

## SU-POLIETİLENQLİKOL-KCl SİSTEMLƏRİNDƏ POLIETİLENQLİKOL MAKROMOLEKULUNUN KONFORMASIYASININ VƏ ÖLÇÜLƏRİNİN VİSKOZİMETR METODU İLƏ TƏYİNİ

**B.G. PAŞAYEV**

*Bakı Dövlət Universiteti, Fizika fakültəsi, AZ 1148, Bakı, akad. Z. Xəlilov küçəsi, 23*

*E-mail: p.g.bakhtiyar@gmail.com*

İşdə su-polietylenqlikol-KCl sistemlərinin 293,15 K temperaturda və KCl-in 0-0,05 molyar hissə, polyetylenqlikolun isə 0-5 q/dl konsentrasiya intervalında kinematik özlülüyü tədqiq edilmişdir, polyetylenqlikolun molekulyar kütlələri 1000, 1500, 3000, 4000 və 6000 olan fraksiyaları götürülmüşdür. Kinematik özlülüynün təcrübi qiymətlərinə əsasən KCl-in baxılan konsentrasiyası intervalında tədqiq olunan məhlulların xarakteristik özlülüyü, Haggins sabiti, Mark-Kun-Xauvinq düsturuna daxil olan  $\alpha$  parametri, polyetylenqlikol makromolekulunun şişmə əmsali,  $\theta$ -həlledicidə xarakteristik özlülüyü, məhlulda və  $\theta$ -həlledicidə polyetylenqlikol zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə, məhlulda və  $\theta$ -həlledicidə Kun seqmentinin uzunluğu hesablanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, polyetylenqlikol makromolekulu su-KCl mühitində ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi yumaq formasındadır və KCl-in konsentrasiyasının artması ilə bu yumağın həcmi kiçilir, mütəhərrikiyi isə artır.

**Açar sözlər:** KCl, polyetylenqlikol, xarakteristik özlülük, Haggins sabiti, polimer zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə, şişmə əmsali, Kun seqmenti

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

### GİRİŞ.

Polimer məhlullarının struktur xarakteristikaları, əsasən polimer makromolekulunun konformasiyası, ölçüləri, hidratlaşması və s. ilə təsvir olunur. Məhlulda makromolekulun konformasiyası və ölçüləri həlledicinin və polimerin xassələrindən, temperaturdan və s. asılıdır, üç komponentli sistemlərdə isə həmçinin digər komponentin növündən və konsentrasiyasından da asılıdır. Bütün bioloji proseslər suda getdiyindən, bioloji əhəmiyyətli polimerlərin makromolekullarının konformasiyasının və ölçülərinin su mühitində öyrənilməsi maraqlı və vacib məsələlərdəndir. Belə polimerlərdən biri də polyetylenqlikoldur (PEQ). PEQ orqanizmin immun sistemində mənfi təsir göstərmədiyindən, toksik xüsusiyyətlərə malik olmadığından və bədənə sürətlə təmizləndiyindən təbabətdə, farmakologiyada, yeyinti sənayesində və s. geniş istifadə olunur [1, 2]. PEQ suda həll olduqda, PEQ makromolekulları ilə su molekulları arasında yaranan qarşılıqlı təsir hesabına həm suyun strukturu, həm də makromolekulun konformasiyası və ölçüsü dəyişir. Ədəbiyyatda müxtəlif fraksiyalı PEQ-in sulu məhlulunun tədqiqinə dair kifayət qədər işlər var [3-16]. Lakin, PEQ makromolekulunun konformasiyasına və ölçülərinə kiçikmolekullu birləşmələrin təsirinə çox az rast gəlinir.

İşdə məqsədimiz su-PEQ-KCl sistemlərində PEQ makromolekulunun konformasiyasını müəyyənləşdirmək və ölçülərini qiymətləndirmək, həmçinin makromolekulun konformasiyasına və ölçülərinə KCl-in təsirini araşdırmaq olmuşdur.

### NƏZƏRİ HİSSƏ.

Müasir təsəvvürlərə görə, duru polimer məhlullarında xətti ölçülü mütəhərrik makromolekul yumaq formasına keçir. Axın zamanı makromolekulun irəliləmə və fırlanma hərəkəti nəticəsində onunla həlledicinin molekulları arasında sürünmə yaranır ki, bu da

özlülüynün artmasına səbəb olur. Axın zamanı ayrı-ayrı makromolekulların fırlanması hesabına xarakteristik özlülük yaranır. Məhlulun xarakteristik özlülüyü həlledici mühitində polimer molekullarının fırlanması nəticəsində baş verən enerji itkisini xarakterizə edir [16, 17]. Məhlulun xarakteristik özlülüynü müəyyən etməklə məhlulda makromolekulun konformasiyasını və ölçülərini müəyyənləşdirən bir sıra kəmiyyətləri təyin etmək olar.

Xarakteristik özlülüyü təyin etmək üçün əvvəlcə götürülmüş özlülük ( $\eta_g$ ) hesablanır [16, 17]:

$$\eta_g = \frac{v_m - v_h}{v_h c} \quad (1)$$

Burada,  $v_m$  və  $v_h$  uyğun olaraq məhlulun və həlledicinin kinematik özlülükləri,  $c$  isə məhlulda polimerin konsentrasiyasıdır. Duru polimer məhlullarında götürülmüş 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 [16-19]. (2) tənliyinə əsasən  $\eta_g \sim c$  asılılığından qrafik olaraq xarakteristik özlülük və Haggins sabiti təyin edilir.

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

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

Mark-Kun-Xauvinq düsturu ilə təsvir olunur [16-19]. Burada  $K$  - həllolan maddənin və həlledicinin xassələrindən asılı olan sabit,  $\alpha$ -məhlulda polimer makromo-

lekulunun konformasiyasından asılı olan parametrdır. (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  $\alpha$  parametri təyin edilir.

Tarazlıqda olan, yəni həyəcanlanmamış polimer makromolekulunun ölçüsünü təyin etmək üçün  $\theta$ -həllədicidə xarakteristik özlülüynü qiymətindən istifadə olunur. Qeyd edək ki,  $\theta$ -həllədicisi elə həllədiciyə deyilir ki, həmin həllədicidə polimerin həllolması zamanı yaranan məhlulda mümkün ola biləcək bütün qarşılıqlı təsirlər bir-birini kompensasiya etmiş olur.  $\theta$ -həllədicidə termodinamik tarazlıq yaranır və polimer molekulu həyəcanlanmamış halda olur. Təbiidir ki, belə həllədicini praktiki olaraq almaq üçün lazım olan şəraiti (təzyiq, temperatur və s.) seçmək olduqca çətindir. Nəzəriyyələr isə  $\theta$ -həllədicidə qurulur [18, 19]. Belə nəzəriyyələrdən biri də Flori nəzəriyyəsidir [18]. Flori nəzəriyyəsinə görə  $\theta$ -həllədicidə xarakteristik özlülük ( $[\eta]_{\theta}$ ) aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

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

Burada  $K_{\theta}$  -  $\theta$ -sabit,  $M$  - polimerin molekul kütləsidir. (5) ifadəsindən görüldüyü kimi,  $[\eta]_{\theta}$ -ni təyin etmək üçün  $K_{\theta}$ -ni tapmaq lazımdır. Qeyd etdik ki,  $\theta$ -həllədicisi olmadığından  $[\eta]_{\theta}$ -ni təcrübi qiymətlər əsasında təyin etmək mümkün deyil. Lakin yaxşı həllədicidə xarakteristik özlülüynü təcrübi qiymətlər əsasında təyin etməklə  $K_{\theta}$ -ni tapmaq olar. Yaxşı həllədicidə özlülük ölçülərinə görə tapılan xarakteristik özlülük  $[\eta]$  ilə  $K_{\theta}$  arasında əlaqə yaranan çoxlu sayda ifadələr var [18, 19]. Məsələn, Stokmayer-Fiksmen düsturunda  $[\eta]$  ilə  $K_{\theta}$  arasında əlaqə aşağıdakı kimidir [20]:

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

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  $K_{\theta}$  -nin qiyməti tapılır.  $K_{\theta}$ -nin qiymətini bilərək (5) düsturuna əsasən  $[\eta]_{\theta}$  hesablanır.

Polimer yumağının ölçüləri, adətən, makromolekulun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə ilə xarakterizə olunur. İxtiyari həllədicidə, ( $\langle h \rangle$ ) və  $\theta$ -həllədicidə ( $\langle h_{\theta} \rangle$ ) makromolekulun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafəni Flori-Foks tənliyindən tapa bilirik [16, 19]:

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

Burada  $\Phi$ -Flori əmsalındır. Flori təcrübi olaraq müəyyən etmişdir ki,  $\Phi = 2.1 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  qiymətinə malik olur [21]. Polimer yumağının ölçülərini hidrodinamik radius ( $R_h$  - həllədicisi molekullarının nüfuz edə bilmədiyi radius) və orta kvadratik ətalət radiusu ( $R_g$ ) ilə də xarakterizə etmək olar. İxtiyari həllədicidə ( $R_{h\theta}$ ,  $R_g$ ) və  $\theta$ -həllədicidə ( $R_{h\theta}$ ,  $R_{g\theta}$ ) hidrodinamik radiusu və orta kvadratik ətalət radiusu, uyğun olaraq aşağıdakı ifadələrlə hesablamaq olar [21]:

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

$$R_g = \frac{\langle h \rangle}{\sqrt{6}}, \quad R_{g\theta} = \frac{\langle h_{\theta} \rangle}{\sqrt{6}}$$

Məhlulda makromolekulun konformasiyası şişmə əmsalı ( $\beta$ ) və Kun seqmentinin uzunluğu ( $A$ ) kimi parametrlərlə də xarakterizə olunur. Polimer makromolekulu yaxşı həllədicidə  $\beta$  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 [18]. Makromolekulun mütəhərrikliliyi Kun seqmentinin uzunluğu ilə müəyyən olunur. İxtiyari həllədicidə ( $A$ ) və  $\theta$ -həllədicidə ( $A_{\theta}$ ) 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 [18, 19]. Burada  $L$ -makromolekul zəncirinin tam uzunluğu,  $n$  - makromolekulda olan təkrarlanan halqaların sayı və ya polimerləşmə dərəcəsi,  $l_0$  -təkrarlanan halqanın kontur uzunluğudur. [6] işində PEQ makromolekulunda təkrarlanan -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- halqasının kontur uzunluğunun  $l_0 = 2.36 \text{ \AA}$  olduğu göstərilmişdir.

## TƏCRÜBİ HİSSƏ.

İşdə su-PEQ-KCl sistemlərinin 293,15 K temperaturda kinematik özlülüynü tədqiq edilmişdir, KCl-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 KCl və PEQ-lər kimyəvi təmizdir və məhlullar bidistillə olunmuş su ilə hazırlanmışdır. Ölçülər ŞMV-2 viskozimetridə aparılmışdır. Mayenin axma müddəti  $\pm 0.01$  san dəqiqliklə təyin edilmişdir.

## ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ.

Kinematik özlülüynü təcrübi qiymətlərinə əsasən (1) ifadəsi ilə baxılan molekul 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 KCl-in baxılan konsentrasiyası ( $x$ ) intervalında  $x$ -in artması ilə azalır. Gətirilmiş özlülüklərin qiymətlərinə əsasən (2) ifadəsi

ilə KCl-in baxılan konsentrasiyalarına və müxtəlif molekulların kütləli PEQ-lərə uyğun sulu məhlullarının 293,15 K temperaturda xarakteristik özlülüğü  $[\eta]$  və Haggins sabiti ( $K_H$ ) hesablanmışdır (cədvəl 1).

Cədvəl 1.

Su-PEQ-KCl sistemlərində müxtəlif molekulların kütləli PEQ-lər üçün xarakteristik özlülüğün  $[\eta]$ , dl/q və Haggins sabitinin ( $K_H$ ) KCl-in konsentrasiyasından ( $x$ ) asılılığı ( $T=293,15$  K).

$x$	PEQ-1000	PEQ-1500	PEQ-3000	PEQ-4000	PEQ-6000
$[\eta]$ , dl/q					
0	0,0341	0,0471	0,0675	0,0837	0,1343
0,01	0,0329	0,0460	0,0670	0,0799	0,1315
0,02	0,0319	0,0429	0,0638	0,0764	0,1261
0,03	0,0291	0,0408	0,0592	0,0758	0,1160
0,04	0,0281	0,0403	0,0578	0,0745	0,1129
0,05	0,0267	0,0381	0,0549	0,0699	0,1077
$K_H$					
0	5,269	3,627	1,998	1,433	1,117
0,01	6,388	4,162	2,166	1,811	1,383
0,02	6,866	5,306	2,695	2,245	1,690
0,03	8,537	6,360	3,476	2,345	2,172
0,04	10,131	6,734	3,860	2,547	2,403
0,05	10,712	7,976	3,905	3,136	2,782

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi, xarakteristik özlülüğün qiyməti PEQ-in molekulların kütləsinin artması ilə artır, KCl-in konsentrasiyasının artması ilə azalır. Məhlulun xarakteristik özlülüğü həlledici mühitində polimer molekullarının fırlanması nəticəsində yaranan əlavə özlülükdür [16-18]. (7) və (8) ifadələrindən görünür ki, xarakteristik özlülük makromolekulun ölçüləri ilə düz mütənəsbdir ( $[\eta] \sim R_h^3$ ,  $[\eta] \sim R_g^3$ ). Molekul 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 özlülüğün KCl-in konsentrasiyasından asılı olaraq azalması konsentrasiyanın artması ilə PEQ makromolekulunun həcmi kiçilməsi nəticəsində olur. Belə ki, KCl-in konsentrasiyasının artması ilə məhlulun özlülüğünün artmasına baxmayaraq, PEQ makromolekulunun həcmi kiçilir, nəticədə, makromolekulun mühitdə fırlanması asanlaşır. Xarakteristik özlülüğün KCl-in konsentrasiyasından asılılığı onu göstərir ki, konsentrasiyanın artması ilə PEQ makromolekulunun konformasiyası və ölçüləri dəyişir.

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi, tədqiq olunan məhlullarda Haggins sabitinin qiyməti PEQ-in molyar kütləsinin artması ilə azalır, KCl-in konsentrasiyasının artması ilə artır. Haggins sabiti sistemdəki zərrəciklərin qarşılıqlı təsirinin intensivliyini xarakterizə edir [16]. Yəni verilmiş polimer üçün həlledici nə qədər pis olarsa, Haggins sabitinin qiyməti də bir o qədər böyük olur. Verilmiş temperaturda molekulların kütləsinin artması ilə Haggins sabitinin qiymətinin azalması onu göstərir ki, su-KCl sistemi, nisbətən böyük molekullar

kütləli PEQ üçün daha yaxşı həlledicidir. Yəni molekulların kütləsinin artması ilə PEQ-in suda həllolması yaxşılaşır. Bunu, su və PEQ molekullarının qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan PEQ makromolekulunun hidratlaşması ilə izah etmək olar. Görünür, molekulların kütləsinin artması ilə PEQ makromolekulunun ətrafında toplanan su molekullarının sayı da artır, bu da Haggins sabitinin qiymətinin azalmasına səbəb olur. Götürülmüş molekulların kütləli PEQ üçün KCl-in konsentrasiyasının artması ilə Haggins sabitinin qiymətinin artması onu göstərir ki, konsentrasiyanın artması ilə PEQ-in suda həll olması pisləşir. Bu, yəqin ki, məhlulda  $K^+$  və  $Cl^-$  ionlarının hidratlaşması hesabına olur. Belə ki, su-PEQ sistemlərində yalnız PEQ makromolekulları hidratlaşdırsa, su-PEQ-KCl sistemlərində həm PEQ makromolekulları, həm də  $K^+$  və  $Cl^-$  ionları da hidratlaşır. Bu da məhlulda  $K^+$  və  $Cl^-$  ionlarının sayının artması ilə PEQ-in suda həllolmasının pisləşməsinə səbəb olur.

Cədvəl 2.

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

$x$	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
$\alpha$	0,715	0,718	0,719	0,731	0,733	0,733

Mark-Kun-Xauvinq düsturuna daxil olan  $\alpha$  parametri, məhlulda polimer molekullarının formasını müəyyənləşdirməyə imkan verən kəmiyyətdir və polimer molekullarının formasını dəyişdirən istənilən qarşılıqlı təsir  $\alpha$ -nın qiymətini dəyişdirir.  $\alpha$ -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. Pis həlledicidə yumaq formalı makromolekul üçün  $\alpha=0.2-0.3$  olur.  $\theta$ -həlledicidə yumaq formalı həyəcanlanmamış makromolekul üçün  $\alpha=0.5$  olur. Yaxşı həlledicidə yumaq formalı makromolekul üçün  $\alpha=0.6-0.8$  olur. Sərt zəncirli makromolekul üçün  $\alpha=1-1.5$  olur. Sərt çubuqvari makromolekullar üçün  $\alpha=1.8-2$  olur [16-18]. Mark-Kun-Xauvinq düsturuna daxil olan  $\alpha$  parametrinin KCl-in konsentrasiyasından asılılığı cədvəl 2-də göstərilmişdir. Tədqiqatlarımız göstərir ki,  $\alpha$  parametri 293,15 K temperaturda və

KCl-in baxdığımız konsentrasiyalarında (0,71-0,74) intervalında qiymətlər alır. Onda yuxarıdakı mülahizələrə əsaslanaraq deyə bilərik ki, PEQ makromolekulu su-KCl mühitində ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi yumaq formasındadır. Yəni, PEQ makromolekulu su-KCl mühitində yaxşı həlledicidə mütəhərrik zəncirli şişmiş yumaq formasına malik olur [16-18]. Cədvəl 2-dən görünür ki,  $\alpha$  parametri KCl-in konsentrasiyasının artması ilə qismən artır. Bu isə onu göstərir ki, məhlulda KCl-in konsentrasiyasının artması ilə, az da olsa bu molekulyar yumaq açılır.

Cədvəl 3.

Su-PEQ-KCl sistemlərinə uyğun seçilmiş  $\theta$ -həlledicilərdə müxtəlif molekul kütləliPEQ-lər üçün xarakteristik özlülüyün ( $[\eta]_\theta$ , dl/q) və PEQ makromolekulunun şişmə əmsalının ( $\beta$ ) KCl-in konsentrasiyasından ( $x$ ) asılılığı ( $T=293,15$  K).

x	PEQ-1000	PEQ-1500	PEQ-3000	PEQ-4000	PEQ-6000
$[\eta]_\theta$ , dl/q					
0	0,0212	0,0259	0,0367	0,0423	0,0519
0,01	0,0204	0,0250	0,0353	0,0408	0,0499
0,02	0,0192	0,0235	0,0332	0,0383	0,0469
0,03	0,0177	0,0217	0,0307	0,0355	0,0435
0,04	0,0173	0,0212	0,0300	0,0346	0,0424
0,05	0,0163	0,0199	0,0282	0,0326	0,0399
$\beta$					
0	1,172	1,220	1,226	1,255	1,373
0,01	1,173	1,226	1,238	1,252	1,381
0,02	1,185	1,223	1,243	1,259	1,390
0,03	1,179	1,234	1,244	1,288	1,387
0,04	1,175	1,238	1,245	1,291	1,386
0,05	1,179	1,241	1,249	1,290	1,392

Su-PEQ-KCl sistemlərinin xarakteristik özlülüyünün ( $[\eta]$ ) qiymətlərinə əsasən (cədvəl 1) (6) ifadəsinə əsasən  $\theta$ -konstant  $K_\theta$  təyin edilmiş və  $K_\theta$ -nın məlum qiymətlərinə əsasən (5) ifadəsi ilə PEQ-in tədqiq olunmuş sistemə uyğun seçilmiş  $\theta$ -həlledicidə xarakteristik özlülüüyü ( $[\eta]_\theta$ ) hesablanmışdır (cədvəl 3). Cədvəl 3-dən görünür ki, PEQ-in  $\theta$ -həlledicidə xarakteristik özlülüüyünün qiyməti su-PEQ-KCl sistemində olduğu kimi PEQ-in molyar kütləsinin artması ilə artır, KCl-in konsentrasiyasının artması ilə azalır. PEQ-in  $\theta$ -həlledicidə xarakteristik özlülüüyünün PEQ-in molyar kütləsindən ( $[\eta]_\theta \sim M$ ) asılı olaraq dəyişməsinə həlledici su-KCl olduqda, xarakteristik özlülüüyün molyar kütlədən ( $[\eta] \sim M$ ) asılılığına analoji izah etmək olar. Məlumdur ki,  $\theta$ -həlledicidə polimer molekulları ilə həlledici molekulları qarşılıqlı təsirdə olurlar, yəni  $\theta$ -həlledicidə polimer makromolekulları həyəcanlanmamış olur və bu hal üçün  $\alpha=0.5$  sabit qalır [17]. Odur ki,  $\theta$ -həlledicidə verilmiş molekul kütləli PEQ üçün KCl-in konsentrasiyasından asılı olaraq molekulyar yumağın yığılması və ya açılması baş vermir. Güman edirik ki, götürülmüş molekul kütləli PEQ üçün KCl-in konsentrasiyasının artması ilə ( $[\eta]_\theta$  -nin azalması molekulyar yumağın həcmnin ( $[\eta]_\theta \sim R_{\theta h}^3$ ,  $[\eta]_\theta \sim R_{\theta g}^3$ ) və  $\theta$ -həlledici mühitin özlülüüyünün qismən azalması nəticəsində olur.

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

Məhlulda su-PEQ-KCl sistemində həyəcanlanmış ( $\langle h \rangle$ ) və  $\theta$ -həlledicidə həyəcanlanmamış ( $\langle h_\theta \rangle$ ) PEQ makromolekulun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə (7) ifadələri ilə hesablanmışdır (cədvəl 4). Cədvəl 4-dən görüldüyü kimi, həm həyəcanlanmış, həm də həyəcanlanmamış PEQ makromolekulunun zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə PEQ-in molyar kütləsinin artması ilə artır, məhlulda KCl-in konsentrasiyasının artması ilə azalır.

Cədvəl 4.

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

$x$	PEQ-1000	PEQ-1500	PEQ-3000	PEQ-4000	PEQ-6000
$\langle h \rangle, \text{Å}$					
0	25,33	32,28	45,86	54,21	72,67
0,01	25,02	32,02	45,74	53,40	72,16
0,02	24,77	31,29	45,01	52,60	71,16
0,03	24,02	30,78	43,90	52,45	69,20
0,04	23,74	30,64	43,55	52,16	68,58
0,05	23,34	30,07	42,81	51,06	67,51
$\langle h_\theta \rangle, \text{Å}$					
0	21,60	26,46	37,42	43,20	52,91
0,01	21,33	26,12	36,95	42,66	52,25
0,02	20,90	25,59	36,20	41,80	51,19
0,03	20,37	24,95	35,28	40,74	49,89
0,04	20,20	24,74	34,99	40,41	49,49
0,05	19,79	24,24	34,28	39,59	48,49

Cədvəl 5.

Su-PEQ-KCl sistemlərində və bu sistemlərə uyğun seçilmiş  $\theta$ -həllədicilərində Kun seqmentinin uzunluğunun ( $A$  və  $A_\theta$ , Å) KCl-in konsentrasiyasından ( $x$ ) asılılığı ( $T=293,15$  K).

$x$	PEQ-1000	PEQ-1500	PEQ-3000	PEQ-4000	PEQ-6000	$A_\theta, \text{Å}$
$A, \text{Å}$						
0	11,96	12,95	13,07	13,70	16,41	8,70
0,01	11,67	12,74	13,00	13,29	16,18	8,48
0,02	11,44	12,17	12,59	12,90	15,73	8,14
0,03	10,76	11,78	11,98	12,82	14,88	7,73
0,04	10,51	11,67	11,79	12,68	14,62	7,61
0,05	10,16	11,24	11,39	12,15	14,16	7,31

Məhlulda polimer makromolekulunun konformasiyasının müəyyən bir formaya malik olmasında molekulyar zəncirinin sərtliyinin və mütəhərriqliyinin böyük rolu var. Makromolekul zəncirinin sərtliyini və mütəhərriqliyini 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-KCl sistemləri üçün məhlulda həyəcənlanmış ( $A$ ) və  $\theta$ -həllədicidə həyəcənlanmamış ( $A_\theta$ ) PEQ makromolekulu üçün (10) ifadələri ilə hesablanmış Kun seqmentinin uzunluğunun KCl-in

konsentrasiyasından asılılığı cədvəl 5-də verilmişdir.

Cədvəl 5-dən görüldüyü kimi, su-PEQ-KCl sistemlərində həyəcənlanmış PEQ makromolekulunun Kun seqmentinin uzunluğu PEQ-in molekulyar kütləsinin artması ilə artır, məhlulda KCl-in konsentrasiyasının artması ilə azalır.  $\theta$ -həllədicidə həyəcənlanmamış PEQ makromolekulunun Kun seqmentinin uzunluğu isə PEQ-in molekulyar kütləsindən asılı deyil və KCl-in konsentrasiyasının artması ilə azalır (cədvəl 5). Su-PEQ-KCl sistemləri üçün baxdığımız bütün hallarda Kun seqmentinin uzunluğunun 100 Å-dən kiçik olduğu üçün, PEQ-i mütəhərrik polimer hesab etmək olar.

- [1] K.P. Ланге. Поверхностно-активные вещества, синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: "ПРОФЕССИЯ", 2005. 240 с.
- [2] J.H. Sung, D.C. Lee, H.J. Park. Polymer, 2007, vol. 48, p.4205-4212.
- [3] M. Duval. Macromolecules, 2000, vol. 33, p.7862-7867.
- [4] W.F. Polik, W. Burchard. Macromolecules, 1983, vol. 16, p. 978-982.

- [5] M.A. Сибилева, Э.А. Тарасова. Жур. физ. химии. 2004, т.78, №7, с. 1240-1244.
- [6] И.В. Шуляк, Е.И. Грушова. Жур. физ. химии. 2013 т.87, №12, с. 2079-2084.
- [7] Э.А. Масимов, Б.Г. Пашаев, Г.Ш. Гасанов, С.И. Мусаева. Жур. физ. химии, 2013, том 87, № 12, с. 2151-2153.
- [8] Э.А. Масимов, Б.Г. Пашаев, Г.Ш. Гасанов. Жур. физ. химии, 2019, том 93, № 5, с. 779-781.

#### **B.G. PAŞAYEV**

- [9] Э.А. Масимов, Б.Г. Пашаев, Г.Ш. Гасанов Ш.Н. Гаджиева. Жур. физ. химии, 2019, том 93, № 6, с. 845-849.
- [10] B.G. Pashayev. Conference Proceedings, Modern Trends In Physics Baku, 01-03 May, 2019, p. 170-174.
- [11] E.A. Masimov, B.G. Pashayev, N.F. Orujova. Conference Proceedings, Modern Trends In Physics Baku, 01-03 May, 2019, p. 191-195.
- [12] B.G. Paşayev. AJP FİZİKA, 2019, vol. XXV №2, section: Az s.18-24.
- [13] B.G. Paşayev. AJP FİZİKA, 2019, vol. XXV №3, section: Az s.3-6.
- [14] B.G. Paşayev. AJP FİZİKA, 2019, vol. XXV №3, section: En s.7-14.
- [15] Э.А. Масимов, Б.Г. Пашаев, М.Р. Раджабов. Жур. физ. химии, 2019, том 93, № 12, с. 1-4.
- [16] E.Ə. Məsimov, H.Ş. Nəsənov, B.G. Paşayev. Mayelərin özlülüyü. Bakı, "Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya", 2016. 285 s.
- [17] A.A. Тагер. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
- [18] С.Р. Рафигов, В.П. Будтов, Ю.Б. Монаков. Под ред. В.В. Коршака. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, 328с.
- [19] В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
- [20] W.H. Stokmayer, M. Fixman. J. Polym. Sci. 1963. Part C. №1, p.137.
- [21] В.Н.Манжсай, Г.А. Сарычева, Е.М. Березина. Высокомолекулярные соединения, серия В, 2003, том 45, № 2, с. 363-368.

#### **B.G. Pashayev**

### **DETERMINATION OF CONFORMATION AND DIMENSIONS OF POLYETHYLENE GLYCOL MACROMOLECULE IN THE SYSTEMS WATER-POLYETHYLENE GLYCOL-KCl BY VISCOSIMETER METHOD**

The kinematic viscosity of water-polyethylene glycol-KCl systems at temperature 293.15 K and 0-0.05 molar part of KCl, and at a concentration range of 0-5 g/dl of polyethylene glycol are investigated. The polyethylene glycol fractions with molecular weights (1000, 1500, 3000, 4000 and 6000) are considered. The intrinsic viscosity of the investigated solutions, Huggins constant,  $\alpha$  parameter in Mark-Kuhn-Houwink equation, swell coefficient of polyethylene glycol macromolecules, intrinsic viscosity in  $\theta$ -solvent, PEG root-mean-square distance in solution and  $\theta$ -solvent, the length of the Kuhn segment of  $\theta$ - solvent and in the solution are calculated on the base of experimental data on kinematic viscosity at given KCl concentration. It is established that macromolecular ball of polyethylene glycol is permeable for surrounding liquid (water – KCl) and ball volume decreases and flexibility increases with KCl concentration increasing.

#### **Б.Г. Пашаев**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИИ И РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В СИСТЕМАХ ВОДА-ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-KCl МЕТОДОМ ВИСКОЗИМЕТРИИ**

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

*Qəbul olunma tarixi: 02.12.2019*