

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ  
полиэтиленгликоль- $C_4O_6H_4Na_2-H_2O$**

**Э.А. МАСИМОВ, Х.Ф. АББАСОВ, Т.О. БАГИРОВ,  
Х.Т. ГАСАНОВА, Дж.Т. ГУРБАНОВ**

*Бакинский Государственный Университет  
AZ-1148, ул. З.Халилова, 23*

Методом низкочастотной диэлектрической спектроскопии были исследованы структурные изменения в гомогенной и гетерогенной областях двухфазной системы полиэтиленгликоль -  $C_4O_6H_4Na_2-H_2O$ .

Были изучены влияния молекулярного веса полимера, а также, концентрации как полимера, так и соли на размеры водных кластеров, имеющих в рассмотренных водных растворах.

The structure changes in the homogen and heterogen regions of the polyethylenqlicol -  $C_4O_6H_4Na_2-H_2O$  are investigated by low frequency dielectric spectroscopy method.

It was study the influence of the polymer molecule mass and the concentrations of the polymer and salt on dimension of water clusters, occurring in the considered water solutions.

Исследование двухфазных водно-полимерных систем актуально с точки зрения понимания процессов происходящих в живых организмах, поскольку такие системы являются моделью последних [1].

Действительно, анализ распределение биологических веществ между сосуществующими и отличающимися по

гидрофобности друг от друга фазами двухфазной системы поможет понять механизм обмена веществ. Из-за того, что основную часть этих фаз составляет вода, изучение взаимодействий, определяющих конформацию и структуру макромолекул в водной среде представляет большой интерес [2].

Таблица 1

Содержание фаз двухфазной системы ПЭГ -  $C_4O_6H_4Na_2-H_2O$  ( все концентрации даны в %, с точностью  $\pm 0,1\%$  )

Относительная молекулярная масса ПЭГ	Исходная ситема		Верхняя фаза		Нижняя фаза	
	ПЭГ	Соль	ПЭГ	Соль	ПЭГ	Соль
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
	16,0	16,4	28,6	6,2	0,4	28,6
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
	15,0	13,5	28,5	5,0	1,4	21,7
2 0000	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

Изучение влияния молекулярной массы полимера, концентраций полимера и соли на физико-химические свойства двухфазных водных полимерных систем подтверждает гипотезу о решающей роли воды в разделении фаз в этих системах [3.4]. В работе исследовано влияние молекулярной массы полимера, а также концентраций полимера и соли на фазовых диаграммы системы ПЭГ-С<sub>4</sub>О<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>-Н<sub>2</sub>О.

В таблице 1 указаны содержание полимера и соли в различных фазах системы ПЭГ- С<sub>4</sub>О<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>-Н<sub>2</sub>О. Как видно из таблицы с ростом относительной молекулярной массы ПЭГ процесс разделения на фазы происходит при более низких концентрациях компонентов. Этот факт можно объяснить тем, что при меньших концентрациях соли водные кластеры слабо разрушаются и число свободных молекул воды в системе уменьшается, растворение затрудняется и поэтому происходит разделение на две фазы с различными структурами воды.

В этой работе методом низкочастотной диэлектрической спектроскопии изучена структура воды в верхней и нижней фазах двухфазной системы ПЭГ- С<sub>4</sub>О<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>-Н<sub>2</sub>О [5].

Исследуемые водные растворы были заполнены в плоский конденсатор с золотыми обкладками, емкость и электропроводность которого были измерены в частотном диапазоне 20-20000Гц при комнатной температуре (t= 20°C). Для каждого раствора были построены диаграммы Коул-Коуля, по которым были определены времена релаксации соответствующие ассоциатам, ответственным за диэлектрические потери.

Размеры этих релаксаторов (кластеров) ответственных за диэлектрические потери в водном растворе, принимая их в первом приближении сферическими были оценены по формуле [6] :

$$a = \sqrt[3]{\frac{\tau_0 kT}{4\pi\eta}} \quad (1)$$

где,  $\tau_0 = \frac{1}{2\pi\nu_0}$  - время релаксации;  $\kappa$  - коэффициент

Больцмана; T-абсолютная температура;  $\eta$  - динамическая вязкость раствора;  $\nu_0$  - скорость (частота) релаксации.

Сначала были исследованы нижняя и верхняя фазы двухфазной системы. С этой целью были приготовлены двухфазные системы ПЭГ- С<sub>4</sub>О<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>-Н<sub>2</sub>О с разными относительными молекулярными массами полимера и были разделены фазы, находящиеся при термодинамическом равновесии.

Были изучены зависимости скорости релаксации и радиуса кластеров оцененного по формуле (1) от относительной молекулярной массы полимера в гетерогенной области в близких к бинодали точках при постоянной концентрации соли (рис.1).

Как видно из рисунка скорость релаксации в нижней фазе не зависит от относительной молекулярной массы полимера (рис. 1.кр.1). Этот факт можно объяснить тем, что из-за того, что нижняя фаза обогащена солью, концентрация полимера в этой фазе довольно низкая

(Ж<sub>ПЭГ</sub>~1%) и изменение относительной молекулярной массы полимера почти не сказывается в свойствах нижней фазы.

Скорость релаксации в верхней фазе системы, обогащенной полимером с ростом относительной молекулярной массы ПЭГ уменьшается (рис.1.кр2). Этот результат можно связать с изменением концентрации ПЭГ в верхней фазе двухфазной системы. Для выяснения этого вопроса была приготовлена система ПЭГ-0.1моль/л КОН-Н<sub>2</sub>О с концентрацией ПЭГ равной концентрации полимера в верхней фазе двухфазной системы и изучены диэлектрические свойства указанной системы.

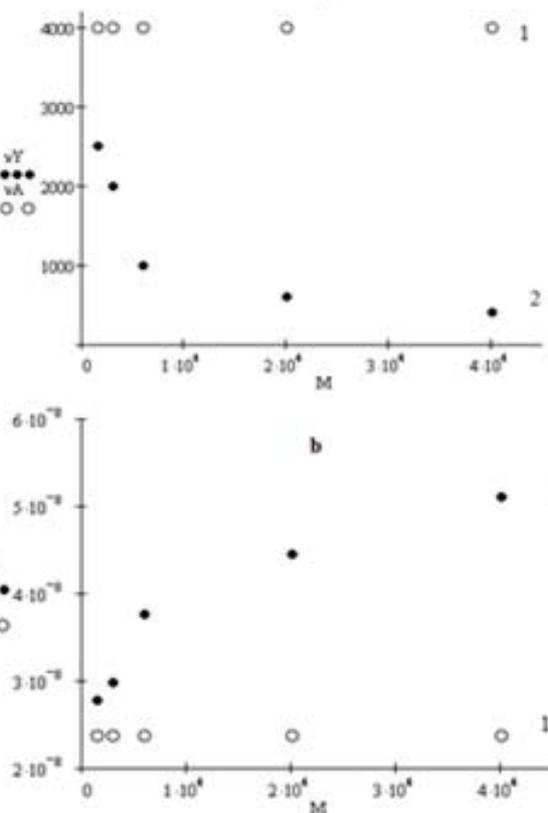


Рис.1 Зависимости скорости релаксации (а) и радиуса соответствующего релаксатора (б) от относительной молекулярной массы ПЭГ в гетерогенной области двухфазной системы ПЭГ- С<sub>4</sub>О<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> -Н<sub>2</sub>О 1– нижняя фаза, 2– верхняя фаза

Установлено, что в пределах погрешности опыта при постоянной концентрации полимера (С<sub>ПЭГ</sub>=12% ) скорость релаксации рассмотренной системы от молекулярной массы полимера не зависит (рис.2а).

Были также изучены зависимости скорости релаксации от концентрации соли С<sub>4</sub>О<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> в гомогенной области двухфазной системы ПЭГ- С<sub>4</sub>О<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> -Н<sub>2</sub>О при постоянной относительной молекулярной массе ПЭГ (M=3000) (рис.3).

Как видно из рисунка с ростом концентрации соли скорость релаксации растет, т.е. размеры кластеров уменьшаются: соль разрушает структуру воды.

На рис.1б представлен график зависимости радиуса кластера, вычисленного по формуле (1) от относительной молекулярной массы полимера в верхней фазе гетероген-

ной области системы ПЭГ-  $C_4O_6H_4Na_2 - H_2O$ . Видно, что рост молекулярной массы приводит к росту размеров кластеров, но надо отметить, что в проведенном опыте рост молекулярной массы полимера сопровождался уменьшением его концентрации и рост размеров кластеров связан именно с уменьшением концентрации полимера. Эту же мысль подтверждают данные представленные на рисунках 2б и 3б; как видно из рисунка 2б при постоянной концентрации размеры кластеров от молекулярной массы полимера не зависят, в то же время при постоянной молекулярной массе полимера размеры кластера от его концентрации зависят существенно (рис.3).

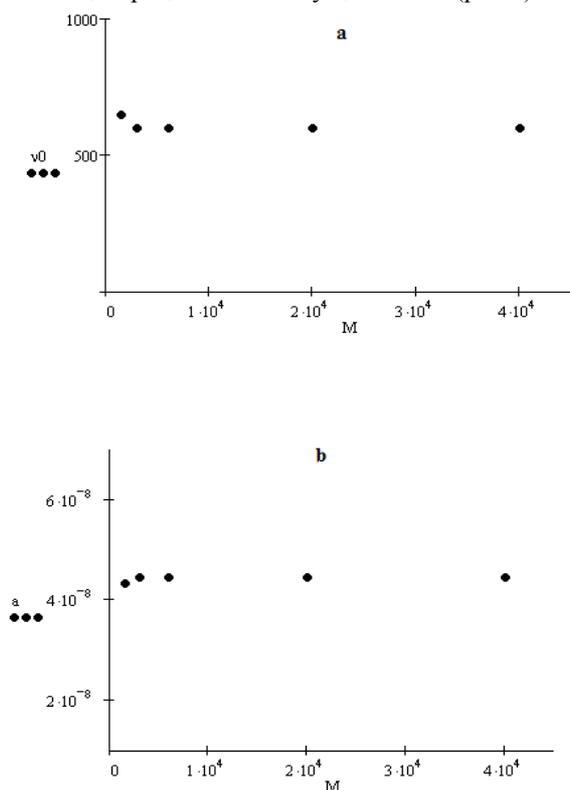


Рис.2 Зависимости скорости релаксации (а) и радиуса соответствующего релаксатора (б) от относительной молекулярной массы ПЭГ системы ПЭГ-0,1моль/л КОН- $H_2O$

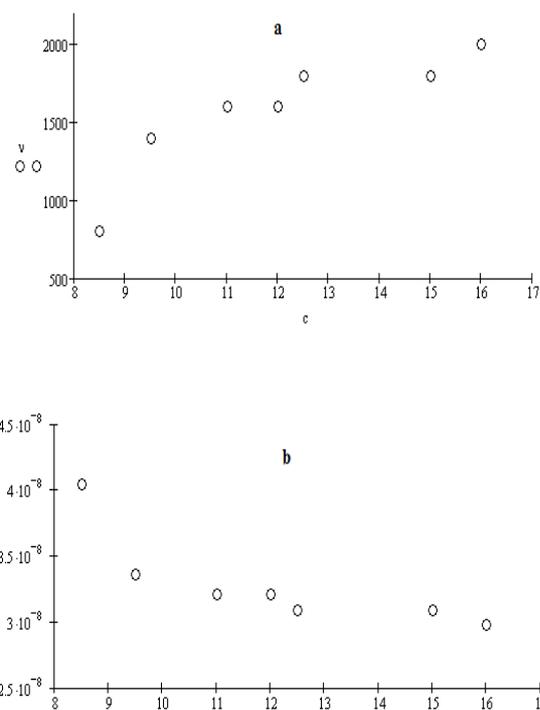


Рис.3 Зависимости скорости релаксации (а) и радиуса соответствующего релаксатора (б) от концентрации соли  $C_4O_6H_4Na_2$  при постоянной молекулярной массе ( $M=3000$ ) ПЭГ в гомогенной области двухфазной системы ПЭГ—  $C_4O_6H_4Na_2 - H_2O$

Полученные результаты можно объяснить тем, что водородные связи образованные между молекулами воды и ПЭГ образуются посредством ионов кислорода ( $O^{2-}$ ), число которых не зависит от молекулярной массы полиэтиленгликоля, а с ростом концентрации полимера пропорционально растет. С ростом концентрации ПЭГ все больше молекул воды оторванных от водных кластеров ионами  $Na^+$  (в случае соли  $C_4O_6H_4Na_2$ ) или  $K^+$  (в случае соли КОН) связываются водородными связями с молекулами ПЭГ и число таких связей от молекулярной массы ПЭГ не зависит.

[1]. J.M. Harris, in Polyethylene Glycol Chemistry, Biotechnical and Biomedical Applications, ed. J. M. Harris, Plenum Press, New York and London, 1992, p.7

[2]. P.A. Albertsson, Partition of Cell Particles and Macromolecules, Wiley, New York, 3rd edn., 1986

[3]. J.Chen, S.K. Spear, J.G. Huddleston, J.H. Holbrey, R.P. Swatloski and R.D. Rogers, Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 5358

[4]. B.Y. Zaslavsky, Aqueous Two-Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications, Marcel Dekker, New York, 1995

[5]. G.Schwartr "A theory of the low frequency dispersion of жоллоид particles in electrolyte solution", J.Phys. Chem., 1962,66, 2636-2642.

[6]. Г.И. Сканава Физика диэлектриков. I часть, 1949, гос. изд. тех. теор. лит. Москва-Ленинград.

Received: 10.02.2007