

## ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ДЕКСТРАН-ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН-ВОДА

Масимов Э.А., Прудко В.В., Багирова С.Р., Ширинов Н.З., Багиров Т.О.  
Бакинский Государственный Университет  
ул. З.Халилова, 23, г. Баку, AZ1148, Азербайджан,  
e-mail: baghirov-t@mail.ru

**Аннотация.** С помощью теория Флори-Хаггинса для растворов полимеров вычислены термодинамический параметр взаимодействия компонентов двухфазной системы декстран-поливинилпирролидон-вода. Получено, что с изменением условия образования двухфазных системы, параметр взаимодействия декстран-поливинилпирролидон не изменяется и величина его очень мала, а величины параметры взаимодействия декстран-вода и поливинилпирролидон-вода значительно больше и изменяются корреляционной зависимостью с изменением температуры системы. А также вычислены параметр взаимодействия между компонентами системы полиэтиленгликоль- $C_4O_6H_4Na_2-H_2O$ . Полученными результатами подтверждаются возможности использования теория Флори-Хаггинса для водных растворах полимеров.

**Ключевые слова:** теория Флори-Хаггинса, несовместимость полимеров, водно-полимерные двухфазные системы, фазовое расслоение.

## PARAMETERS OF INTERACTION BETWEEN COMPONENTS IN THE TWO-PHASE SYSTEM OF DEXTRAN-POLYVINYLPIRROLIDONE-WATER

Masimov E.A., Prudko V.V., Bagirova S.R., Shirinov N.Z., Bagirov T.O.  
Baku State University  
Z.Khalilov St.,23, Baku, AZ1148, Azerbaijan,  
e-mail: baghirov-t@mail.ru

**Abstract.** By using the Flory-Huggins theory for polymer solutions the thermodynamic parameters of interaction between phase-forming components of two-phase systems dextran-polyvinylpyrrolidone-water were calculated. It is obtained, that the dextran-polyvinylpyrrolidone interaction parameter does not change and is very small, but the interaction parameters for dextran-water and polyvinylpyrrolidone-water are sufficiently large and are changed by correlation dependence. The interaction parameters between the components polyethylene glycol- $C_4O_6H_4Na_2-H_2O$  were calculated. The obtained results confirms that the Flory-Huggins theory is applicable for water solutions of polymers.

**Key words:** Flory-Huggins theory, incompatibility of polymer, two-phase systems water-polymer, phase separation.

Основы статистической термодинамики растворов полимеров, на которых базируются современные представления о смесях полимеров в общем растворителе, были разработаны независимо друг от друга Флори и Хаггинсом [1-3]. Теория Флори-Хаггинса основана на решеточной модели раствора при условии, что молекула полимера занимает ряд примыкающих друг к другу ячеек решетки, а молекула растворителя – одну ячейку. Привлеченная Флори теория регулярных растворов Гильдебранда [3] рассматривает растворы, образование которых происходит без изменения объема и с энтропией смешения, равной идеальной энтропии смешения. Эта теория пригодна лишь для растворов компонентов, молекулы которых малополярны, имеют молекулярное поле шаровой симметрии и смешиваются с пренебрежимо малым изменением объема. Допущение идеальной энтропии смешения при отличном от нуля тепловом эффекте смешения, представляет собой допущение о независимости расположения молекул в растворе от теплового эффекта. Учет неравномерности распределения молекул компонентов был положен в основу теории строго регулярных растворов. Эта теория основана на решеточной модели, в которой приняты следующие допущения: 1) структура считается квазикристаллической; 2) учитывается взаимодействие лишь между ближайшими молекулами; 3) потенциальная энергия включает конфигурационную и акустическую, не зависящую от того, находится ли молекула в чистой жидкости или в растворе; 4) каждая молекула занимает одно место в решетке, потенциальная энергия обмена местами молекул разных жидкостей описывается уравнением:

$$E_{11} + E_{22} - 2E_{12} = 2\Delta\omega_{12}, \quad (1)$$

где  $E_{11}$ -энергия контакта молекул типа 1,  $E_{22}$ -энергия контакта молекул компонента 2,  $E_{12}$ -энергия контакта молекул компонентов 1 и 2,  $\omega_{12}$ -энергия образования контакта между молекулами компонентов 1 и 2.

Для неатермических смесей в решеточной модели теплота смешения рассчитывается как обменный вклад, добавляемый к комбинаториальной энтропии смешения. Наличие теплоты смешения обусловлено различием в суммарной энергии межмолекулярных взаимодействий в чистых компонентах и в растворе. Поскольку в жидкостях силы взаимодействия между незаряженными молекулами быстро убывают с расстоянием, то при рассмотрении парных взаимодействий в обычных жидкостях можно ограничиться учетом лишь непосредственных соседей данной молекулы. Изменение энергии при образовании одного контакта типа 1-2 (полимер-растворитель) описывается уравнением (1). Учитывая, что каждая молекула растворителя имеет  $Z$  соседних молекул полимера, Флори ввел безразмерный параметр  $\chi_{12}$ , называемый термодинамическим параметром взаимодействия :

$$\chi_{12} = Z\Delta\omega_{12}/kT, \quad (2)$$

где  $T$  – абсолютная температура,  $k$  – постоянная Больцмана. Параметр  $\chi_{12}$  характеризует избыточную энергию взаимодействия в растворе, приходящуюся на одну молекулу растворителя. ( $kT\chi_{12}$  представляет собой разность энергий молекулы растворителя, погруженной в полимер и в чистый растворитель).

Большинство работ по исследованию термодинамической совместимости полимеров было выполнено в присутствии растворителя. Эти работы подробно обсуждаются в монографии Нестерова и Липатова [3]. В то же время экспериментальные данные о влиянии растворителя на термодинамическую совместимость полимеров в растворе побудили многих ученых пересмотреть выводы теории о роли растворителя [4-6] в тройных системах полимер-полимер-растворитель. Такой пересмотр приводил к выводу о том, что ограниченная совместимость в области умеренных концентраций полимеров связана с неравенством взаимодействий двух полимеров с растворителем и фазовое расслоение может происходить, если  $\chi_{12} \neq \chi_{13}$  даже при  $\chi_{23} \leq 0$ . Влияние различий во взаимодействиях фазообразующих полимеров с растворителем на фазовое расслоение в тройной системе, описываемое величиной  $|\chi_{12} - \chi_{13}| = \Delta\chi$ , в литературе обычно называют  $\Delta\chi$  эффектом [7]. Надо отметить, что очень многие данные, приводимые в литературе четко показывают, что роль растворителя в тройных системах полимер-полимер-растворитель более существенна, чем это следовало из первоначальной теории Скотта [8]. Более того, эти данные подтверждают вывод о том, что полимеры, несовместимые в растворе, не обязательно будут несовместимыми в отсутствие растворителя, например, полистирол-поливинилметилового эфира.

Параметр термодинамического взаимодействия определялся из состава сосуществующих фаз в расслоившихся тройных системах полимер-полимер-растворитель по уравнению:

$$\chi_{23} = \frac{(1/V_2)\ln(\varphi_2^I/\varphi_2^{II}) + (1/V_3)\ln(\varphi_3^I/\varphi_3^{II}) + (\chi_{13}/V_1 - \chi_{12}/V_2)(\varphi_1^{II} - \varphi_1^I)}{V_1(\varphi_3^{II} - \varphi_3^I) + (\varphi_2^{II} - \varphi_2^I)},$$

где  $\varphi_1, \varphi_2$  и  $\varphi_3$  - объемные доли растворителя и полимеров в фазах;  $\chi_{12}$  и  $\chi_{13}$  - параметры термодинамического взаимодействия растворителя с полимером 2 и 3;  $V_1, V_2$  и  $V_3$  молярные объемы растворителя и полимеров соответственно; индексами I и II обозначены сосуществующие фазы системы.

В литературе рассматриваются ограничения, препятствующие использованию классической теории Флори-Хаггинса для термодинамического описания фазового расслоения в трехкомпонентных полимерных системах, растворителем в которых является вода. Тем не менее, с учетом особенностей воды как растворителя, попытка применения этой теории к анализу фазового расслоения в водных полимерных системах кажется оправданной [9]. В предлагаемой работе рассматриваются результаты, полученные при анализе бинодалей фазовых диаграмм двухфазных систем декстран-поливинилпирролидон (ПВП)-вода в температурном интервале 10°-50°С. Величины параметра термодинамического взаимодействия компонентов системы приведены в таблице 1 (ошибка при вычислении  $\chi$  составляет  $\pm 0,003$ ).

Таблица 1 – Величины параметра термодинамического взаимодействия компонентов двухфазных систем декстран-ПВП-вода

№	t, °С	$\chi_{дек.-вода}$	$\chi_{ПВП-вода}$	$\chi_{дек.-ПВП}$
1	10	0,542	0,564	0,013
2	25	0,573	0,592	0,011
3	40	0,620	0,629	0,011
4	50	0,631	0,637	0,012

При анализе величин термодинамического параметра взаимодействия декстран-ПВП ( $\chi_{дек.-ПВП}$ ) обращает на себя внимание тот факт, что величина этого параметра в системе декстран-ПВП-вода в исследованном интервале температур в пределах экспериментальной ошибки не изменяется и составляет в среднем  $0,012 \pm 0,003$ . Это, по видимому, указывает на отсутствие взаимосвязи между условиями фазового расслоения в системе и прямыми взаимодействиями между фазообразующими полимерами в этой системе. В этом случае наблюдаемые изменения величин термодинамических параметров взаимодействия декстран-вода и ПВП-вода ( $\chi_{дек.-вода}$  и  $\chi_{ПВП-вода}$ ) можно объяснить за счет изменением состояния (структуру) растворителя с изменением температуры.

В настоящее время для образования водных двухфазных систем все чаще используют пару полимер-неорганический электролит. Водные двухфазные системы, которые образуются в смесях полимера и неорганического электролита, отличаются как высокой эффективностью при разделении биологических материалов, так и относительно низкой стоимостью. В предлагаемой работе исследована двухфазная система поливинилпирролидон (ПВП)-натриевая соль винной кислоты ( $C_4O_6H_4Na_2$ )- $H_2O$ . Рассмотрено влияние карбамида, тэокарбамида и этилового спирта на фазовые диаграммы системы, а также вычислены параметры взаимодействия полимер-растворитель для разных фракции полимера, с помощью теории Флори-Хаггинса при термодинамическом анализе бинодалей исследованных систем.

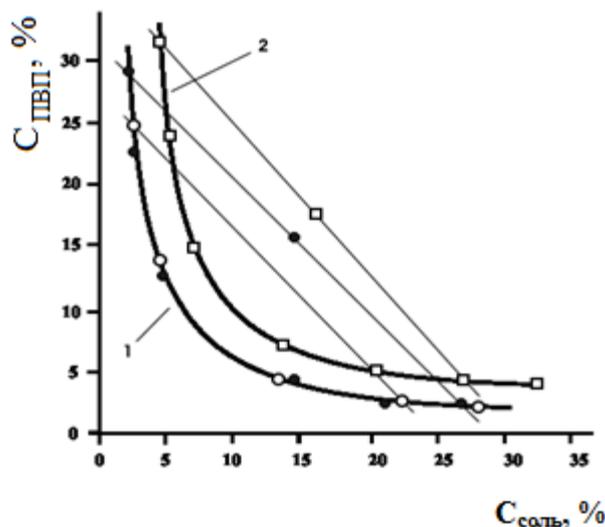


Рисунок 1 – Бинодали фазовых диаграмм двухфазных систем ПВП- $C_4O_6H_4Na_2-H_2O$ : 1-в присутствии 0,25 моль/л тиокарбамида (•) и без добавок (○); 2- в присутствии 1,0 моль/л карбамида

Бинодали фазовых диаграмм двухфазных систем ПВП(10000)- $C_4O_6H_4Na_2-H_2O$ , содержащих 1,0 моль/л карбамида, 0,25 моль/л тиокарбамида и без этих добавок приведены на см. рис. 1. Полученные данные свидетельствуют о том, что с введением карбамида (мочевины) в водную систему ПВП-натриевая соль винной кислоты приводит к улучшению растворимости, т.е. в присутствии карбамида фазовое расслоение происходит при более высоких концентрациях фазообразующих компонент (см. рис.1, кривая 2). Добавления в систему этилового спирта (в интервалах концентрации 10-30 %) приводит к расслоению системы на две фазы, при более низких концентрациях фазообразующих компонент что согласуется с данными по измерению зависимости структурной температуры от концентрации полимера в растворе [10]. Добавление к системе тиокарбамида, где в молекуле карбамида атом азота замещен серой, не изменяет условия фазообразования системы (кривая 1).

Полученные данные можно объяснить тем, что фазовое расслоение в водной смеси ПВП-соль происходит вследствие возникновения в этой системе двух различных сосуществующих, но взаимно несмешивающихся структур и/или состояний воды. Такие структуры могут возникать благодаря разной ориентации молекул воды вблизи молекул фазообразующих компонентов. Как известно, карбамид вызывает заметные изменения межмолекулярных взаимодействий в воде и в водных растворах [10], приводя к разрушению структуры воды. И поэтому фазовое расслоение в присутствии карбамида происходит при более высоких концентрациях фазообразующих компонентов. Этиловый спирт в исследованном интервале концентрации структурирует воду и поэтому расслоения системы при более низких концентрациях фазообразующих компонентов, а что касается отсутствие тиокарбамида на фазовое расслоения системы, связана отсутствием его влияния на состояния воды, как были показано в работе.

Аналогично методу, предлагаемому Алленом [11], можно вычислять параметр термодинамического взаимодействия между компонентами двухфазных систем полимер-неорганический электролит  $\chi_{пол.-растворитель}$ . Отметим, что в этом случае система рассматривается как двухкомпонентная, т.е. в качестве растворителя служит солевой раствор воды. Тогда уравнение  $\chi_{ПВП-растворитель}$  принимает следующий вид:

$$\chi_{12} = \frac{\ln(\varphi_1^I / \varphi_1^{II}) + \ln(\varphi_2^I / \varphi_2^{II}) + (V_2 / V_1 - 1)(\varphi_1^{II} - \varphi_1^I) + (V_1 / V_2 - 1)(\varphi_2^{II} - \varphi_2^I)}{V_1 [(\varphi_1^{II})^2 - (\varphi_1^I)^2] + V_2 [(\varphi_2^{II})^2 - (\varphi_2^I)^2]}$$

где  $\varphi_i^k$  объемные доли растворителя ( $i=1$ ) и полимера ( $i=2$ ) в сосуществующих фазах I ( $k=I$ ) и II ( $k=II$ ),  $V_1$  и  $V_2$  молярные объемы растворителя и полимера в сосуществующих фазах системы.

Для разных фракций ПВП построены бинодальные кривые и, согласно теории Флори-Хаггинса, определен  $\chi_{ПВП-растворитель}$ -термодинамический параметр взаимодействия между компонентами двухфазных систем ПВП- $C_4O_6H_4Na_2-H_2O$ . Получено, что в нижней фазе  $\chi_{ПВП-растворитель} = 0,501 \pm 0,003$  и постоянна для разных фракций и концентраций полимера, а для верхней фазы  $\chi_{ПВП-растворитель}$  уменьшается с увеличением как молекулярного веса, так и концентрации полимера ( $\chi_{ПВП-растворитель} = 0,569 \div 0,504$ ), что по видимому связана с избытком концентрации соли в нижней фазе.

#### Список литературы / References:

1. Flory P.J. Prediction of thermodynamic properties of polymer solutions. *J. of Chemical Physics*, 1941, vol. 9, pp. 660-667.
2. Huggins M.L. Prediction of thermodynamic properties of polymer solutions. *J. of Physical Chemistry*, 1942, vol. 46, p. 151.

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  $\alpha$ , входящие в уравнение Марка-Хаувинка-Куна ( $[\eta] = KM^\alpha$ ). Коэффициенты  $K$  и  $\alpha$  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,  $\alpha$  увеличивается, а  $K$  уменьшается и при этом тем больше, чем больше концентрация соли. Увеличение  $\alpha$  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  $\alpha$  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.