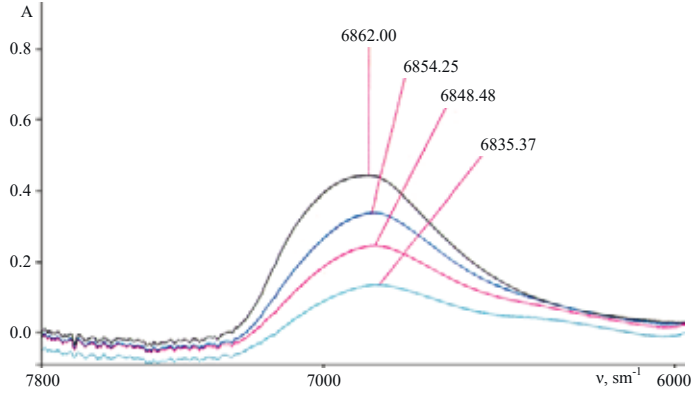
Cədvəl 1-dən göründüyü kimi, makromolekulun hidratlaşma ədədi PEQ-nin molekul kütləsinin ( $M$ ) artması ilə artır, temperaturun ( $T$ ) artması ilə isə azalır.  $N_h$  -in  $M$ -dən və  $T$ -dən asılılı olaraq dəyişməsini aşağıdakı kimi izah etmək olar. Molekul kütləsinin artması ilə PEQ makromolekulunun həcmi böyüyür və molekulyar yumağın daxilindəki boşluqlar artır, həmçinin PEQ monomerində olan və su molekulları ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirən oksigen

atomlarının sayı da artır və nəticədə  $N_h$  artır. Temperaturun artması ilə molekulların istilik hərəkətinin orta kinetik enerjisi artdığı üçün hidrogen rabitəsi su molekullarını hidratlaşmış makromolekulyar yumaqda saxlaya bilmir və nəticədə  $N_h$  azalır, sərbəst su molekullarının sayı isə artır. Qeyd edək ki, hidratlaşma prosesi zamanı su molekulları sadəcə polimer makromolekulları ilə birləşməzlər, həmçinin su molekullarının öz aralarında polimer makromolekulları ilə hidrogen rabitələri yaratması uğrunda rəqabət yaranır [42]. Bu proses polimer makromolekullarının hidratlaşma enerjisinin maksimum olması ilə xarakterizə olunur ki, bu da yaranan konformasiyanı yarana biləcək digər konformasiyalarla müqayisədə daha ehtimallı edir [43].

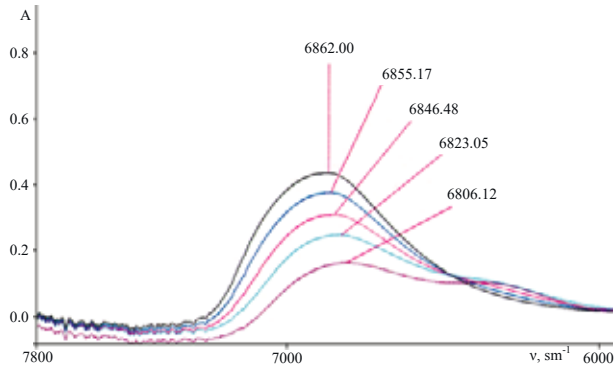
Məhlulların fiziki-kimyəvi xassələri onun strukturu və termodinamik halı ilə əlaqədardır. Bunlar isə öz növbəsində məhlulu təşkil edən hissəciklərin ölçüləri, formaları və aralarındakı çoxsaylı qarşılıqlı təsirlərlə müəyyən olunur. Polimerlərin sulu məhlullarının İQ oblastda tədqiqi polimer makromolekulları ilə su molekulları arasında, həmçinin su molekullarının öz aralarında yaranan qarşılıqlı təsirlərin öyrənilməsində olduqca əhəmiyyətlidir [44]. Sulu məhlulların İQ oblastda udma spektrlərini tədqiq etməklə su molekulları arasındakı hidrogen rabitələrini kəmiyyətcə xarakterizə etmək olur [31]. Molekul kütlələri 1000, 4000 və 6000 olan PEQ-lərin sulu məhlullarının İQ oblastda udma spektrləri şəkil 6-8-də göstərilmişdir. Şəkillərdən görüldüyü kimi, PEQ-nin həm molekul kütləsinin, həm də konsentrasiyasının artması ilə məhlulların İQ oblastda udma spektrlərinin forması, intensivliyi və tezliyi dəyişir. Bu su-PEQ sistemlərində yaranan molekullararası qarşılıqlı təsirlər nəticəsində məhlulda struktur dəyişmələrinin olduğunu göstərir. Məhlulların İQ-spektrində su molekullarının OH qruplarının valent rəqslərinin tezliyinə əsasən müxtəlif konsentrasiyalarda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi və uzunluğu hesablanmışdır (cədvəl 2).



**Şək. 6.** Müxtəlif konsentrasiyalarda PEQ-nin suda məhlulunun İQ oblastda udma spektri ( $M_{PEQ}=1000$ ).  
**6862.00**-su, **6856.33**-10%, **6842.62**-20%, **6837.87**-30%



**Şək. 7.** Müxtəlif konsentrasiyalarda PEQ-nin suda məhlulunun İQ oblastda udma spektri ( $M_{PEQ}=4000$ ).  
**6862.00**-su, **6854.25**-10%, **6848.48**-20%, **6835.37**-30%

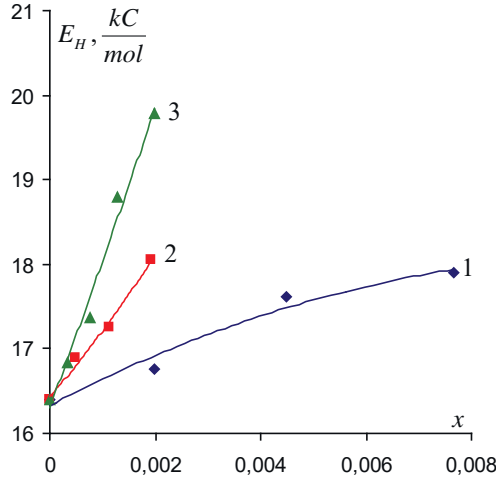


**Şək. 8.** Müxtəlif konsentrasiyalarda PEQ-nin suda məhlulunun İQ oblastda udma spektri ( $M_{PEQ}=6000$ ).  
**6862.00**-su, **6855.17**-10%, **6846.48**-20%, **6823.05**-30%, **6806.12**-40%

Cədvəl 2

**Su-PEQ sistemlərində müxtəlif konsentrasiyalarda su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi ( $E_H$ ) və uzunluğu ( $R_H$ )**

p, %	x	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$E_H, \text{kC/mol}$	$R_H, \text{Å}$
<b>Su-PEQ (1000)</b>				
0	0	6862.00	16.4	1.86
10	0.00200	6856.33	16.8	1.85
20	0.00448	6842.62	17.6	1.83
30	0.00766	6837.87	17.9	1.82
<b>Su-PEQ (4000)</b>				
10	0.00050	6854.25	16.9	1.85
20	0.00112	6848.48	17.3	1.84
30	0.00192	6835.37	18.1	1.82
<b>Su-PEQ (6000)</b>				
10	0.00033	6855.17	16.8	1.85
20	0.00075	6846.48	17.4	1.84
30	0.00128	6823.05	18.8	1.81
40	0.00200	6806.12	19.8	1.79



**Şək. 9.** Su-PEQ sistemlərində su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin konsentrasiyadan asılılığı.  
1-PEQ (1000), 2-PEQ (4000), 3-PEQ (6000)

Cədvəl 2-dən görüldüyü kimi, PEQ-nin həm molekul kütləsinin, həm də konsentrasiyasının artması ilə məhluldakı su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisi artır, uzunluğu isə azalır. Güman edirik ki, PEQ-nin həm molekul kütləsinin, həm də konsentrasiyasının artması ilə məhlulun İQ oblastda udma spektrlərinin nisbətən kiçik tezliklərə tərəf sürüşməsi, su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin artması və uzunluğunun azalması PEQ-nin suya strukturlaşdırıcı təsirlə əlaqədardır. Şəkil 9-da molekul kütlələri 1000, 4000 və 6000 olan PEQ-lərin sulu məhlullarında su molekulları arasındakı hidrogen rabitəsinin enerjisinin PEQ-nin konsentrasiyasından asılılıqları verilmişdir. Görüldüyü kimi, verilmiş konsentrasiyada  $E_H(\text{PEQ (1000)}) < E_H(\text{PEQ (4000)}) < E_H(\text{PEQ (6000)})$  olur. Hesab edirik ki, konsentrasiyanın artması ilə  $E_H$ -in artması  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ -nin artmasına,  $R_H$ -in azalması isə  $\tilde{V}$ -nin azalmasına müəyyən qədər öz payını verir.

PEQ makromolekulunda  $(\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H})$  həm hidrofob  $(\text{CH}_2)$ , həm də hidrofilyl  $(\text{OH})$  qrupları var [16]. PEQ-nin OH qrupu,  $-\text{O}-$  və  $-\text{H}$  atomları su molekulu ilə hidrogen rabitəsi yarada bilirlər,  $\text{CH}_2$  qrupları isə hidrofob effekti yaradırlar. Gözləmək olar ki, PEQ-də hidrofob effektinin varlığı PEQ-nin hidrofilyl qrupları ilə su molekulları arasında hidrogen rabitəsinin yaranmasını gücləndirir. Beləliklə, su-PEQ sistemlərinin tədqiq olunan temperatur və konsentrasiya intervalında özlü axın və həcmi xassələrinin, həmçinin İQ oblastda udma spektrlərinin təhlili onu deməyə imkan verir ki, tədqiq olunan bütün molekulyar kütləli PEQ-lər suya strukturlaşdırıcı təsir göstərir. Həmçinin məhlulda PEQ-nin konsentrasiyası artdıqca, suya strukturlaşdırıcı təsiri də artır və nisbətən daha böyük molekulyar kütləli PEQ suya daha çox strukturlaşdırıcı təsir edir. Ehtimal etmək olar ki, tədqiq olunan sistemlərdə

PEQ molekullarının ətrafında hidrogen rabitəsi vasitəsilə su molekullarının (ilk növbədə sərbəst su molekulları) toplanması nəticəsində müəyyən ölçülü aqreqatlar əmələ gəlir. Bu əyani olaraq cədvəl 2-dən də aydın görünür. PEQ-nin konsentrasiyasının artması ilə belə aqreqatların sayı artır, molekul kütləsinin artması ilə ölçüləri böyüyür, nəticədə məhlul daha strukturlaşmış hala keçir. Həmçinin qeyd edək ki, PEQ makromolekulu böyük hidrofobluğa və kiçik polyarlığa malikdir [3, 45] və molekul kütləsinin artması ilə PEQ makromolekulunun polyarlığı artır [30]. Su molekulu da polyar olduğundan hesab edirik ki, bu halın özü də həm molekul kütləsindən, həm də konsentrasiyadan asılı olaraq PEQ-nin suya strukturlaşdırıcı təsirini müəyyən qədər artırır.

### ƏDƏBİYYAT

1. Chen J., Spear S.K., Huddleston J.G., Rogers R.D. Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media. *J. Green Chem.*, 2005, v. 7, p. 64-82.
2. Costa B.S., Rojas, E.E.G., Coimbra J.S.R., Teixeira J.A., Telis-Romero J. Density, Refractive Index, Apparent Specific Volume, and Electrical Conductivity of Aqueous Solutions of Poly(ethylene glycol) 1500 at Different Temperatures. *J. Chem. Eng.*, 2014, v. 59, p. 339-345.
3. Məsimov E.Ə. Bioloji sistemlərdə suyun rolu. Hidrofobluq. Bakı: Bakı Universiteti Nəşriyyatı, 2008, 328 s.
4. Шуляк И.В., Грушова Е.И. Использование реологических и квантово-химических методов для определения конформаций полиэтиленгликоля в воде. XI международная конференция «проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Иваново, 10-14 октября 2011, с. 200-201.
5. Zaslavsky B.Yu., Mestechkina N.M., Mischeva L.M., Rogozhin S.V. Physico-chemical factors governing partition behaviour of solutes and particles in aqueous polymeric biphasic systems. III Features of solutes and biological particles detected by the partition technique. *J. Chromatogr.*, 1983, v. 256, №1, p. 49-59.
6. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гаджиева Ш.Н. Определение конформации и размеров макромолекул полиэтиленгликоля в водных растворах методом вискозиметрии. *Журнал физической химии*, 2019, том 93, № 6, с. 845-849.
7. Ozdemir C., Guner A. Solution Thermodynamics of Poly(ethylene glycol)/Water Systems. *Appl J. Polym. Sci.*, 2006, v. 101, p. 203-216.
8. Regupathi I., Govindarajan R., Amaresh S., Murugesan T. Densities and viscosities of polyethylene glycol 6000 + triammonium citrate + water systems. *J. Chem. Eng.*, 2009, v. 54, № 12, p. 3291-3295.
9. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Раджабов М.Р. Определение конформации и размеров макромолекул полиэтиленгликоля в системах вода-полиэтиленгликоль-LiOH методом вискозиметрии. *Журнал структурной химии*, 2020, том 61, № 6, с. 932-939.
10. Polik W.F., Burchard W. Static light scattering from aqueous poly (ethylene oxide) solutions in the temperature range 20-90°C. *J. Macromolecules*, 1983, v. 16, p. 978-982.
11. Iguchi M., Hiraga Y., Kasuya K., Aida T., Watanabe M., Sato Y., Smith R. Viscosity and density of poly(ethylene glycol) and its solution with carbon dioxide at 353.2 K and 373.2 K at pressures up to 15 MPa. *J. Supercrit. Fluids*, 2015, v. 97, p.63-73.
12. Pashayev B.G. Studying of structural characteristics in Water-Polyethylene Glycol-LiOH, NaOH, KOH systems by viscosimetry and pycnometry methods. *Conference Proceedings, Modern Trends In Physics Baku*, 01-03 May, 2019, p.170-174.
13. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш. Вискозиметрическое исследование разбавленных водных растворов полиэтиленгликолей с различной молекулярной

- массой. Журнал физической химии, 2019, том 93, № 5, с. 779-781.
14. Tang Z., Fang K., Song Y., Sun F. Jetting performance of polyethylene glycol and reactive dye solutions. *J. Polymers*, 2019, v. 11, p. 739-748.
  15. Parmoona G., Mohammadi Nafchib A., Pirdashtic M. Density, viscosity, refractive index and excess properties of binary and ternary solutions of poly (ethylene glycol), sulfate salts and water at 298.15 K. *Phys. J. Chem. Res.*, 2019, v. 7, № 4, 859-884.
  16. Мәсимов Е.Ә., Нәсәнов Н.Ғ., Паҗаев В.Г. Mayelərin özlülüyü. "Ləman Poliqrafiya MMC", Bakı 2016, 285 s.
  17. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975, 592 с.
  18. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гасанов Н.Г. Параметры активации вязкого течения воды, тяжелой воды и сверхтяжелой воды. *Успехи современного естествознания*. 2015, №10, с. 32-35.
  19. 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.
  20. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Раджабов М.Р. Вискозиметрическое и денситометрическое исследование систем вода-ПЭГ-КВг. *Журнал физической химии*, 2020, том 94, № 12, с. 1909-1915.
  21. Lotfi S., Herreraez J.V., Akhtar S., Shaik B., Ahlam A., Noureddine O. Thermodynamic parameters modeling of viscous flow activation in ethylene glycol-water fluid systems. *J. Chem. Chem. Eng.*, 2020, v. 39, № 3, p. 287-301.
  22. Медведев Н.Н., Волошин В.П., Ким А.В., Аникеенко А.В., Гайгер А. Расчет парциального мольного объема и его составляющих на молекулярно-динамических моделях разбавленных растворов. *Журнал структурной химии*. 2013, т. 54, № S2, с.276-293.
  23. Adam O.E.-A.A., Al-Dujaili A.H., Awwad A.M. Volumetric properties of aqueous solutions of ethylene glycols in the temperature range of 293.15-318.15 K, *ISRN Phys. Chem.*, 2014, Article ID, p. 639813-639823.
  24. Tyczynska M., Jozwiak M. Partial Molar Volumes of 15-Crown-5 Ether in Mixtures of N,N-Dimethylformamide with Water. *J. Solution Chem.* 2014, v. 43, p. 388-403.
  25. Ouerfelli N., Barhoumi Z., Iulian O. Viscosity Arrhenius activation energy and derived partial molar properties in 1,4-dioxane + water binary mixtures from 293.15 K to 323.15 K. *Journal of Solution Chemistry*, 2012, v. 41, № 3, p. 458-474.
  26. Nishimura T., de Campo L., Iwase H., Akiyoshi K. Determining the hydration in the hydrophobic layer of permeable polymer vesicles by neutron scattering. *J. Macromolecules*, 2020, v. 53, № 17, p. 7546-7551.
  27. Pissis P., Kyritsis A. Hydration Studies in Polymer Hydrogels. *Journal of polymer science, part B: Polymer physics*, 2013, v. 51, p. 159-175.
  28. Paez M.M., Figueredo S., Perez D.S., Vergara M., Lans E. Volumetric, viscometric and molecular simulation studies of glycine in aqueous sodium sulphate solutions at different temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, v. 266, p. 718-726.
  29. Волков В.И., Черняк А.В., Голубенко Д.В., Шевлякова Н.В., Тверской В.А., Ярославцев А.Б. Подвижность катионов и молекул воды в сульфокатионообменных мембранах на основе полиэтилена и сульфированного привитого полистирола. *Жур. Мембраны и мембранные технологии*, 2020, т. 10, № 1, с. 63-72.
  30. Аббасов Х.Ф. Конформационные характеристики макромолекул полиэтиленгликолей в водных растворах по данным рефрактометрии. *Журнал физ. химии*, 2014, т. 88, № 6, с. 979-982.
  31. Водородная связь. Сборник статей. М.: Наука, 1981. с.112-155.
  32. Worley J.D., Klotz I.M. Near-infrared spectra of H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O solutions. *J. Chem. Phys.*,



- 1966, v.45, p.2868-2871.
33. Вода в полимерах: Пер. с англ. (Под ред. с Роуланда). М.: Мир, 1984, с. 50-78.
  34. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973, 176с.
  35. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973, 208 с.
  36. Məsimov E.Ə., Abbasov H.F., Həsənov H.H. Polietilenqlikolun duru sulu məhlullarının struktur xüsusiyyətləri. J. of. Qafqaz University, № 21, 2008, s. 73-76.
  37. Мухторовна А.Д., Юсупжановна М.М., Абдуганиевич Ш.Ш., Сабирханович Т.А. Реологические свойства концентрированных водных растворов гидролизированных производных галактоманнана. Журнал Химия растительного сырья, 2014, № 4, с. 67-75.
  38. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş. Bioloji sistemlərin termodinamikası. Bakı: Ləman, 2007, 418 s.
  39. Масимов Э.А. Вода. Баку: Ляман, 2018, 368 с.
  40. Liese S., Gensler M., Krysiaik S., Schwarzl R., Achazi A., Paulus B., Hugel T. Rabe P.J., Netz R.R. Hydration effects turn a highly stretched polymer from an entropic into an energetic Spring. J. American Chemical Society, 2017, v. 11, № 1, p. 702-712.
  41. Pradhan M.R., Nguyen M.N., Kannan S., Fox S.J., Kwoh C.K., Lane D.P., Verma C.S. Characterization of hydration properties in structural ensembles of biomolecules. Journal of Chemical Information and Modeling, 2019, v. 59, p. 3316-3329.
  42. Bang C.H., Choi H.K., Lee B.S. Hydrogen bonding in polymer solution. J. Chem. Eng., 2016, v. 61, № 10, p. 3438-3447.
  43. Cao Z., Bowie J.U. An energetic scale for equilibrium H/D fractionation factors illuminates hydrogen bond free energies in proteins. J. Protein Science, 2014, v. 23, p. 566-575.
  44. 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.
  45. Шуляк И.В., Грушова Е.И. Расчет размеров молекул полиэтиленгликоля в растворах по данным вискозиметрии. Жур. физ. химии. 2013, т. 87, №12, с. 2079-2084.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ МЕТОДАМИ ВИСКОЗИМЕТРИИ, ДЕНСИТОМЕТРИИ, ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

**Э.А.МАСИМОВ, Б.Г. ПАШАЕВ**

### **РЕЗЮМЕ**

В работе измерены динамическая вязкость, плотность водных растворов ПЭГ различных фракций (1000, 1500, 3000, 4000 и 6000 г/мол) в интервале концентрации (0 - 0.001 мольные доли) и температур (293.15 - 323.15 К), в ИК области определена частота ОН валентных колебаний молекул воды. На основании полученных опытных данных были вычислены параметры активации вязкого течения, парциальные мольные объемы, числа гидратации макромолекул ПЭГ в растворе, энергия и длина водородной связи в исследованных растворах. Было показано что ПЭГ оказывает структурирующее действие на воду, причем с увеличением молекулярной массы и концентрации ПЭГ этот эффект увеличивается.

**Ключевые слова:** водный раствор, ПЭГ, параметры активации вязкого течения, парциальный молярный объем, число гидратации, энергия водородной связи.

# STUDY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF VARIOUS POLYETHYLENE GLYCOL FRACTIONS BY VISCOSIMETRY, DENSITOMETRY, IR SPECTROSCOPY

E.A.MASIMOV, B.G.PASHAYEV

## SUMMARY

In this work, the dynamic viscosity, the density of aqueous solutions of PEG of various fractions (1000, 1500, 3000, 4000 and 6000 g/mol) were measured in the concentration range (0 - 0.001 molar fractions) and temperatures (293.15 - 323.15 K), the frequency was determined in the IR region OH stretching vibrations of water molecules. Based on the experimental data obtained, the parameters of activation of a viscous flow, partial molar volumes, hydration numbers of PEG macromolecules in solution, energy and length of hydrogen bonds in the investigated solutions were calculated. It was shown that PEG has a structuring effect on water, and this effect increases with an increase in the molecular weight and concentration of PEG.

**Key words:** aqueous solutions, PEG, activation parameters of viscous flow, partial molar volumes, hydration number, energy hydrogen bonding.