

3. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. *Термодинамика растворов и смесей полимеров*. Киев: Наукова Думка, 1984, 300 с. [Nesterov A.E., Lipatov Yu.S. *Thermodynamics of polymer solutions and mixtures*. Kiev: Naukova Dumka, 1984, 300 p. (In Russ.)]
4. Zaslavsky B. *Aqueous Two-Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications*. NY: Marcel Dekker, 1994, 212 p.
5. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Гасанова Х.Т. Журнал изв. вузов «Химия и химическая технология», 2008, т. 51, вып. 2, с. 123-126. [Masimov E.A., Bagirov T.O., Hasanov H.T. *Journal of universities News "Chemistry and Chemical technology"*, 2008, vol. 51, iss. 2, pp. 123-126 (In Russ.)]
6. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Саламова У.Р., СалехАзерпур *Вестник Бакинского Университета, серия физико-математических наук*, 1998, № 2, с. 82-85. [Masimov E.A., Bagirov T.O., Salamova Y.R., Saleh Azerpur News of Baku University, a series of physical and mathematical sciences, 1998, no. 2, pp. 82-85 (In Russ.)]
7. Масимов Э.А., Багирова С.Р., Багиров Т.О. *Матер. XI междунар. науч.-техн. конф. «Актуальные вопросы биологической физики и химии. БФФХ-2016»*. Севастополь, 2016, т. 2, с. 75-79. [Masimov E.A., Bagirova S.R., Bagirov T.O. *Proceedings of XI International Science-Technical Conference «Aktualnie voprosy biologicheskoy fiziki i himii. BFFH-2016»*. Sevastopol, 2016, vol. 2, pp. 75-79. (In Russ.)]
8. Scott R. Prediction of thermodynamic properties of polymer solutions. *J. of Chemical Physics*, 1949, vol. 17, pp. 279-285.
9. Степанов Н.Ф. Водородная связь: как ее понимать. *Соросовский образовательный журнал*, т. 7, № 2, 2001, с. 28-34. [Stepanov N.F. Hydrogen bond: how to understand it. *Sorosovskiy Obrazovatelniy Journal*, 2001, vol. 7, no. 2, pp. 28-34. (In Russ.)]
10. Масимов Э.А., Исмаилова Р.Н. ЯМР-исследования влияния карбамида на структуру воды. *Вестник Бакинского Университета*, 2004, № 2, с. 148-153. [Masimov E.A., Ismailova R.N. NMR studies of the effect of carbamide on the structure of water. *News of Baku University*, 2004, no. 2, pp. 148-153 (In Russ.)]
11. Allen G., Gee G., Nicholson J.P. The miscibility of polymers. *Polymer*, 1960, vol. 1, no. 1 pp. 56-62.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ ВОДНОСОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

Масимов Э.А., Прудько В.В., Багиров Т.О., Багирова С.Р., Насирова Б.Д.

Бакинский Государственный Университет

ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ1148, Азербайджан

e-mail: baghirov-t@mail.ru

Аннотация: В работе исследованы разбавленные водные растворы полиэтиленгликолей с разными молекулярными массами и те же растворы при добавлении солей $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$. Для исследований использовали капиллярный вискозиметр Убеллоде. Для всех растворов различных фракций полиэтиленгликоля с различными концентрациями ПЭГ и солей определяли характеристическую вязкость $[\eta]$. Используя значения характеристической вязкости, вычисляли коэффициенты K и α , входящие в уравнение Марка-Хаувинка-Куна ($[\eta] = KM^\alpha$). Коэффициенты K и α связаны с конформацией и структурой макромолекул, природой полимера и растворителя.

Как показали эксперименты, с добавлением $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ в водные растворы ПЭГ, характеристическая вязкость уменьшается, α увеличивается, а K уменьшается и при этом тем больше, чем больше концентрация соли. Увеличение α свидетельствует об увеличении объема макромолекул ПЭГ, большей проницаемости клубка макромолекулы. Константа K характеризует взаимодействие между полимерными сегментами и молекулами растворителя. Уменьшение K свидетельствует о разворачивании макромолекул. Поскольку характеристическая вязкость в присутствии солей снижается, а α увеличивается, то можно предположить, что с увеличением объема макромолекул (а это свидетельствует о повышении качества растворителя) разворачиваемые молекулы ориентируются в потоке и это приводит к снижению характеристической вязкости. Можно сказать, что при добавлении солей взаимодействия полимер-растворитель оказываются предпочтительней взаимодействий, полимер-полимер и растворитель-растворитель.

Ключевые слова: полиэтиленгликоль, характеристическая вязкость, разбавленные растворы, неорганические соли.

**INTRINSIC VISCOSITY OF WATER-SOIL
SOLUTIONS OF POLYETHYLENE GLYCOLS**

Masimov.E.A., Prudko.V.V., Baghirov.T.O., Bagirov.S.P., Nasirova.B.D.

Baku State University

Z.Khalilov St.,23, Baku, AZ1148, Azerbaijan

e-mail: baghirov-t@mail.ru

Abstract: In this article it was investigated water solutions of PEG with various molecular mass and the same solutions with adding salts $Al_2(SO_4)_3$ and $Fe_2(SO_4)_3$. For study was used Ubbelohde type capillary viscometer. For all solutions of polyethylene glycol with various fractions of PEG and salts, Intrinsic Viscosity was determined $[\eta]$. Using the values of the intrinsic viscosity, was calculated K and α parameters by the Mark-Houwink-Kuhn ($[\eta] = KM^\alpha$). Coefficients K and α are related to conformation and structure of macromolecules, nature of the polymer and solvent.

As experiments have shown, with the addition of $Al_2(SO_4)_3$ and $Fe_2(SO_4)_3$ to aqueous solutions of PEG, the intrinsic viscosity decreases, α increases, but K decreases with the increasing of concentration of salt. An increase in α indicates an increase in the volume of PEG macromolecules, greater permeability of the globule of the macromolecule. The constant K characterizes the interaction between polymer segments and solvent molecules. Reduction of the K coefficient reports unfolding of a macromolecule. Since the intrinsic viscosity in the presence of salts decreases and α increases, it can be assumed that with the increase in the volume of macromolecules (which indicates an increase in the quality of the solvent), the unfolding molecules are oriented in the flow and this leads to a decrease in the intrinsic viscosity. It can be said that the addition of salts the polymer-solvent interaction proves to be preferable to interactions, polymer-polymer and solvent-solvent.

Key words: polyethylene glycol, intrinsic viscosity, dilute solutions, inorganic salts.

Одним из самых распространенных методов исследования индивидуальных жидкостей и растворов является вискозиметрический метод [1]. При изучении разбавленных растворов полимеров определяют характеристическую вязкость. Вязкость растворов полимеров зависит прежде всего от факторов, определяющих объем, занимаемый макромолекулой в растворе: от величины молекулярной массы, характера взаимодействия растворителя с полимером, от строения полимера (например разветвленности), от концентрации раствора и от температуры. Влияние на вязкость этих факторов служит предметом многочисленных исследований.

При изучении растворов полимеров одной из важных задач является изменение свойств растворов полимеров при изменении качества растворителя. Изменение качества растворителя приводит к изменению конформации макромолекул, структуры растворителя и взаимодействий полимер-растворитель. Если растворителем является вода, то изменения её свойств можно добиться, например, путем добавления различных солей. Широко известно, что присутствие различных ионов в воде изменяет её термодинамическое состояние, что сказывается на поведении высокомолекулярных соединений в водной среде [2]. Добавляемые соли влияют одновременно как на структуру воды, так и на полимер.

Успешное применение полиэтиленгликолей (ПЭГ) в медицине, молекулярной биологии и биохимии, в косметике и в разных отраслях промышленности ставит вопрос о всё более подробном изучении химических и физико-химических свойств полиэтиленгликолей, рассмотрении особенностей молекулярного строения водных растворов полиэтиленгликолей и их изменении при добавлении других компонентов [3,4].

В работе исследованы разбавленные водные растворы полиэтиленгликолей с различными молекулярными массами (от 1500 до 40000) и те же растворы при добавлении нейтральных солей, а именно $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$. Концентрации полиэтиленгликолей меняли от 1,5 вес.% до 0,47 вес.%. Концентрации $Al_2(SO_4)_3$ – от 0,001 до 0,005 молей, $Fe_2(SO_4)_3$ – 0,004 молей.

Для определения вязкости разбавленных растворов наибольшее распространение получил капиллярный вискозиметр Уббелюде, используемый в данной работе. Его преимущество перед другими капиллярными вискозиметрами состоит в том, что растворы разных концентраций можно получить непосредственно в самом вискозиметре, добавляя заранее рассчитанное количество растворителя.

Прежде чем находить характеристическую вязкость для всех растворов различных фракций полиэтиленгликоля с различными концентрациями ПЭГ и солей определяли время истечения растворителей ($\tau_{p-ль}$) и растворов (τ_{p-p}) и по ним находили относительную вязкость $\left(\eta_{отн} = \frac{\tau_{p-p}}{\tau_{p-ль}} \right)$, затем удельную вязкость $\left(\eta_{уд} = \frac{\eta_{p-p} - \eta_{p-ль}}{\eta_{p-ль}} = \eta_{отн} - 1 \right)$, далее

приведенную вязкость $\eta_{прив} = \frac{\eta_{уд}}{c}$ (c - концентрация) [5]. Чтобы исключить влияние концентрации, т.е. влияние взаимодействия молекул на вязкость растворов полиэтиленгликолей, строили графики зависимости $\eta_{прив} = f(c)$; экстраполировали на бесконечное разбавление и таким образом находили характеристическую вязкость $[\eta]$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{прив})_{c \rightarrow 0} = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}.$$

Для более точного определения значений характеристической вязкости на график, одновременно со значениями приведенной вязкости, наносили значения логарифмической ($\ln \eta_{отн}/c$) вязкости для разных концентраций

полиэтиленгликолей. Точка пересечения этих зависимостей с осью ординат и соответствует значению характеристической вязкости. Пересечение этих двух зависимостей в одной точке оси ординат указывает на точность экспериментальных данных. Подобным образом были определены характеристические вязкости для всех исследуемых растворов.

По полученным экспериментальным значениям характеристической вязкости $[\eta]$ были определены коэффициенты K и α , входящие в уравнение Марка-Хаувинка-Куна ($[\eta] = KM^\alpha$) и связанные с конформацией и структурой макромолекул, природой полимера и растворителя. Как показали опыты [6], характеристическая вязкость растворов полиэтиленгликолей растет с увеличением молекулярной массы (M) полимера, поскольку с ростом массы растет и объем, занимаемый макромолекулой в растворе, что затрудняет передвижение молекул растворителя. С добавлением солей характеристическая вязкость $[\eta]$ для всех растворов уменьшается и тем больше, чем выше концентрация соли.

Исходя из значений характеристической вязкости, полученных для всех фракций полиэтиленгликоля, строили зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$. Согласно уравнению Марка-Хаувинка-Куна в логарифмическом виде ($\lg \eta = \lg K + \alpha \lg M$) зависимости $\lg[\eta] = f(\lg M)$ должны представлять прямые линии, которые после экстраполяции до пересечения с осью ординат $\lg[\eta]$ дают значения коэффициентов K , равных отрезкам, отсекаемых на оси ординат. Коэффициенты α равны тангенсам углов наклона прямых линий $\lg[\eta] = f(\lg M)$.

Коэффициент K – константа для данного полимергомологического ряда в данном растворителе, зависящая от свойств молекул растворенного вещества и растворителя, от характера их взаимодействия. α – коэффициент, характеризующий в основном форму или конформацию макромолекул в растворе и зависящий от всех факторов, влияющих на конформацию цепи полимера, в частности, от качества растворителя, температуры и др. [7].

Как показали эксперименты, при добавлении солей $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ в водные растворы полиэтиленгликолей, α увеличивается, а K уменьшается, при этом тем больше, чем больше концентрация соли. Увеличение α свидетельствует об увеличении объема макромолекул ПЭГ, большей проницаемости клубка макромолекулы. Константа K характеризует взаимодействие между полимерными сегментами и молекулами растворителя. Уменьшение K свидетельствует о разворачивании макромолекул.

Поскольку характеристическая вязкость в присутствии солей снижается, а коэффициент α увеличивается, то можно предположить, что с увеличением объема макромолекул (а это свидетельствует о повышении качества растворителя) разворачиваемые макромолекулы ориентируются в потоке и это приводит к снижению характеристической вязкости.

Подводя итоги о влиянии $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ на водные растворы полиэтиленгликолей, можно сказать, что в целом экспериментальные данные свидетельствуют об улучшении качества растворителя при добавлении этих солей, в результате чего взаимодействие полимер-растворитель оказываются предпочтительней взаимодействия полимер-полимер и растворитель-растворитель. Это приводит к увеличению объема макромолекул в результате их разворачивания; добавление солей приводит к ориентации разворачиваемых макромолекул в потоке и упорядочению структуры растворов.

Список литературы / References:

1. Калоус В., Павличек З. *Биофизическая химия*. М.: Мир, 1985, 446 с. [Kalous V., Pavlicek Z. *Biophysical chemistry*. М.: Mir, 1985, 446 p. (In Russ.)]
2. Самойлов О.Я. *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов*. М.: изд. АН СССР, 1967, 182 с. [Samoylov O.Ya. *Structure of aqueous solutions of electrolytes and hydration of ions*. М.: izd. AN SSSR, 1967, 182 p. (In Russ.)]
3. *Энциклопедия полимеров*. М.: Сов. энци., 1974, т. 2, 1032 с. [Encyclopedia of polymers. М.: Sovetskaya Enciclopedia, 1974, vol. 2, 1032 p. (In Russ.)]
4. Koob A.O., Colby J.M. and Borgens R.B. *Behavioral recovery from traumatic brain injury after membrane reconstruction using polyethylene-glycol*. Journal of Biological Engineering, 2003, vol. 2, iss. 9, doi: 10.1186/1754-1611-2-9.
5. Тареп А.А. *Физикохимия полимеров*. М.: Химия, 1978, 544 с. [Tager A.A. *Physicochemistry of polymers*. М.: Chemistry, 1978, 544 p. (In Russ.)]
6. Масимов Э.А., Прудко В.В., Багиров Т.О., Багиров А.А. Изучение зависимости структуры водных растворов ПЭГ от молекулярной массы и концентрации. *Журнал Кавказского университета. Наука/Физика*, Баку, 2010, т. 1, № 29, с. 100-105. [Masimov E.A., Prudko V.V., Bagirov T.O., Bagirov A.A. Study of the dependence of the structure of aqueous solutions of PEG on the molecular weight and concentration. Journal of Qafqaz University. Science/Physics, Baku, 2010, vol. 1, no. 29, pp. 100-105 (In Russ.)]
7. Твердохлебова И.И. *Конформация макромолекул*. М.: Химия, 1981, 284 с. [Tverdokhlebova I.I. Conformation of macromolecules. М.: Chemistry, 1981, 284 p. (In Russ.)]