

УДК 54-145

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА ФАЗОВУЮ ДИАГРАММУ ВОДНО-ДУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ ДЕКСТРАН-ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН

Масимов Э.А., Ширинов Н.З., Багиров Т.О.

*Бакинский государственный университет, Баку,  
e-mail: masimovspectr@rambler.ru, baghirov-t@mail.ru*

Исследовано влияния молекулярной массы поливинилпирролидона на фазовое расслоение водной двухфазной системы декстран-ПВП. Получены математические выражения зависимостей  $C_{PVP} - C_{Dek}$  для двухфазных систем образованных декстраном и поливинилпирролидоном различной молекулярной массы. Показано, что все эти выражения полученных для различных систем описывается обобщенным уравнением  $C_{PVP} = K \cdot e^{-\alpha \cdot C_{Dek}}$ , тем самым появилась возможность без проведения экспериментов построить бинальные кривые для водных двухфазных систем образованных декстраном и поливинилпирролидоном различной молекулярной массы. Показано, также, что для поливинилпирролидоном с большими молекулярными массами фазовое расслоение в этих системах происходит при меньших концентрациях фазообразующих компонентов. Таким образом, результаты исследования подтверждают основополагающую роль воды в процессах фазового расслоения системы полимер-полимер-вода.

**Ключевые слова:** декстран, поливинилпирролидон, водно-полимерные двухфазные системы, фазовое расслоение

## EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT OF POLYVINYLPIRROLIDONE IN THE PHASE DIAGRAM AQUEOUS TWO-PHASE SYSTEM OF DEXTRAN-PVP

Masimov E.A., Shirinov N.Z., Bagirov T.O.

*Baku State University, Baku, e-mail: masimovspectr@rambler.ru, baghirov-t@mail.ru*

The influence of the molecular weight PVP on the phase separation of the aqueous two-phase system of dextran-PVP was investigated. Mathematical expressions dependencies  $C_{PVP} - C_{dex}$  for the two-phase systems formed by dextran and polyvinylpyrrolidone of various molecular weights. It is shown that all these expressions are obtained for different systems is described by the generalized equation  $C_{PVP} = K \cdot e^{-\alpha \cdot C_{dex}}$ , thus the opportunity without undue experimentation to build Binodal curves for aqueous two-phase systems formed by dextran and polyvinylpyrrolidone of different molecular weights. It is shown also that when polyvinylpyrrolidone for high molecular weight phase separation in these systems occurs at more lower concentrations of components. Thus, the results of the study confirm the fundamental role of water in the process of phase separation of system polymer-polymer-water.

**Keywords:** dextran, polyvinylpyrrolidone, two-phase systems water-polymer, phase separation

Известно, что смесь водных растворов двух полимеров, при концентрациях полимеров выше определенных, разделяется на две сосуществующие фазы [1,2]. При введении вещества в такую систему происходит неравномерное распределение этого вещества, которое характеризуется коэффициентом распределения-отношением его концентрации (весовой) в сосуществующих фазах системы.

Впервые Шведский ученый П.О. Альбертсон [1] исследовал большое количество двухфазных систем, общим растворителем которых являлась вода и указал на перспективу применение таких систем в биотехнологии, медицине и фармакологии, в частности для разделения и очистки смесей химических соединений, в том числе смесей частиц биологического происхождения (белки, вирусы, клетки и т.д.).

Необходимо отметить, что в научных публикациях не редко встречаются противоречивые мнения о механизме несовместимости двух полимеров в воде. Некоторые авторы выдвигали на передний план идею об осно-

вополагающей роли полимерных компонентов системы в процессе разделения системы на две фазы, считая, что если два полимера несовместимы в одном растворителе, то они должны быть несовместимы и в других растворителях. И что решающую роль при расслоении её большой степени играет взаимодействие полимеров между собой, а роль растворителя сводится к экранированию указанных взаимодействий. Сравнительно недавно Б. Заславски, Э. Масимов и др. [2] анализируя противоречивые результаты полученными разными авторами относительно несовместимости полимеров в воде высказали гипотезу об основополагающей роли воды в образовании двухфазных систем и по мнению этих авторов при расслоении системы образуются две не растворяющихся друг в друге, и различающихся по структуре две водные фазы. В дальнейшем эта гипотеза была подтверждена экспериментально как авторами [2-4, 7], так, и другими исследователями [5,6].

Для описания двухфазных систем П. Альбертсон [1] использовал координат-

ную систему, на осях которой была отложена значения концентраций полимерных компонентов системы (бинодальные кривые, длина и угловой коэффициент соединительной линии).

**Результаты исследования и их обсуждение.** С целью выяснения механизма образования двухфазных систем и механизма распределения вещества в этих системах исследовалось влияние различных внешних факторов (температуры, молекулярной массы полимера, различных добавок и т.д.) на физико-химические свойства двухфазных систем.

производства немецкой фирмы «Applichem» менялась  $M_n \approx 10000$ ; 30000; 40000; 54000. Бинодальные кривые и соединительные линии исследованных систем были построены по известной методике [8]. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Как следует из рисунки с увеличением молекулярной массы ПВП бинодальная линия системы смещается в направления начало координат, увеличивается гетерогенная область фазовой диаграммы, другими словами с ростом молекулярной массы одного из полимера (при  $M_n^{dex.} = const$ ) фа-

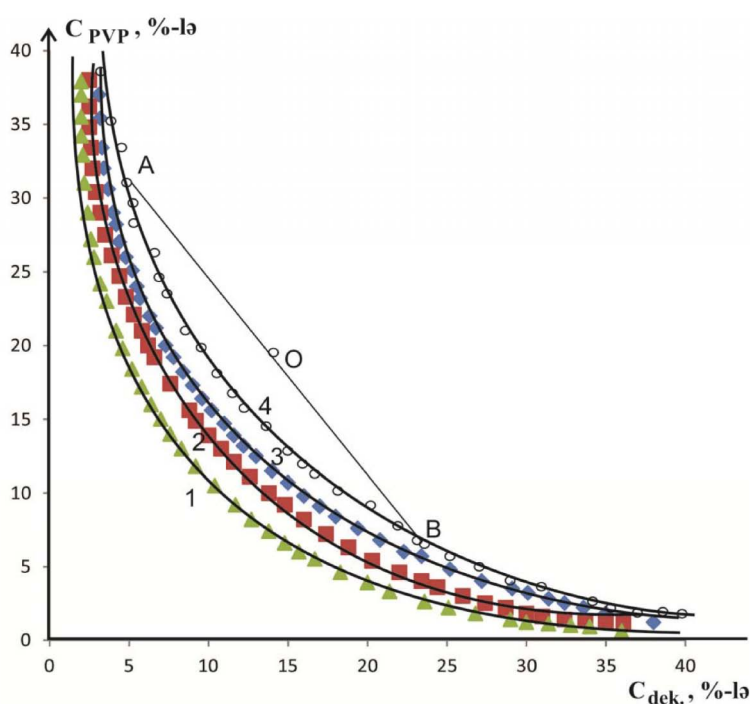


Рис. 1. Влияние молекулярной массы ПВП на фазовую диаграмму системы декстран-ПВП-вода: 1 –  $M_n \approx 54000$ ; 2 –  $M_n \approx 40000$ ; 3 –  $M_n \approx 30000$ ; 4 –  $M_n \approx 10000$

В данной работе изучали фазовую диаграмму двухфазной системы декстран-ПВП-вода, полимерные компоненты, которой широко применяется в медицине. Как известно, 0,5%-й водный раствор ПВП молекулярной массой  $M_n \approx 12000$  используется как кровезаменитель и антиоксидант. В экспериментах изучали влияние массы на фазовую диаграмму системы декстран-ПВП-вода (молекулярные массы декстрана поддерживалась постоянной,  $M_n \approx 70000$ ) молекулярная масса использованного ПВП

завое расщлоение (несовместимость полимеров в воде) происходит при более низких концентрациях полимеров и увеличивается область гетерогенности диаграммы. Смещение бинодалей, повидимому, происходит вследствие того, что клубкообразные молекулы ПВП с меньшей молекулярной массой имеют большую вероятность к более полному раскрытию и соответственно гидратация увеличивается и все это делают молекулы полимера со своим водным окружением более совместимыми с водно-солевым окружением. Эта совместимость должна умень-

шается по мере увеличения молекулярной массы ПВП и расслоение наступит при меньшей концентрации полимера.

Для бинадальных кривых исследованных систем были получены следующие выражения:

$$\begin{aligned} y_1 &= 36,641 e^{-0,113x}; \\ y_2 &= 40,466 e^{-0,102x}; \\ y_3 &= 40,259 e^{-0,08x}; \\ y_4 &= 37,772 e^{-0,065x}, \end{aligned} \quad (1)$$

где через  $y = C_{PVP}$ ;  $x = C_{dek}$  обозначены концентрации полимеров ПВП и декстрана соответственно. Обобщая эти уравнения можно написать:

$$y = ke^{-\alpha x}, \quad (2)$$

где  $k$  – предэкспоненциальный коэффициент, не зависящий от молекулярной массы,  $\alpha$  – обратная той концентрации декстрана при которой концентрация ПВП для наступления расслоения уменьшается в  $e$  раз. Если выразить другими словами, то  $\alpha$  – показывает скорость уменьшения концентрации ПВП с увеличением концентрации декстрана на кривой равновесия гомогенная

фаза – гетерогенная фаза. Очевидно, что изменения  $\alpha$  отражает изменения форму бинадальных кривых. Изменением степени гидратации при увеличении молекулярной массы, также может быть объяснять зависимость углового коэффициента

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{C_{PVP}^{yux.} - C_{PVP}^{as.}}{C_{dek.}^{as.} - C_{dek.}^{yux.}} \quad (3)$$

соединительных линий бинадалей, от молекулярной массы ПВП, значения которых приведены в таблице. В этой же таблице приведены полимерные составы начальной системы и фаз системы.

Как следует из (2), имеется некоторая корреляция между значениями коэффициента  $\alpha$  и молекулярной массы ПВП. Она описывается выражением:

$$\alpha = e^{-0,6M_n} - 0,054. \quad (4)$$

Эта зависимость представлена на рис. 2. Как следует из полученных результатов для любой двухфазной системы декстран-ПВП-вода при изменении молекулярной массой ПВП можно получить значения  $\alpha$  и построить кривую  $y(x)$  без проведения экспериментов, то есть, построить бинадальную кривую этой системы для заданной молекулярной массой ПВП.

Исходная система		Верхняя фаза		Нижняя фаза		$\operatorname{tg} \alpha_{\text{вх}}$
СПВП, %	Сдекстран, %	СПВП, %	Сдекстран, %	СПВП, %	Сдекстран, %	
23,0	9,1	27,1	4,6	7,9	24,5	-0,97
24,0	9,0	28,5	4,4	6,1	27,7	-0,96
24,0	10,1	29,5	4,3	6,1	28,1	-0,98
22,1	11,1	28,5	4,4	6,1	27,7	-0,96

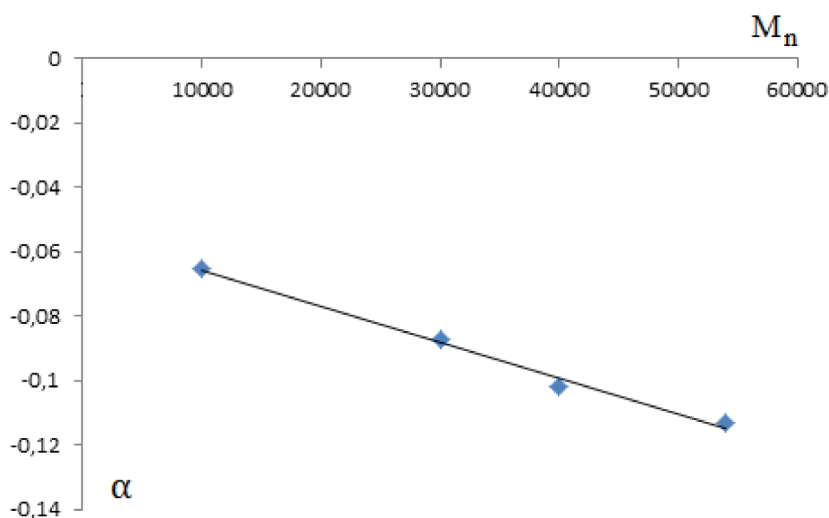


Рис. 2. Зависимость обратной концентрации декстрана от молекулярной массы ПВП

Таким образом, исследование фазовых диаграмм двухфазной системы декстран-ПВП-вода показало, что с ростом молекулярной массы ПВП бинодальная кривая системы смещаются в сторону уменьшения совместимости полимеров в воде, что связано с изменением степени гидратации полимера, уменьшению количества свободных молекул воды приводящей систему к расслоению и образования двух отличающимися по структуре водные фазы.

#### Список литературы

1. Albertsson P.A. Partition of cell particles and macromolecules, 3rd Ed., Wiley Press: New York, 1986, 396 p.
2. Заславский Б.Ю., Боровская А.А., Гуляева Н.Д., Левин В.Ю., Масимов Э.А., Махмудов А.У., Багиров Т.О., Местечкина Н.М., Михеева Л.М., Рогожин С.В. Влияние лиотропного ряда неорганических солей на совместимость неионных полимеров в водном растворе // ДАН СССР. – 1986. – Т. 288; №4. – С. 915–918.
3. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Гасанова Х.Т. Определение параметра взаимодействия между фазаобразующими компонентами двухфазных водно-полимерных систем // Журнал изв. вузов «Химия и химическая технология». – 2008. – Т. 51; вып.2. – С.123–126.
4. Zaslavsky B., Bagirov T., Borovskaya A. et al. Compatibility of non-ionic polymers in aqueous medium in presence of inorganic salts // J. Visokomol. Soedin. B, 1987, v. 29, p. 98-101.
5. Vandana G., Sunil N. and Subhash C. Role of water structure on phase separation in polyelectrolyte-polyethyleneglycol based aqueous two-phase systems // J.Polymer, 2002, v.43, №11, p. 3387-3390.
6. Pereira M., Wu Y.-T., Madeira P., Venancio A. et al. Liquid-liquid equilibrium phase diagrams of new an aqueous two-phase systems // J. Chem. Eng. Data, 2004, v.49, p.43-47.
7. Zaslavsky B., Mahmudov A., Bagirov T. et al. Aqueous bifasic systems formed by nonionic polymers. II. Concentratu separation // Colloid Polimer Sci., 1987, v.265, № 6, p.548-552.
8. Масимов Э.А., Багиров Т.О. Многокомпонентные многофазные системы. Распределение веществ в многофазных системах. – Баку, 2016, – 280 с.