

УДК 541.64:547.82

ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ СЛАБОСШИТЫХ ГЕЛЕЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ И ЦЕТИЛПИРИДИНХЛОРИДОМ

© 1993 г. Н. С. Карабянц, С. Г. Стародубцев, О. Е. Филиппова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 10.07.92 г.

Исследованы конформационные переходы гидрогелей полиметакриловой кислоты с разными степенями ионизации, индуцированные образованием полимерных комплексов с ПЭГ и противоположно заряженным ПАВ—цетилпиридинхлоридом. В области промежуточных степеней ионизации полиметакриловой кислоты комплексообразование с цетилпиридинхлоридом вызывает сильную контракцию геля. Для комплекса полиметакриловая кислота—ПЭГ обнаружен фазовый переход в сколлапсированное состояние, индуцированный добавлением низкомолекулярной кислоты. Показано, что в кислой среде в присутствии цетилпиридинхлорида происходит набухание геля полиметакриловой кислоты, а также деколлапс геля комплекса полиметакриловая кислота—ПЭГ. Наблюдаемый эффект объясняется поглощением избытка цетилпиридинхлорида гелем в результате гидрофобных взаимодействий.

Сетчатые полимеры образуют комплексы как с линейными макромолекулами за счет водородных связей, так и с низкомолекулярными ионогенными ПАВ за счет кулоновских взаимодействий.

Ранее изучали по отдельности комплексообразование гидрогелей с ПАВ [1 - 10] или с линейными полимерами [11 - 13]. Комплексы сеток с ПАВ являются перспективными абсорбентами для удаления из водной среды и концентрирования различных органических веществ. Интересное практическое применение комплексообразования гелей полиметакриловой кислоты (ПМАК) с линейными макромолекулами ПЭГ было предложено Осадой [14, 15]. Он использовал ПЭГ для регулирования проницаемости мембран, изготовленных из сшитой ПМАК.

Представляло интерес исследовать закономерности взаимодействия сетчатого полимера одновременно с двумя комплексообразователями—ПАВ и линейным полимером в зависимости от заряда сетки. Можно было полагать, что это позволит лучше регулировать свойства полимерных сеток как за счет кулоновских взаимодействий сетки с противоположно заряженным ПАВ, так и за счет водородных связей с линейным полимером.

Цель настоящей работы — изучение тройных взаимодействий геля ПМАК с линейным полимером ПЭГ и с положительно заряженным ПАВ—цетилпиридинхлоридом (ЦПХ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гели ПМАК получали полимеризацией метакриловой кислоты в 10%-ном водном растворе в присутствии сшивающего агента — N,N'-метиленбис-акриламида (1 на 200 звеньев). В качестве инициатора использовали редокс-систему: персульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА) в эквимолярных количествах 4.4×10^{-3} моль/л. Полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах в течение 24 ч. После полимеризации гель в течение трех недель промывали дистиллированной водой.

Гели нейтрализовали раствором гидроокиси натрия (концентрации 5×10^{-4} моль/л). Ниже количество щелочи α (мол. %), приходящееся на одно звено сетки, мы будем называть степенью ионизации геля.

Поскольку гель ПМАК получали в присутствии основания — ТМЭДА, он содержал небольшое количество ионизированных карбоксильных групп. Чтобы получить образец незаряженного геля ПМАК, перед промыванием дистиллированной водой гель на сутки помещали в 10^{-3} н раствор HCl. Содержание полимера в равновесно набухшем геле определяли по формуле $\beta = m_{\text{сух}} / m_{\text{наб}}$, где $m_{\text{сух}}$ и $m_{\text{наб}}$ — масса сухого и равновесно набухшего образца соответственно. Величины β для образцов геля ПМАК с разной степенью ионизации представлены ниже.

$\alpha, \%$	0	5	10	20	40	60	80	100
β	0.01	0.007	0.006	0.004	0.001	0.001	0.001	0.002

Для изучения взаимодействия геля с ПЭГ и ЦПХ образцы геля помещали в растворы, содержащие рассчитанные количества ПЭГ (5 осново-

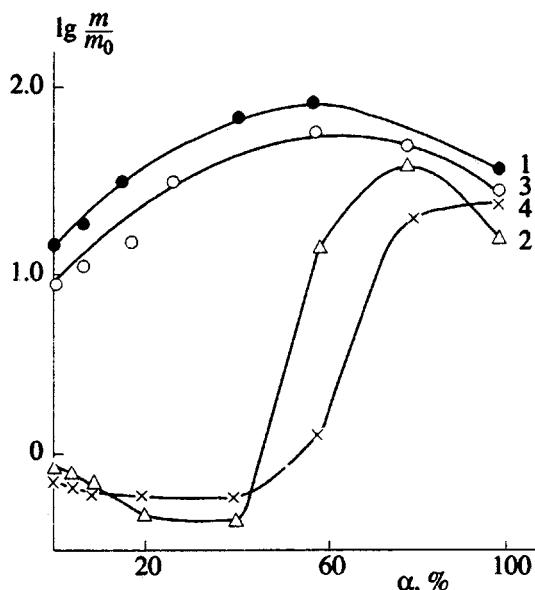


Рис. 1. Зависимость относительной массы гелей ПМАК от их степени ионизации α при титровании соли натрия (1), при взаимодействии геля ПМАК с ЦПХ (2), с ПЭГ (3) и с ЦПХ и ПЭГ одновременно (4).

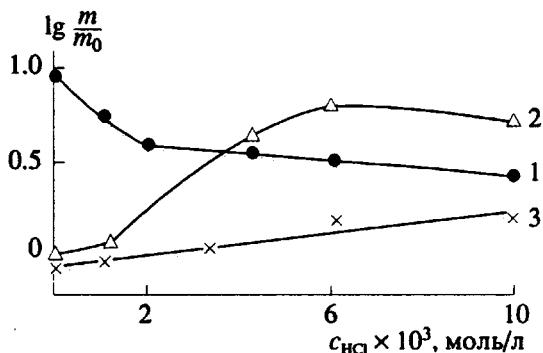


Рис. 2. Зависимость относительной массы гелей ПМАК от концентрации соляной кислоты в растворе (1) при взаимодействии геля ПМАК с ЦПХ (2), с ЦПХ и ПЭГ (3).

моля на 1 осново-моль ПМАК) и ЦПХ (0.3 моля на 1 осново-моль ПМАК) в дистиллированной воде (4 мл/мг сухого геля), а также в соляной кислоте различных концентраций. Таким образом, концентрация ЦПХ составляла 1.1×10^{-3} моль/л, т.е. превышала критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ = 6.2×10^{-4} моль/л).

Исследуемые образцы выдерживали в течение времени, необходимого для достижения равновесия (2 недели), при температуре 25°C. Затем определяли массу гелей и концентрацию ЦПХ в растворах. Относительную равновесную массу образцов геля характеризовали величиной m/m_0 , где m_0 – масса образца геля после синтеза, m – равновесное значение массы. Концентрацию ЦПХ во внешнем растворе определяли спектро-

фотометрически. УФ-спектры снимали на спектрофотометре DU-8 фирмы "Beckman" (США) в кварцевых кюветах толщиной 1 см в диапазоне 220 - 300 нм. Измеряли оптическую плотность растворов при длине волны 259 нм относительно базовой линии. Концентрацию ЦПХ рассчитывали по формуле $C = D/\varepsilon l$, где l – толщина кюветы, равная 1 см, ε – коэффициент экстинкции, $\varepsilon = 4.3 \times 10^3$ л моль⁻¹ см⁻¹. Изменение концентрации ЦПХ в растворе при взаимодействии с гелем характеризовали величиной c/c_0 , где c_0 – исходная концентрация ЦПХ.

pH растворов измеряли на pH-метре РНМ 83 фирмы "Radiometer" (Дания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для наиболее полного описания взаимодействия в тройной системе ПМАК-ПЭГ-ЦПХ вначале подробно рассмотрим более простые модельные системы.

Титрование соли натрия ПМАК

Для изучения взаимодействия геля ПМАК с ЦПХ и ПЭГ использовали гели с различными степенями ионизации. Поэтому прежде всего представляло интерес исследовать зависимость относительной массы гелей от их степени ионизации. Эта зависимость представлена на рис. 1. Видно, что при степенях ионизации менее 60% происходит набухание геля, а при более высоких степенях ионизации относительная масса геля несколько снижается из-за увеличения ионной силы раствора. Аналогичное изменение относительной массы геля ПМАК при титровании наблюдали в работе [15]. Следует отметить, что такой же вид имеет зависимость размеров полимерных клубков линейной ПМАК от заряда цепи.

Теоретический анализ зависимости относительной массы геля от его степени ионизации представлен в работе [15]. В отличие от этих исследований кривая титрования геля ПМАК была нами продолжена в кислую область (рис. 2). Показано, что в растворе соляной кислоты относительная масса геля уменьшается с ростом концентрации кислоты. Как и всякая поликислота, ПМАК диссоциирует в водном растворе. Равновесие реакции электролитической диссоциации при добавлении низкомолекулярной кислоты смещается в сторону образования незаряженных карбоксильных групп. Последние образуют водородные связи с другими незаряженными COOH-группами, что дополнительно стабилизирует компактную структуру. Таким образом, осмотическое давление противоионов H⁺ в нейтральной сетке ПМАК достаточно для того, чтобы заметно увеличивать объем геля.

Взаимодействие геля ПМАК с ЦПХ

В ранее проведенных исследованиях было показано, что насыщение анионной сетки катиона-

ми ПАВ сопровождается переходом гелей в сколлапсированное состояние [9]. Нами была изучена зависимость равновесной относительной массы геля, помещенного в раствор ПАВ, от количества заряженных звеньев ПМАК (рис. 1, кривая 2). Видно, что кривая имеет экстремальный характер. В области значений $c < 40\%$ при добавлении ЦПХ наблюдается сильная контракция геля, его относительная масса уменьшается в 30 раз. При дальнейшем увеличении α ($\alpha > 40\%$) гель набухает.

Количественная теория взаимодействия полиэлектролитных сеток с противоположно заряженными ПАВ разработана А.Р. Хохловым с сотр. [16, 17]. Показано, что коллапс сеток при поглощении ПАВ обусловлен уменьшением осмотического давления внутри сетки из-за вытеснения ионами ПАВ низкомолекулярных противоионов во внешний раствор и агрегации ПАВ внутри сетки за счет гидрофобных взаимодействий углеводородных цепей ПАВ. Следует отметить, что во всех экспериментах в настоящей работе ЦПХ добавляли в количестве 0.3 моля на 1 звено ПМАК. При высоких степенях ионизации геля количество поглощенных гелем катионов ПАВ значительно ниже, чем число отрицательных зарядов сетки. Вследствие этого противоионы сетки (катионы натрия) создают в ней избыточное осмотическое давление и вызывают повторное набухание геля.

Количество поглощенного гелем ЦПХ определяли спектрофотометрически по уменьшению концентрации ЦПХ в растворе. Зависимость отношения равновесной концентрации ЦПХ в растворе к его исходной концентрации c/c_0 от степени ионизации геля представлена на рис. 3. Видно, что с ростом количества зарядов на сетке уменьшается концентрация ЦПХ в растворе. При $\alpha > 40\%$ практически весь ЦПХ поглощается гелем.

При поглощении ПАВ сеткой часть протонов ПМАК переходит во внешний раствор. Доля выделившихся протонов можно рассчитать по изменению pH раствора. Результаты расчета представлены в табл. 1. Видно, что количество выделившихся протонов достигает нескольких процентов по отношению к числу карбоксильных групп сетки.

Выше было показано, что в нейтральной ПМАК часть карбоксильных групп диссоциирует, вызывая дополнительное набухание геля. Поэтому для исследования взаимодействия нейтрального геля ПМАК с ЦПХ в среду добавляли HCl различной концентрации. Добавление ЦПХ к сетке, находящейся в равновесном состоянии в растворе кислоты, приводит к некоторому увеличению относительной массы геля (рис. 2). При этом, по данным УФ-спектроскопии, 20 - 30% ЦПХ поглощается гелем. По-видимому, сорбция катионного ПАВ незаряженным гелем сопро-

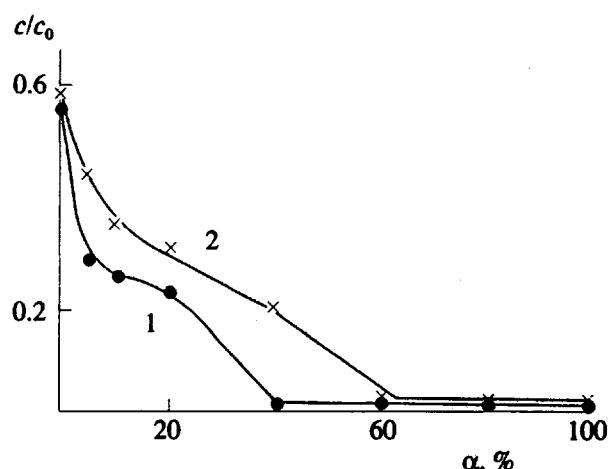


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации ЦПХ в растворе от степени ионизации геля при взаимодействии геля ПМАК с ЦПХ (1) и с ЦПХ и ПЭГ (2).

вождается его частичной иммобилизацией в результате гидрофобных взаимодействий сетки с углеводородными цепями ЦПХ. Поскольку катионный ПАВ проникает в нейтральный гель вместе с противоионами, возрастает осмотическое давление внутри сетки и относительный объем геля увеличивается.

Взаимодействие геля ПМАК с ПЭГ

Ранее было изучено взаимодействие незаряженного геля ПМАК с ПЭГ [12, 13], обусловленное образованием водородных связей между карбоксильными группами кислоты и эфирным кислородом ПЭГ. Было показано [13], что при помещении гидрогеля ПМАК в раствор ПЭГ содержание линейного полимера в сетке начинает увеличиваться, достигая со временем постоянного

Таблица 1. Высвобождение протонов в растворе при взаимодействии гелей ПМАК с ЦПХ и ПЭГ

α, %	Комплексообразователь	Исходное значение pH ₀	Равновесное значение pH	Доля выделившихся протонов, %
20	ЦПХ	6.28	3.92	7.2
20	ЦПХ + ПЭГ	6.07	3.88	6.1
20	ПЭГ	6.07	6.00	0
10	ЦПХ	6.30	4.20	3.9
10	ЦПХ + ПЭГ	6.14	4.52	1.8
10	ПЭГ	6.60	6.33	0
0	ЦПХ	5.93	3.98	6.2
0	ЦПХ + ПЭГ	5.66	4.23	3.6
0	ПЭГ	6.70	6.44	0

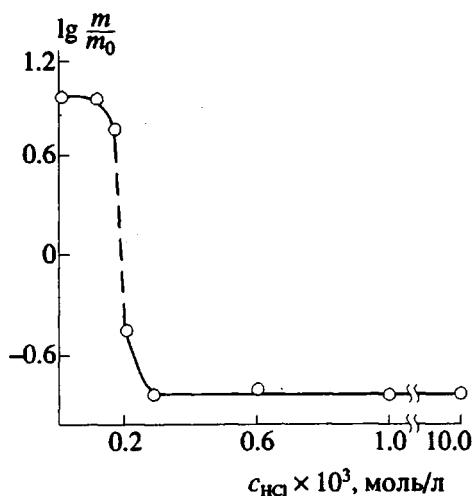


Рис. 4. Зависимость относительной массы гелей ПМАК от концентрации соляной кислоты в растворе при комплексообразовании с ПЭГ.

значения. Поглощение ПЭГ в водном растворе сопровождается незначительной контракцией геля. Относительная масса геля уменьшается в 1.5 - 3 раза.

Представляло интерес изучить влияние ионизации карбоксильных групп на взаимодействие геля ПМАК с ПЭГ. Можно было ожидать, что рост ионизации ослабит взаимодействие ПМАК-ПЭГ, так как ионизация препятствует образованию водородных связей COOH...O^- .

Зависимость относительной массы геля от степени ионизации ПМАК при взаимодействии с ПЭГ представлена на рис. 1 (кривая 3). На этом же рисунке приведена зависимость относительной массы геля от его степени ионизации (кривая титрования). Видно, что степень ионизации существенно не влияет на величину контракции геля при взаимодействии с ПЭГ. В широком интервале значений α величина относительной массы геля ПМАК в присутствии ПЭГ в 1.5 - 2 раза ниже, чем в воде. Указанный эффект можно объяснить незначительным снижением химического потенциала воды вследствие наличия молекул ПЭГ в растворе.

Ранее было отмечено, что добавление небольшого количества кислоты к комплексу ПМАК-ПЭГ приводит к коллапсу геля [13]. Можно было предположить, что для комплекса ПМАК-ПЭГ возможен фазовый переход в сколлапсированное состояние, определяемый концентрацией кислоты в растворе. Для проверки этого предположения была изучена зависимость относительной массы геля от концентрации кислоты в растворе. Результаты эксперимента представлены на рис. 4. Видно, что коллапс геля, выражющийся в уменьшении относительной массы геля в ~100 раз, наблюдался в узком интервале измене-

ния концентрации соляной кислоты ($(1.5 - 2.0) \times 10^{-4}$ моль/л). При этом не зафиксировано промежуточных значений степени набухания геля. Таким образом, обнаружен новый тип фазового перехода в сетках ПМАК, обусловленный взаимодействием с ПЭГ.

Известно, что при взаимодействии ПЭГ с ПМАК происходит кооперативное образование водородных связей недиссоциированных COOH -групп ПМАК с атомами эфирного кислорода ПЭГ. В результате насыщения водородных связей в комплексе ПМАК-ПЭГ последний становится более гидрофобным, что должно приводить к коллапсу геля. Однако коллапсу препятствует наличие противоионов H^+ , образующихся в результате диссоциации карбоксильных групп ПМАК и создающих осмотическое давление внутри сетки. В растворе низкомолекулярной кислоты диссоциация ПМАК подавляется, осмотическое давление внутри сетки понижается и наблюдается фазовый переход в сколлапсированное состояние.

Взаимодействие геля ПМАК с ЦПХ и ПЭГ

При исследовании тройных взаимодействий между смесью ПМАК, ЦПХ и ПЭГ прежде всего было интересно изучить зависимость конформационного состояния геля от его степени ионизации. Можно было ожидать, что по мере ионизации геля определяющую роль должны играть кулоновские взаимодействия анионной сетки с катионами ПАВ. Зависимость относительной массы геля от степени его ионизации при взаимодействии с ЦПХ и ПЭГ представлена на рис. 1. Как видно из сравнения кривых 2 и 4, в области $\alpha < 40\%$ ПЭГ действительно не оказывает существенного влияния на конформационное состояние заряженного геля ПМАК. Следовательно, в этой области конформационное состояние сетки определяется взаимодействиями с катионным ПАВ. При степенях ионизации выше 40% добавление ПЭГ к системе ПМАК-ЦПХ значительно уменьшает относительную массу геля.

Было изучено также влияние ПЭГ на поглощение катионов ЦПХ гелем ПМАК в зависимости от его степени ионизации (рис. 3). Видно, что для всех степеней ионизации геля относительная концентрация ЦПХ во внешнем растворе в присутствии ПЭГ выше. Таким образом, ПЭГ препятствует сорбции ПАВ гелем. Одной из возможных причин этого может быть солюбилизация полимера мицеллами ПАВ в растворе.

Теперь рассмотрим изменение конформационного состояния сетки ПМАК при взаимодействии с ПЭГ и ЦПХ в кислой области (рис. 2). Можно было ожидать, что в кислой среде гель ПМАК будет преимущественно образовывать водородные связи с ПЭГ и находиться в сколлапсированном состоянии. Однако сравнение рис. 2 и 4 показывает, что в растворах соляной кислоты в присут-

ствии ЦПХ объем сетки увеличивается более, чем в 10 раз. Наблюдаемое явление можно объяснить двумя причинами. Во-первых, солюбилизацией ПЭГ в растворе мицеллами ЦПХ. Связывание ПЭГ должно приводить к снижению его концентрации в растворе и соответственно к уменьшению доли ПЭГ, поглощенного гелем. Образование комплексов ПЭГ с мицеллами как положительно, так и отрицательно заряженных ПАВ в растворе за счет гидрофобных взаимодействий исследовано в работах [18, 19].

Другой причиной набухания сеток ПМАК в присутствии ЦПХ может быть абсорбция катионного ПАВ незаряженным гелем ПМАК. По данным УФ-спектроскопии, в присутствии ПЭГ количество поглощенного из раствора ЦПХ составляет 10 - 20%. Как и в случае взаимодействия ЦПХ с ПМАК, абсорбция катионного дегергента будет сопровождаться его частичной иммобилизацией в результате гидрофобных взаимодействий сетки с углеводородными цепями ЦПХ. Поскольку катионный ПАВ проникает в нейтральный гель вместе с противоионами, возрастает осмотическое давление внутри сетки, и относительный объем геля увеличивается.

Как указывалось выше, в результате обмена протонов сетки на катионы ПАВ, протоны выделяются в раствор, что отражается в уменьшении pH раствора. Следует отметить, что при взаимодействии геля ПМАК с ПЭГ pH раствора не меняется. В то же время в присутствии обоих комплексообразователей (ПАВ и ПЭГ) линейный полимер препятствует высвобождению протонов из геля (табл. 1). Из полученных результатов следует, что в присутствии ПЭГ равновесие диссоциации карбоксильных групп ПМАК смещается в сторону образования протонированной формы ПМАК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Стародубцев С.Г., Рябина В.Р., Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров. Звенигород, 1988. С. 164.

- Большунов А.В., Калинкин А.В., Рябина В.Р., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Интерполимерные комплексы". Рига, 1989. С. 110.
- Стародубцев С.Г., Рябина В.Р., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.
- Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 925.
- Зезин А.Б. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах". Л., 1990. Т. 2. С. 61.
- Крамаренко Е.Ю., Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах". Л., 1990. Т. 2. С. 44.
- Рогачева В.Б., Чупятов А.М., Хандурина Ю.В., Зезин А.Б. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах". Л., 1990. Т. 2. С. 91.
- Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г., Ситникова Н.Л. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. "Водорастворимые полимеры и их применение". Иркутск, 1991. С. 175.
- Бисенбаев А.К., Салецкий А.М., Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 92.
- Филиппова О.Е., Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 82.
- Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 1. С. 5.
- Филиппова О.Е. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. "Водорастворимые полимеры и их применение". Иркутск, 1991. С. 185.
- Стародубцев С.Г., Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 7. С. 72.
- Osada Y. // Polymer Physics. Berlin, 1987. P. 1.
- Konak C., Bansil R. // Polymer. 1989. V. 30. N. 4. P. 674.
- Василевская В.В., Хохлов А.Р., Крамаренко Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1062.
- Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtsev S.G. // Makromol. Chem., Theory Simul. 1992. V. 1. N. 3. P. 105.
- Witte F., Engberts Y. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. N. 13. P. 3085.
- Cabane B., Duplessix R. // Colloids and Surfaces. 1985. V. 13. N. 1. P. 10.

Interaction of the Low-Cross-Linked Gel of Poly(methacrylic Acid) with Poly(ethylene Glycol) and Cetylpyridinium Chloride

N. S. Karib'yants, S. G. Starodubtsev, and O. E. Filippova

Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119899 Russia

Abstract – Conformational transitions in hydrogels of poly(methacrylic acid) (PMAAc) with various degrees of ionization were examined as induced by complex formation with poly(ethylene glycol) (PEG) and an oppositely charged surfactant cetylpyridinium chloride. At intermediate degrees of ionization of PMAAc, complex formation with cetylpyridinium chloride caused a strong contraction of the gel. For the complex between PMAAc and PEG, a phase transition to the collapsed state was induced by the addition of a low-molecular acid. In an acidic medium, the PMAAc gel swelled in the presence of cetylpyridinium chloride, whereas formation of the complex with PEG recovered the gel from the collapsed state. This effect is explained by excess absorption of cetylpyridinium chloride by the gels, which is stipulated by the hydrophobic interactions.