

СТРУКТУРА ФАЗ ВОДНОЙ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ ДЕКСТРАН-ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ (ПВС)

Э.С. ГАРАЕВ

*Бакинский Государственный Университет им. М.Э. Расулзаде
Баку, 370145, ул. 3. Халилова, 23*

В статье проводятся электронно-микроскопические исследования структуры двухфазной водной системы (обогащенный декстран + поливиниловый спирт, обогащенный поливиниловый спирт+декстран) и влияние на эти структуры K_2SO_4 и $KCNs$. Показано, что присутствие в обогащенной фазе декстрана 0,2 % ПВС изменяет характер структуры, а $KCNs$ разрушает структуру полимера. Присутствие $KCNs$ и K_2SO_4 в фазе обогащенной ПВС+декстран сопровождается переходом нерегулярной структуры в ячеистую (K_2SO_4) и регулярно ячеистую ($KCNs$) структуру полимера.

В [1] нами было проведено электронно-микроскопическое исследование структуры водных растворов декстрана и поливинилового спирта /ПВС/, а также влияние на эту структуру солей K_2SO_4 и $KCNs$ и показано, что присутствие солей при концентрации полимеров 10 % существенно и по-разному изменяют структуру раствора. При концентрации полимеров 10% введение солей не сопровождалось изменением структуры раствора. Полученные в [1] результаты интерпретировались в терминах совместного влияния полимеров и солей на структуру воды.

В связи с тем, что в реальных условиях существования двухфазной водной системы каждая фаза содержит различное количество обоих фазообразующих полимеров, представлялось интересным проследить влияние второго (т.е. присутствующего в меньшем количестве) полимера на структуру водного раствора в каждой из фаз, а также влияние на эту структуру различных солей.

В настоящей работе с использованием методики, разработанной в [1] изучалась структура обеих фаз водной системы декстран-ПВС и влияние на эту структуру солей K_2SO_4 и $KCNs$. Количество декстрана в фазе обогащенной декстраном составляло ~ 9 %, а количество ПВС в этой фазе составляло ~ 0,2 % для различных систем, использованных при приготовлении объектов исследования без и в присутствии солей. В связи с этим при изучении фазы, обогащенной декстраном, в качестве исходной структуры мы приняли структуру, полученную при изучении 10% водного раствора декстрана (рис.1). Из сопоставления рис.2, на котором приведена микрофотография, полученная при изучении структуры фазы, обогащенной декстраном, с рис.1 видно, что присутствие в системе второго фазообразующего полимера сопровождается заметным изменением структуры полимера в растворе, полученной после замораживания и лиофильного высушивания, а именно регулярная крупноячеистая структура, характерная для 10 % водного раствора декстрана, переходит при наличии 0,2 % ПВС в совершенно иную по характеру регулярную анизотропную пластинчатую структуру. На рис.2 видно также наличие микрофазы ПВС, присутствующей в фазе, обогащенной декстраном. Таким образом присутствие в водном растворе декстрана незначительного количества растворенного в этом же растворе ПВС сопровождается изменением структуры раствора. Рассмотрим возможные причины наблюдаемого изменения структуры. Во-первых, отметим, что каж-

дая из исследуемых фаз в двухфазной системе при ука-

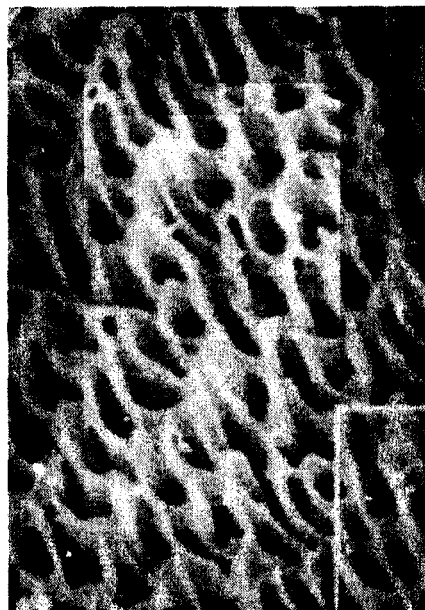


Рис.1. Микрофотография 10 % раствора декстрана.

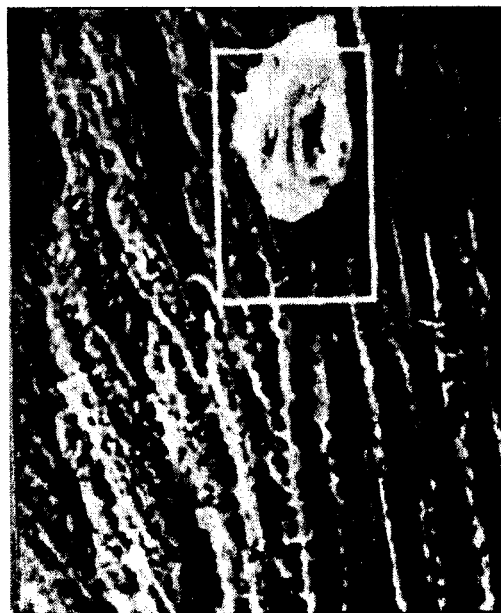


Рис.2. Микрофотография структуры фазы, обогащенной декстраном.

занных концентрациях полимеров не является истинным раствором, а представляет собой растворы ассоциатов макромолекул. При этом ассоциаты в каждой из фаз образованы преимущественно однородными молекулами каждого из фазообразующих полимеров в силу их термодинамической несовместимости. Коль скоро ассоциаты макромолекул не образованы разнородными молекулами, т.е. отсутствует непосредственное влияние молекул ПВС на характер взаимного расположения молекул декстрана, причина существенного изменения структуры в фазе, обогащенной декстраном, по сравнению с чистым водным раствором декстрана может быть обусловлена только изменением характера окружающей среды, т.е. в нашем случае изменением структуры растворителя (воды) за счет присутствия второго фазообразующего полимера. Ранее мы предположили, что движущей силой фазового разделения в водной двухфазной системе является образование двух типов структуры воды, возникающих вследствие различия во взаимодействии каждого из полимеров с водой. Полученные данные подтверждают это предположение. Действительно, даже присутствие незначительного количества ПВС в фазе, обогащенной декстраном (а при приготовлении системы до расслоения количества декстрана и ПВС сопоставимо) приводит к изменению структуры, характерной для раствора, содержащего только декстран.

Исходя из полученных данных, можно также предположить, что свойства фазы в значительной мере могут определяться соотношением в ней фазообразующих полимеров, которое определяет характер состояния среды этой фазы.

В [1] мы показали, что введение в 10 % раствор декстрана KCNS приводит к разрушению регулярной крупноячеистой структуры, в то время как добавление K_2SO_4 практически не сопровождается изменением структуры. На рис.3 приведена микрофотография, характеризующая структуру фазы, обогащенной декстраном, содержащей 0,1 М/кг K_2SO_4 . Видно, что как и в случае водного раствора декстрана введение K_2SO_4 сопровождается незначительным изменением структуры. На следующем рисунке (рис.4) приведена микрофотография фазы, обогащенной декстраном, содержащей 0,1 М/кг KCNS. Как следует из рассмотрения приведенной микрофотографии, присутствие в фазе, обогащенной декстраном, 0,1 М/кг KCNS сопровождается, как и в случае изучения 10 % водного раствора декстрана, содержащего KCNS, разрушением структуры. Различный характер влияния на изучаемые структуры солей K_2SO_4 и KCNS связан очевидно с тем, что как известно K_2SO_4 стабилизирует, а KCNS разрушает структуру воды [2]. Причина отсутствия влияния K_2SO_4 на рассматриваемые структуры, видимо, объясняется преобладающим влиянием полимера [1].

Аналогичное исследование было проведено нами для фазы, обогащенной ПВС. Для фазы, обогащенной ПВС (состав фазы: 10 % ПВС, 1,5 % декстрана) характерна совершенно нерегулярная структура (рис.5), существенно отличающаяся от достаточно регулярной структуры 10% водного раствора ПВС. Введение солей K_2SO_4 и KCNS в 10% водный раствор ПВС практически не сопровождается изменением структуры, как это было показано ранее [1]. В обоих случаях сохранялась регулярность структу-



Рис.3. Микрофотография структуры фазы, обогащенной декстраном, содержащей 0,1 М/кг K_2SO_4 .



Рис.4. Микрофотография структуры фазы, обогащенной декстраном, содержащей 0,1 М/кг KCNS.

ры. Как показало изучение влияния солей на фазу, обогащенную ПВС, наличие в этой фазе солей при практически том же содержании в ней ПВС, что и в ранее исследованном водном растворе, сопровождается существенным изменением характера структуры: полностью нерегулярная структура переходит в регулярную ячеистую структуру в случае добавления KCNS (рис.6) и в ячеистую (менее регулярную, чем в случае KCNS) при добавлении K_2SO_4 (рис.7). Отметим, что в обоих случаях концентрация солей (~0,1 М/кг) существенно ниже концентрации солей, использовавшихся при изучении 10% водного раствора ПВС (1М/кг KCNS и 0,25 М/кг K_2SO_4), и тем не менее эта концентрация оказывается достаточной для изменения структуры. Это еще раз говорит о том, что соль сама по себе как ингредиент раствора не влияет на характер исследуемых структур – большое количество в случае водных растворов не изменяет структуру, а

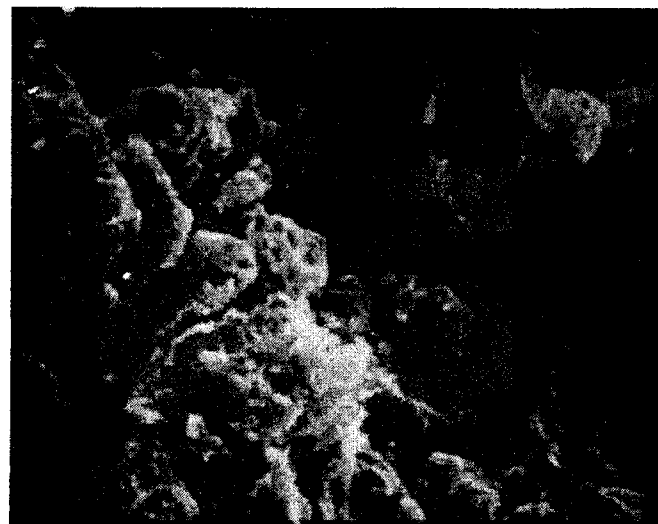


Рис. 5. Микрофотография структуры фазы, обогащенной ПВС.

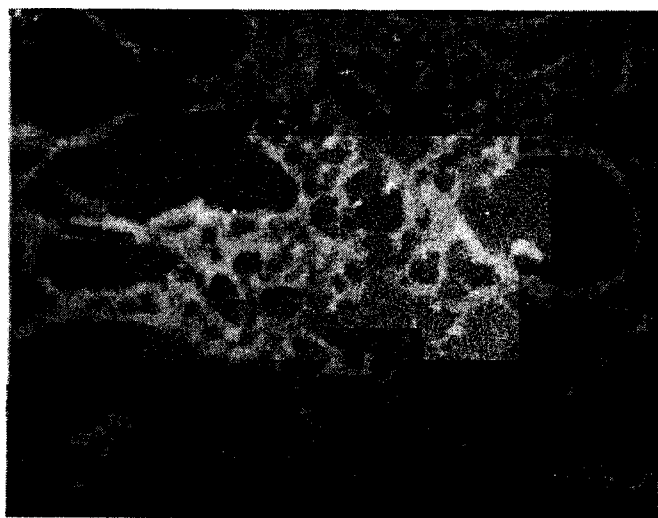


Рис. 7. Микрофотография структуры фазы, обогащенной ПВС и содержащей K_2SO_4 .



Рис. 6. Микрофотография структуры фазы, обогащенной ПВС и содержащей KCNS.

меньшее количество в случае фазы изменяет. Таким образом, исследование фазы, обогащенной ПВС, двухфазной водной системы ПВС-декстран-соли позволяет заключить, что также как и в случае фазы, обогащенной декстраном, наблюдается существенное отличие структуры фазы от структуры водного раствора преимущественного по количеству полимера. Во-вторых, можно предположить, в силу обсужденного выше влияния солей на структуру фазы, обогащенной ПВС, что эта структура менее стабильна по сравнению со структурой водного раствора ПВС и, как следствие этого, более подвержена влиянию солей.

Поскольку все описанные изменения структуры не могут быть связаны с непосредственным взаимодействием фазообразующих полимеров или с непосредственным взаимодействием этих полимеров с солями, они являются иллюстрацией изменения структуры воды при изменении условий образования раствора.

[1] Э.С. Гараев, Дж.П.Хасаев. «Хябярляр», БГУ, 1999, № 3-4, ст. 98-102.

[2] Г.А.Крестов. «Термодинамика ионных процессов в растворах», Ленинград, «Химия», 1984.

E.S. Qarayev

DEKSTRAN POLİVİNİL SPİRTİNİN İKİ FAZALI SULU SİSTEMİNİN FAZA STRUKTURU

İki fazlı sulu sistemin kuruluşunun elektron-mikroskopik tədqiqi (dekstran+polivinil spirti ilə PVS, PVS+dekstranla zənginləşdirilmiş) və bu strukturlara K_2SO_4 və KCNS tə'siri məqalədə qeyd olunur.

Göstərilmişdir ki, dekstranla zənginləşdirilmiş fazada 0,2% PVS strukturun xarakterini dəyişdirir, KCNS isə polimerin strukturunu dağıdır.

PVS+dekstranla zənginləşdirilmiş fazada KCNS və K_2SO_4 -in iştirakı polimerin qeyri ardıcıl strukturunun -yuva quruluşuna (K_2SO_4) və ardıcıl yuva quruluşuna (KCNS) dəyişməsilə müşayət olunur.

E.S. Garayev

THE STRUCTURE PHASE OF AQUEOUS TWO-PHASE SYSTEMS OF DEXTRAN-POLYVINYL ALCOHOL

The electro-microscopic investigations of two-phase aqueous system structures (enriched dextran + polyvinyl alcohol PVA, enriched PVA + dextran) and the influence on these structures are carried out in the article.

It was shown that in the presence of enriched phase dextran 0,2% PVA change the character of structures, but KCNS destroys the structure of polymers. The presence of KCNS and K_2SO_4 , in the phase enriched PVA + dextran was accompanied by the transition of irregular structures to cell (K_2SO_4) structure and regular cell (KCNS) one of polymers.

Дата поступления: 15.11.00

Редактор: Ч.О. Каджар