

POLIETİLENQLİKOL- $C_6O_7H_5Na_3-H_2O$ İKİFAZALI SİSTEMİNİN $C_{POLİMER}-C_{DUZ}$ HAL DİAQRAMININ TƏDQIQI

T.O.BAGIROV, E.Ə.MƏSİMOV, S.Y.OCAQVERDİYEVA

Bakı Dövlət Universiteti

Bakı / AZƏRBAYCAN

baghirov-t@mail.ru

XÜLASƏ

Təqdim olunan işdə polietilenqlikol- $C_6O_7H_5Na_3-H_2O$ ikifazalı sistemi tədqiq olunmuşdur. Sistemin hal diaqramı qurulmuş və xarici amillərin fazaəmələgəlmə prosesinə təsiri araşdırılmışdır.

Açar sözlər: hidrofobluq, su-polimer sistemləri, ikifazalı sistemlər.

INVESTIGATION THE $C_{POLYMER}-C_{SOLT}$ DIAQRAMM OF STATE OF POLYETHYLENE GLYKOL- $C_6O_7H_5Na_3-H_2O$ TWO PHASE SYSTEM

ABSTRACT

In this report the polyethylene glykol- $C_6O_7H_5Na_3-H_2O$ system was investigated. Were formation the state diaqramm of system and influence of external factors to the phase formation process was explored.

Key words: hydrophobicity, systems water-polymer, two-phase systems

Giriş

İkifazalı sulu polimer sistemlərinin tədqiqinin aktuallığı onunla əlaqədardır ki, belə sistemlərdə gedən proseslər canlı orqanizmdə gedən proseslərin modeli kimi qəbul oluna bilər. Doğrudan da, sistemin bir-birindən hidrofobluqlarına görə fərqlənən eyni zamanda mövcud olan fazaları arasında bioloji maddələrin paylanması araşdırılması orqanizmdə daşınması qanla həyata keçirilən maddələr mübadiləsi mexanizmini başa düşməyə kömək edə bilər. Fazaların çox hissəsini su təşkil etdiyindən belə mühitdə biomakromolekulların konformasiyasını və strukturunu formalaşdıraraq qarşılıqlı təsirlərin kəmiyyətə öyrənilməsi çox əhəmiyyətlidir.

Fazaəmələgətirən suda həll olan iki polimerin və ya hər hansı suda həllolan poli-

merlə suyu strukturlaşdıran qeyri-üzvi duzun sulu məhlullarında alınmış ikifazalı sistemlərin fiziki-kimyəvi xassələri tədqiq edilərək yeni sistemlərin axtarışı davam etdirildikdə məlum olmuşdur ki, polietilenqlikolla bəzi üzvi duzların, o cümlədən limon turşusunun Na duzunun sulu məhlulu ikifazalı sistem verir.

Ədəbiyyatda polimer-polimer-su və polimer-duz-su ikifazalı sistemlərində fazalara ayrılma mexanizmi haqqında mübahisəli fikirlərə rast gəlinir [1-4]. Bəzi müəlliflər iddia edirlər ki, ikifazalı sistemin əmələgəlməsində faza əmələ gətirən komponentlər əsas rol oynayır. Belə ki, əgər iki polimer cütü və ya polimer-duz cütü hər hansı həlledicidə ikifazalı sistem əmələ gətirirsə, onda bu hadisə digər həlledicilərlə də müşahidə olunmalıdır. Lakin son zamanlar isə Məsimov, Zaslavski və digərləri [2,3]

sulu polimer ikifazalı sistemlərinin yaranmasında suyun həlledici rola malik olması hipotezini irəli sürmüşlər və bunu təcrübi faktlarla təsdiq etmişlər. Onlar belə hesab edirlər ki, suya daxil edilən faza əmələ gətirən komponentlərin hər biri suyun strukturuna və/və ya termodinamik halına təsir edərək iki müxtəlif struktura və/və ya hala malik olan su əmələ gətirir və həmin müxtəlif strukturlu sular konsentrasiyanın müəyyən qiymətindən böyük qiymətlərində ayrı-ayrı fazalara yığılaraq termodinamik tarazlıq halında olan ikifazalı sistem əmələ gətirirlər. İşdə bu hipotezi təsdiq etmək üçün xarici amillərin (temperatur, polimerlərin molekulyar kütləsi, bəzi əlavələr və s.) fazaəmələgəlmə prosesinə təsirinə baxılır.

Tədqiqat obyektləri və metodlar

İşdə İspaniyanın "Panreac" firmasının istehsal etdiyi, molekulyar kütlələri $M_n \approx 300 \div 20000$ intervalında olan polietilenqlikol (PEQ)- $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, «kimyəvi təmiz» və «xüsusi təmiz» qeyri-üzvi və üzvi duzlar, karbamid, tiokarbamid istifadə olunmuşdur. Bütün təcrübələr kvarts qablarında iki dəfə distillə olunmuş su ilə aparılmışdır.

Müxtəlif molekulyar kütləli polietilenqlikolun, qeyri-üzvi və üzvi duzların, əlavələrin ilkin məhlulları hazırlanmışdır. PEQ-in ilkin məhlulunu (adətən 40-50 %-li) hazırlamaq üçün müəyyən miqdar polimer çəkilmiş və su hamamında 100°C qızdırılmaqla 10-15 dəqiqə müddətinə suda həll olunmuşdur. Sterilizə etmək məqsədi ilə polimer məhlulu isti halda filtrdən süzülmüş və 20 q-lıq qablarda soyuducuda saxlanılmışdır. Duzların müxtəlif molyar konsentrasiyalı sulu məhlulları hazırlanmış və sonra çəkiyə görə %-lə konsentrasiya ilə ifadə edilmişdir. PEQ-in ilkin məhlulunun konsentrasiyasını dəqiq təyin etmək üçün liofil qurutma qurğusundan istifadə olunmuşdur. Daha stabil çəki və daha dəqiq

konsentrasiya almaq üçün qurudulmuş PEQ vakuumda rütubət götürən P_2O_5 üzərində 24 saat saxlanılmışdır və 0,01% dəqiqliklə ilkin konsentrasiya tapılmışdır. Hazırlanmış bütün məhlulların sıxlığı piknometrlə $0,001 \text{ q/sm}^3$ dəqiqliklə təyin olunmuşdur.

Polimer-duz-su ikifazalı sistemləri polimerin və duzun ilkin məhlullarını qarışdırmaqla alınmışdır. Adətən 2 q-lıq sistemlər hazırlanmışdır. Verilmiş tərkibli sistemi hazırlamaq üçün ilkin məhlullardan sınaq şüşəsində çəkilmiş və 2 q-a qədər su əlavə olunmuşdur. Sonra sistem intensiv qarışdırılaraq termodinamik tarazlıq halına qədər gözlənilmişdir. Prosesi sürətləndirmək üçün qarışdırılmış sistemləri tezliyi 4000 dövr/san olmaqla 20 dəqiqə müddətində sentrafuqaya qoyulmuşdur. Ayrı-ayrı təcrübələrdə göstərilmişdir ki, sistemlərin sentrafuqaya qoyulması və ya 3 saat gözlənilməsi ilə alınan termodinamik tarazlıq halları eynidir.

İşdə ikifazalı sulu polimer sistemlərinin əsas xarakteristikalarından biri faza diaqramında birfazlı (homogen) oblastı ikifazlı (heterogen) oblastıdan ayıran nöqtələrin həndəsi yeri olan binodal əyrisini qurmaq mövğud olan metoddan - bulanıqlıq metodundan istifadə olunmuşdur.

Bu metodla binodal əyrisini qurmaq üçün hazırlanmış ilkin məhlulların hərəsindən 1q götürülməklə həmin məhlullar qarışdırılır. Alınmış nöqtə ikifazalı oblasta aid olarsa, onda gözlə görünən bulanıqlıq məhlul (termodinamik tarazlıqda olmayan sistem olduğu üçün) alınır. Həmin sistemə su əlavə etməklə ikifazlı oblastdan bir fazalı oblasta (bulanıqlıqdan şəffaflığa) keçən kritik nöqtə qeyd edilir. Polimerlərin götürülmüş həcmi nisbətlerini dəyişməklə bu nöqtələrin sayını artıraraq faza diaqramında ikifazlı oblastdan bir fazalı oblasta keçən kritik nöqtələr alırıq ki, onların da həndəsi yeri həmin sistemin binodal əyrisi olur. Bu me-

totla birləşdirici xəttin meyl bucağını təyin etmək üçün sistemin eyni zamanda mövcud olan fazalarının həcmliəri təyin olunmuş və həcmliərin nisbətindən istifadə olunmuşdur. Təcrübələr göstərir ki, hər hansı sistem üçün birləşdirici xəttin meyl bucağı $tg \alpha_{BX}$ sabitdir və sistemin xarakteristikası ola bilər.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Məlumdur ki, suyun bir çox müxtəlif struktur modelləri mövcuddur [5,7]. Suyun ikili struktura malik olması fikrini irəli sürən Bernal və Fauler [6] olsa da, həmin fikri sonralar Samoylov məktəbi [8] zənginləşdirmişlər. Suyun termodinamik halını molekulların fəza orientasiyasının müxtəlifliyi və molekullar arasındakı hidrogen rabitələrinin intensivliyi müəyyən edir. Belə ki, molekullar arasındakı hər bir hidrogen rabitəsinə düşən enerjinin və molekulların fəza orientasiyasının dəyişməsi suyun halının və/və ya strukturunun dəyişməsinə göstərir. Bu mülahizələr müxtəlif maddələrin - həm yüksəkmolekullu, həm də kiçikmolekullu birləşmələrin - təsiri ilə suyun strukturunun dəyişməsinə izah etməyə imkan verir. Qeyd etmək lazımdır ki, yuxarıda istifadə olunan «suyun strukturunun dəyişməsi» və «suyun halının dəyişməsi» terminləri ekvivalentdirlər.

Duzları suda həll etdikdə mənfi və müsbət ionlar arasındakı Kulon qarşılıqlı təsiri təxminən səksən ($\epsilon \approx 81$) dəfə azalır və duz dissosiasiya edir, hidratlaşmış anionlar və kationlar yaranır. Samoylova görə ionun hidrat təbəqələrini sxematik təsvir etsək, ionun ətrafında üç su layının olmasını nəzərə almalıyıq. İonun yaxın ətrafında dipolları nizamlanmış bəzən «əlaqəli» və ya «bağlı» su adlanan hidrat su layı, ikinci layda strukturu köklü surətdə dəyişmiş su layı və sərbəst su layı. Məhlulların müasir nəzəriyyəsi elektrolit məhlullarının düzgün fiziki modelini verməyə imkan vermir, la-

kin məlum təcrübə tədqiqatların nəticələri dəqiq deməyə imkan verir ki, elektrolitlərin suda məhlullarındakı suyun strukturu təmiz suyun strukturundan kifayət dərəcədə fərqlənir.

Suda ionlu birləşmələrdən başqa özündə polyar qruplar saxlayan maddələrin həllolması da mümkündür. Bu maddələrin suda həllolması polyar qrupların su molekulları ilə hidrogen rabitəsi yaratması ilə izah olunur. Karbohidrogenlər, təsirsiz qazlar və digər qeyri-polyar birləşmələrin molekullarının ölçüləri böyüdükcə onların suda həll olması çətinləşir və hətta mümkün olmur. Tipik bioloji və sintetik makromolekulların ölçüləri isə bu molekulların ölçülərindən bir neçə tərtib böyükdür. Ona görə də belə molekulların suda həllolması üçün onlarda ionsuz hidrofilyar və ya ion qruplarının olması vacibdir. Məhz bu halda həmin qrupların su ilə qarşılıqlı təsiri sistemin sərbəst enerjisini elə dəyişdirir ki, həll olma mümkün olsun. Bu səbəbdən suda həll olan polimerlər ya ion qruplarına malik olur, ya da hidrofilyar təbiətli olur. Praktiki olaraq, suda həll olan bütün polimerlərə özündə iki qrup: hidrofob hidratlaşmada iştirak edən qruplar və su molekulları ilə dipol-dipol qarşılıqlı təsiri, ya da hidrogen rabitəsi yaradan qruplar saxlayan molekullar kimi baxmaq olar. Məsələn, $HO(-CH_2-CH_2-O-)_nH$ polietilenqlikolda $(-CH_2-CH_2-)$ hidrofob hissə və polimer zəncirinin hər bir özəyində su molekulları ilə hidrogen rabitəsi yarada bilən $(-O-)$ oksigen atomu vardır. Beləliklə, bir qayda olaraq verilmiş makromolekulun ətrafındakı suyun lokal strukturu ya makromolekulun hidrofilyar hissəsi ilə hidrogen rabitəsində olan su molekullarından, ya da qeyri-polyar hissə ətrafında bir-biri ilə nisbətən güclü hidrogen əlaqəsinə malik olan (hidrofob hidratlaşma) su molekullarından ibarət olur. Bu iki effektin təsiri nəticəsində yaranmış hidrofob-hidrofilyar balans hesabına

makromolekulun ətrafında suyun müəyyən strukturu formalaşır. Qeyd edək ki, təcrübi fiziki-kimyəvi metodlarla polimer molekulu ətrafında suyun yaranmış strukturunu detalları ilə tam izah etmək olmur. Lakin, bu lokal struktur kifayət qədər böyük olduğundan həmin hidrat təbəqəyə təmiz suyun strukturundan fərqlənən xarakterik strukturaya malik mikrofaza kimi baxmaq olar.

Məlum olduğu kimi, məhlulda iki molekul arasındakı qarşılıqlı təsir həlledici molekullarının iştirakı ilə baş verir. PEQ-in suyu güclü strukturlaşdırması müxtəlif təcrübi metodlarla müşahidə olunmuşdur. Ona görə də belə qəbul etmək olar ki, iki PEQ makromolekulu sulu məhlulda bir-birini spirtli məhluldakına nisbətən daha tez «hiss etməlidirlər». C.Bernal və R.Fauler [6] birinci dəfə olaraq maye suyun tetraedrik modelini verərək həm də elektrolit məhlullarında ionların təsiri ilə bəzi struktur və energetik dəyişmələrin mümkünlüyünü göstərmişlər. Başqa sözlə aşkar etmişlər ki, ionlar da qonşu su molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq suyun ilkin strukturunu dəyişirlər. Bu zaman böyük ölçülü, kiçik yüklü ionlar zəif hidratlaşmış olur və suyun özlülüyünü azaldırlar. Nisbətən kiçik ölçülü, böyük yüklü ionlar isə daha sıx struktur yaradır və uyğun olaraq suyun özlülüyünü çoxaldırlar. Qeyd edək ki, Bernal və Faulerın tədqiqatları suyun «strukturlaşdırılmasında» yeni dövrün başlanğıcını qoymuşdur. İonlarla su molekullarının qarşılıqlı təsirinə baxdıqda ionların hidratlaşması ön plana çəkilməlidir.

Beləliklə, yuxarıda deyilənləri yekunlaşdırdıqda belə nəticəyə gəlmək olar ki, suya daxil edilən istənilən yüksəkmolekullu və ya kiçikmolekullu maddələr suda mövcud olan strukturu və bu struktura uyğun halı dəyişir. Qeyri-üzvi duzlarla yanaşı üzvi duzların da suya təsiri böyük maraq kəsb edir. Bu duzlardan biri kimi $C_6O_7H_5Na_3$ –

limon turşusunun Na duzu tədqiqat obyekti kimi götürülmüşdür. Məlum olmuşdur ki, $C_6O_7H_5Na_3$ duzu ilə PEQ-in sulu qarışığında komponentlərin müəyyən konsentrasiyasında ikifazlı sistem əmələ gəlir. Tədqiq olunmuş ikifazlı sulu polimer sistemlərində olduğu kimi PEQ- $C_6O_7H_5Na_3$ - H_2O sisteminin eyni zamanda mövcud olan fazaları özlərində hər iki komponenti saxlasa da onların fazalardakı konsentrasiyaları müxtəlif olur (bax binodal əyrisi). Bu zaman əsas rolu su ilə fazaəmələgətirən komponentlər arasındakı qarşılıqlı təsir oynayır.

Şəkil 1-də molekulyar kütləsi $M_n \sim 6000$ olan polietilenqlikolla limon turşusunun Na duzunun sulu məhlulunun verdiyi ikifazlı sistemin binodal əyrisi və birləşdirisi xətt (BX), eyni zamanda BX-in ən kiçik kvadratlar metodu ilə tapılmış tənliyi verilmişdir. Tənlikdən göründüyü kimi BX-in meyl bucağının tangensi sabitdir və $tg \alpha_{BX} = -1,45$ -dir. Qeyd edək ki, bu molekulyar kütlə üçün BX-nin meyl bucağı sabitdir.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi ikifazlı sulu polimer sistemlərinin tədqiqi eyni zamanda ona görə aktualdır ki, belə sistemlərdə gedən proseslər canlı orqanizmdə gedən proseslərin modeli kimi qəbul edilə bilər [10,11]. Doğrudan da sistemin bir-birindən hidrofobluqlarına görə fərqlənən, eyni zamanda mövcud olan fazaları arasında bioloji maddələrin paylanması arasındakı qarşılıqlı təsirin araşdırılması orqanizmdə daşınması qanla həyata keçirilən maddələr mübadiləsinin mexanizmini başa düşməyə kömək edər [2,4].

Cədvəl 1-də PEQ(15000)- $C_6O_7H_5Na_3$ - H_2O ikifazlı sisteminin heterogen oblastdan götürülmüş nöqtələrə uyğun sistemlərin və həmin ilkin sistemlərin eyni zamanda mövcud olan fazalarının polimer və duz tərkibi verilmişdir. Həmin cədvəldə tədqiq olunmuş sistemin BX-lərinin meyl bucağının

tangensi də verilmişdir. Cədvəldən görün-
düyü kimi BX-nin meyl bucağının tangen-
sinin orta qiyməti ($\overline{tg\alpha_{BX}} = -1,54$) mole-
kulyar kütləsi $M_n \sim 6000$ olan PEQ-in iştirakı
ilə olan sistemdən fərqlənir (PEQ-6000 üçün
 $\overline{tg\alpha_{BX}} = -1,45$ -dir). Qeyd etmək lazımdır
ki, xarici amillərin sistemin halının dəyiş-
məsi onun binodal əyrisi dəyişməz qaldığı
halda belə, BX-in meyl bucağının dəyişmə-
si ilə müşayiyyət olunur.

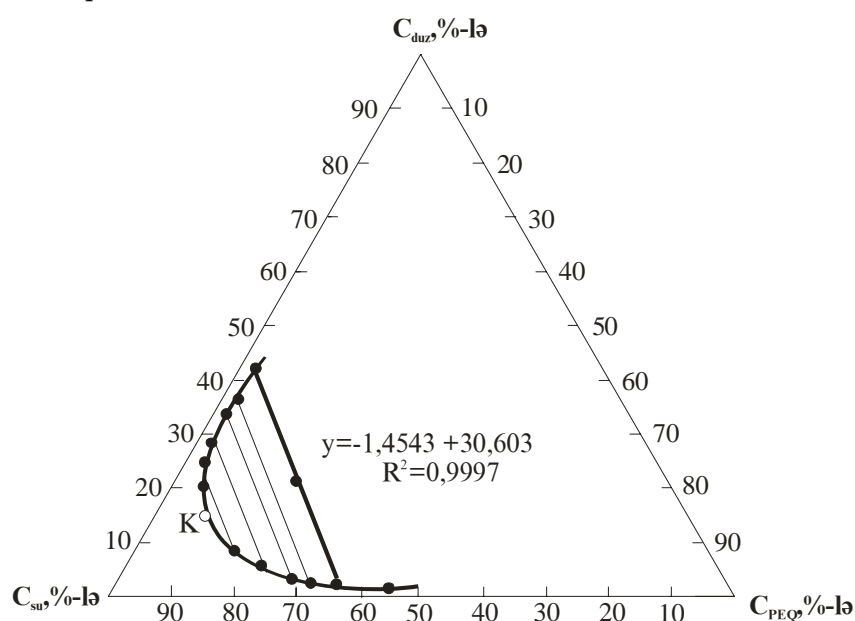
Cədvəl 1. PEQ(15000)- C₆O₇H₅Na₃-H₂O ikifazalı sis-
teminin fazalarının tərkibi (bütün konsen-
trasiyalar %-lə verilmişdir, $\pm 0,01\%$ dəqiq-
liklə)

№	İlkin sistem		Yuxarı faza		Aşağı faza		$tg\alpha_{BX}$
	PEQ	Duz	PEQ	Duz	PEQ	Duz	
1	14,06	10,30	21,08	7,43	1,82	16,20	-1,52
2	14,35	10,97	24,20	6,30	0,60	17,40	-1,55
3	14,02	11,60	26,10	6,10	0,34	18,50	-1,54
4	14,05	11,57	26,50	6,00	0,30	18,60	-1,54
5	14,04	12,03	27,60	5,50	0,24	19,03	-1,53
6	13,52	13,01	29,90	5,00	0,20	19,60	-1,56

Polimer-su ikifazalı sistemlərinə fazalara
ayrılma mexanizminin molekulyar aspekt-
lərini tədqiq etdikdə bu prosesdə suyun
həllədicisi rolunu malik olması haqqında hipot-
tez bir daha təsdiq olunur. Belə ki, həm

polimer-polimer-su, həm də polimer –
elektrolit ikifazalı sistemlərinə fazaəmə-
ləgətirən komponentlərin (polimer və du-
zun) təsiri ilə sistemdə suyun iki müxtəlif
strukturu yaranır və bu su strukturları
ayrı-ayrı fazaların əsasını təşkil edir. Ter-
modinamik tarazlıq halında komponent-
lərin böyük konsentrasiyasında həmin st-
rukturlar sistemin eyni zamanda mövcud
olan fazalarında cəmlənilirlər. PEQ-lə iki-
fazlı sistem verən duzların əmələ gətirdiyi
ikifazlı sistemlərdə fazalara ayrılma pro-
sesinə xarici amillərin (temperaturun, kar-
bamidin, tiokarbamidin, etil spirtinin və s.)
təsirinin tədqiqi nəticəsində də sistemin
eyni zamanda mövcud olan fazalarında iki
müxtəlif strukturlu suyun mövcudluğu təs-
diq etmək olar və bu aşağıdakı mülahizə-
lərdən bir daha aydın görünür.

PEQ - C₆O₇H₅Na₃ - H₂O ikifazlı sistemində
fazalara ayrılma məhz iki müxtəlif struk-
turlu suyun yaranması hesabına baş verir-
sə, suyun strukturuna təsir edən istənilən
xarici amilin təsiri ilə sistemin əsas xarak-
teristikaları olan binodal əyrisi və BX-in meyl
bucağı dəyişməlidir. Belə xarici təsirlərdən
biri fazaəmələgətirən komponentlərdən biri
olan polimerin molekulyar kütləsi ola bilər.



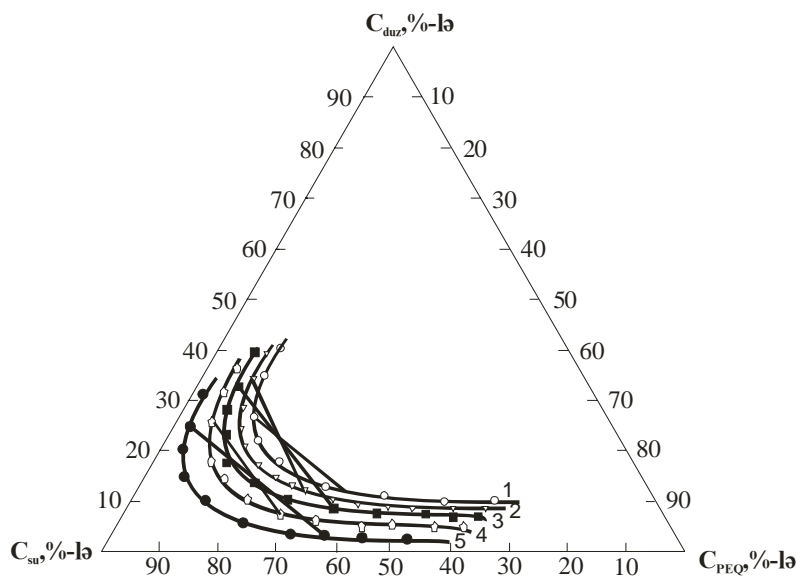
Şəkil 1. PEQ (6000)-limon turşusunun Na duzu – su ikifazalı sisteminin binodal əyrisi və birləşdirici xətti

İkifazalı sulu polimer sistemləri tədqiq olunarkən bu sistemlərin fiziki-kimyəvi xassələrinə polimerin molekulyar kütləsinin təsirinin öyrənilməsi yuxarıda qeyd olunmuş hipotezin təsdiqinə özünün böyük payını vermişdir. Bu səbəbdən işdə polimerin molekulyar kütləsinin PEQ - $C_6O_7H_5Na_3$ - H_2O sisteminin hal diaqramlarına təsiri tədqiq olunmuşdur. Şəkil 2-də həmin tədqiqatların nəticələri verilmişdir. Sistem üç komponentli olduğundan hal diaqramları Qibbs koordinatlarında verilmişdir.

Cədvəl 2-də isə PEQ - $C_6O_7H_5Na_3$ - H_2O sisteminin fazalarının polimer və duz tərkibi verilmişdir. Şəkil 2-dən və eləcə də cədvəldən görüldüyü kimi PEQ- in molekulyar kütləsi artdıqca sistemin binodal əyrisi homogen oblasta tərəf sürüşür, fazalara ayrılma prosesi komponentlərin daha kiçik konsentrasiyalarında baş verir. Bu effekt digər sistemlərin tədqiqi zamanı da müşahidə olunmuşdur. Alınan nəticəni belə izah etmək olar ki, polimerin molekulyar kütləsi artdıqca onun hidrat təbəqəsindəki su molekullarının sayı artır və sistemdə sərbəst su molekullarının sayı azalır, həllolma çətinləşir, müxtəlif strukturlu suyun fazalara ayrılması baş verir. Qeyd edək ki, limon turşusunun Na duzunun sulu məhlulu ilə

dekstran və fikollun sulu qarışığında ikifazlı sistemin alınması da araşdırılmış və bu qarışıqlarda komponentlərin müxtəlif konsentrasiyalarında ikifazlı sistem alınmamışdır. Bizim fikrimizcə, polimerduz-su sistemlərində ikifazlı sistemin alınmaması polimer molekulyarının suda yaratdığı hidrat təbəqənin fəza ölçüləri ilə duzun suda həll olması nəticəsində alınan ionların ətrafındakı hidrat təbəqənin ölçüləri arasındakı uyğunsuzluqla bağlıdır. Bu uyğunsuzluq PEQ olan halda daha çox olduğundan müxtəlif strukturlu suların bir-birində qeyri məhdud həll olması nəticəsində fəzalara ayrılma baş vermir.

Suyun strukturuna təsir edən xarici təsirlərdən biri də temperaturdur [9]. Temperatur artdıqca hidrogen rabitələri qırılır və məhlulda suyun strukturu dağılır. PEQ - $C_6O_7H_5Na_3$ - H_2O sisteminə temperaturun artması fazalara ayrılma prosesini sürətləndirir. Alınmış təcrübə faktı izah etmək üçün qəbul etmək olar ki, temperatur artdıqca dissosiasiya dərəcəsi artır və əmələ gəlmiş ionların hidrat təbəqəsi ilə uyuşmaz olan strukturlaşmış suyun konsentrasiyası artır və birgə həllolma çətinləşir, fazalara ayrılma baş verir.



Şəkil 2. PEQ- $C_6H_7O_5Na_3$ - su ikifazlı sisteminin polimerin müxtəlif molekulyar kütlələri üçün binodal əyriləri ($t=25^\circ C$) 1-300; 2-600; 3-2000; 4-6000; 5-20000

Cədvəl 2. PEQ- C₆O₇H₅Na₃ -H₂O ikifazalı sisteminin fazalarının tərkibi (bütün konsentrasiyalar %-lə verilmişdir, ± 0,1% dəqiqliklə)

PEQ -in molekulyar çəkisi	İlkin sistem		Yuxarı faza		Aşağı faza	
	PEQ	Duz	PEQ	Duz	PEQ	Duz
1500	12,1	17,0	23,8	9,0	1,2	23,6
	10,2	19,0	30,1	6,6	1,8	24,0
	10,7	20,2	30,4	6,4	1,4	26,6
	11,1	21,1	31,3	6,2	1,3	27,8
	11,4	21,9	31,8	5,9	1,1	28,3
3000	9,1	16,0	18,6	9,4	3,6	19,5
	10,1	16,0	20,8	9,0	2,1	21,2
	11,0	16,1	21,8	8,4	1,0	23,2
	13,5	16,1	25,6	7,2	0,8	25,4
	14,4	16,2	27,8	6,4	0,6	26,4
6000	8,0	14,0	15,8	9,0	2,5	17,4
	10,5	13,0	19,8	8,1	2,2	18,3
	11,4	13,2	20,6	7,5	2,0	18,8
	12,1	13,4	22,0	7,1	1,8	19,6
	13,0	13,4	24,4	6,4	1,6	20,4
20000	4,0	14,0	13,0	8,5	1,6	15,2
	9,2	12,1	16,5	7,6	1,3	16,5
	10,1	12,5	17,6	7,5	1,2	17,0
	11,5	13,6	18,7	7,4	1,1	17,6
	12,0	14,2	20,1	7,3	1,0	18,6
	12,5	14,5	21,2	7,0	1,0	19,0

Polimerin molekulyar kütləsinin və temperaturun polietilenqlikol-duz-su sistemlərinin hal diaqramlarına təsiri göstərir ki, ikifazalı sistemin əmələ gəlməsində su həlləyici rola malikdir. Məlum olmuşdur ki, polietilenqlikolu sulu məhlulunda polimerin iştirakı ilə hidrofob hidrasiya və H rabitələri hesabına hər hansı su strukturu mövcuddur. Bu məhlula duz əlavə etdikdə sistemdə ikinci fazanın özəyi olan suyun yeni strukturu və/və ya halı əmələ gəlir. Komponentlərin konsentrasiyasının kiçik qiymətlərində termodinamik tarazlıq halında sistemin sərbəst enerjisi bir-birindən fərqlənən iki müxtəlif su strukturunun bir-birində həll olmasına kifayət edir. Konsentrasiya artdıqca sistemin sərbəst enerjisi $\Delta G = 0$ olur və fazalara ayrılma baş verir. Beləliklə, Məsimov, Zaslavski və digərləri tərəfindən verilmiş [2,3] hipotez bir daha

polimer-duz-su sistemləri üçün də təsdiq olunur: Faza əmələ gətirən komponentlərin təsiri ilə sistemdə suyun strukturu və/və ya halı elə dəyişir ki, yaranacaq fazaların özəyi olan iki müxtəlif su strukturu və/və ya halı yaranır və komponentlərin konsentrasiyasının müəyyən qiymətindən böyük qiymətlərində sistemin fazalara ayrılması baş verir.

Polimer-polimer-həlləyici sistemlərinin xarakteristikalarına temperaturun təsirinə xarakterik sistemin faza diaqramının formasında özünü göstərir. Qeyd etmək lazımdır ki, polimerlərin molyar kütlələrinin dəyişməsinin, həlləyici ilə polimerlərin qarşılıqlı təsirlərinin müxtəlifliyinin, komponentlərin eyni bir həlləyicidə uyuşmazlığına təsiri olduqə kimi temperaturun da təsiri özünü faza diaqramının binodallarının forma və xarakterində, kritik nöqtələrin (istər FAYKN, istərsə FAAKN) yerləşdiyi konsentrasiya oblastında və s. biruzə verməlidir.

Polimer-polimer-su və polimer-duz-su ikifazalı sistemlərdə fazalara ayrılmanın kritik nöqtələrinin fərqlənməsi, yəni polimer - polimer-su sisteminin FAYKN-ə, polimer-duz-su sisteminin isə FAAKN-ə malik olmaları, yəqin ki, məhlulların həllolma istiliklərinin işarəsi ilə əlaqədardır. Bir mayenin digər mayədə həllolma prosesi müəyyən mənada buxarlanma prosesinə analojidir. Hər iki halda verilən maddənin hissəciklərinin (molekullar, ionlar və s.) qarışıq fazaya keçməsinin əsasında onların istilik hərəkətləri durur. Termodinamikaya görə, bu o deməkdir ki, verilmiş şəraitdə adətən, entropiya faktoru enerji faktorunu üstələyir. Həll olan maddənin hissəciklərini bir-birindən aralayıb (onların cazibə qüvvələrinə qarşı iş görərək) məhlula köçürmək üçün enerji tələb olunur. Bu sərf olunan enerji və ya görülən iş həlləyici molekulları ilə həll olan maddənin molekulları arasındakı qarşılıqlı cazibə qüvvələrinin

hesabına olur. Bu zaman sərf olunan enerji həllolma istiliyi adlanır. Bəzi sistemlərdə həllolma zamanı istilik udulur. Bu halda həllolmaya sərf olunan enerji həlledicinin daxili enerji ehtiyatı hesabına olduğundan həlledici soyuyur və bununla əlaqədar məhlul da soyuyur. Belə sistemlərə misal olaraq praktiki olaraq bütün duzların suda həll olmasını göstərmək olar. Ümumiyyətlə, həllolma prosesində istiliyin udulması qeyri-polyar molekulları assosiasiya olunmuş həlledici mühitinə daxil etdikdə (bu zaman həlledicinin assosiasiya dərəcəsi azalır) və ya assosiasiya olunmuş maddəni qeyri-molyar həllediciyə daxil etdikdə (bu zaman assosiatın molekulları arasındakı rabitələrin dağılmasına enerji sərf olunur) baş verir. Hər iki halda istilik hərəkəti tam həllolma üçün kifayət etmir.

Lakin bəzi hallarda həllolma prosesi məhlulun soyuması ilə yox, onun qızması ilə, yəni istiliyin ayrılması ilə müşayiyyət olunur. Bu onunla izah olunur ki, həll olan maddənin molekulları ilə həlledici molekulları arasındakı güclü qarşılıqlı cazibə qüvvələri hesabına onlar birləşərək xüsusi komplekslər əmələ gətirirlər və bu zaman istilik ayrılır və əks təsir göstərən faktorlar üstün gəlir. Bu zaman ayrılan istiliyin hesabına məhlul qızır. Buna misal olaraq sulfat turşusunun suda həllolmasını göstərmək olar.

Təbiətə bir-birinə yaxın olan maddələr bir-birində həll olduqda isə molekulların köçürülməsi üçün enerji tələb olunmur və məhlulun temperaturu sabit qalır. Bu onu göstərir ki, məhlulun bütün komponentləri arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələri eynidir. Bu zaman komponentlərin tam qarışaraq məhlul əmələ gətirməsi üçün entropiya faktoru kifayət edir.

Qeyd edək ki, suyun strukturunu dağdan amil kimi karbamidin və eləcə də, bir çox qeyri-üzvi duzların, şəkərlərin və spirtlərin ikifazlı polimer-polimer-su sistemlərinin fiziki-kimyəvi xassələrinə təsiri tədqiq olunmuşdur. Alınmış nəticələri yuxarıdakı hipotezi qəbul etməklə, asanlıqla izah etmək olur.

ƏDƏBİYYAT

1. Альбертсон П.А. Разделение клеточных частиц и макромолекул. - М.: Мир, 1974, - 384 стр.
2. Zaslavsky B.Y., Aqueous Two-Phase Partitioning, Marcel Dekker, New York, 1995, -256 p.
3. Масимов Э.А., Заславский Б.Ю., Багиров Т.О., Боровская А.А., Гасанова Г.З., Гуляева Н.Д., Левин В.Ю. Водные двухфазные системы, образуемые неионными полимерами. I. Влияние неорганических солей на разделение фаз, ДАН СССР, т. 288, № 4, 1986.
4. Məsimov E.Ə. Bioloji sistemlərdə suyun rolu. Hidrofobluq, monoqrafiya, Bakı, 2008, - 328 s.
5. www.lsbu.ac.uk/water
6. Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов. Усп. физ. наук, 1934, т.14, с.586-644.
7. Chumaevskii N.A. and Rodnikova M.N. Some peculiarities of liquid water structure, J. Mol. Liquids, 2003, v.106, pp.167-177.
8. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. - М.:Изд-во АН СССР, 1957, с.285.
9. Bağirov T.O. İkifazlı sulu polimer sistemləri və onların əsas xarakteristikaları, Bakı, BDU, 2005, - 56 səh.
10. Məsimov E.Ə., Bağirov T.O. İkifazlı su-polimer sistemlərində paylanma metodu vasitəsilə makromolekulların nisbi hidrofobluqlarının tədqiqi// AMEA-nın xəbərləri, fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, fizika və astronomiya, 2006, XXVI cild, №5, səh.132-140.
11. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Гасанова Х.Т. Определение параметра взаимодействия между фазаобразующими компонентами двухфазных водно-полимерных систем, Изв. ВУЗов, Химия и химическая технология, т.51, №2, 2008