

УДК 541.64:539.2.532.74

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ α -ЦИКЛОДЕКСТРИН-ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД-ВОДА¹

© 1998 г. И. Г. Панова, В. И. Герасимов, И. Н. Топчиева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 27.01.98 г.
Принята в печать 03.06.98 г.

Показано, что в зависимости от условий образования и кристаллизации комплекса включения на основе α -циклогексстрина и ПЭО, фазовое разделение в системе α -циклогексстрин-ПЭО- H_2O приводит к формированию либо геля, либо осадка. Методом точек помутнения определены области существования различных фазовых состояний данной системы и построена диаграмма структурообразования. Гель и осадки, образованные молекулярными ожерельями α -циклогексстрин-ПЭО, имеют одинаковую кристаллическую структуру, но отличаются по морфологии, что связано с кинетическими особенностями процессов образования и кристаллизации комплекса.

ВВЕДЕНИЕ

В наших предыдущих работах [1, 2] были исследованы особенности самоорганизации наноструктур в системах α -циклогексстрин (α -ЦД)-полиалкиленоксид (ПАО)-вода. На основании полученных экспериментальных данных выделены три основных этапа структурообразования, происходящих при слиянии водных растворов α -ЦД и ПАО.

1. Нанизывание α -ЦД на полимерную цепь, приводящее к образованию молекулярных ожерелей [3, 4].
2. Агрегация молекулярных ожерелей с формированием пластинчатых кристаллитов.
3. Образование ориентированного осадка за счет взаимодействия друг с другом отдельных кристаллитов комплекса.

Указанные исследования проводили только при использовании насыщенного раствора ЦД и температуре 19°C. Представляло интерес более подробно изучить влияние условий проведения реакции (концентрации реагентов и температу-

ры) на особенности формирования надмолекулярных структур комплекса α -ЦД-ПЭО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали α -ЦД фирмы "Cyclolab" (Венгрия), перекристаллизованный из воды. ПЭО фирмы "Serva" с $M = 1.5 \times 10^3$ использовали без предварительной очистки.

Для изучения фазового разделения в системе α -ЦД-ПЭО- H_2O использовали метод точек помутнения [5]. Растворы ПЭО (0.29–2.6%) и ЦД (1.6–14.5%) термостатировали при фиксированной температуре (5–85°C) в течение 10 мин, смешивали друг с другом в соотношении одна молекула ЦД на два мономерных звена ПЭО и выдерживали при этой температуре до завершения процесса фазового разделения. Суммарную массовую концентрацию компонентов смеси с рассчитывали по формуле

$$c = \left(\frac{m_{\text{ЦД}}}{m_{\text{ЦД}} + m_{H_2O}} + \frac{m_{\text{ПЭО}}}{m_{\text{ПЭО}} + m_{H_2O}} \right) \times 100\%$$

Полученную смесь нагревали до полного растворения, а затем охлаждали. За температуру фазового разделения $T_{\text{ф.р}}$ принимали температуру устойчивого помутнения раствора, которое фиксировали визуально. Приближенные значения $T_{\text{ф.р}}$ определяли

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33519а).

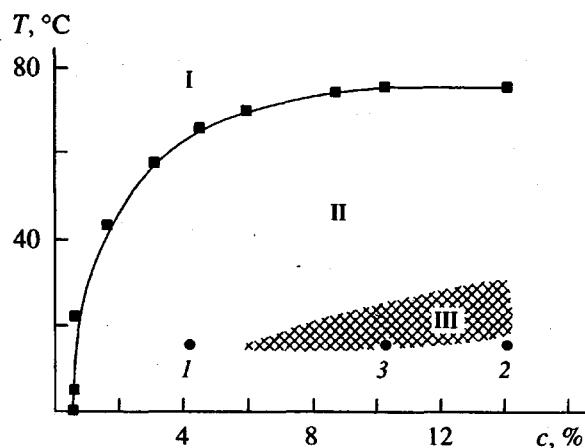


Рис. 1. Диаграмма структурообразования в системе α -ЦД-ПЭО- H_2O . Пояснения в тексте.

при скорости охлаждения 7–10 град/мин. Более точные данные получали путем повторного проведения цикла нагревание–охлаждение при скорости охлаждения 1–2 град/ч.

Спектрофотометрические исследования проводили на УФ-спектрофотометре "ULTROSPEC 4050", фирмы LKB (Швеция). Водные растворы α -ЦД и ПЭО различной концентрации выдерживали 10 мин при фиксируемых температурах, смешивали в термостатируемой кварцевой кювете ($l = 0.2$ см) и регистрировали кинетику изменения оптической плотности растворов при $\lambda = 700$ нм (A_{700}).

РСА проводили на рентгеновской установке УРС-55, используя камеру РКВ-86 с плоской пленкой ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni ($\lambda = 1.54$ Å). Расстояние от образца до пленки определяли по формуле Вульфа–Брэгга по наиболее интенсивному дебаевскому кольцу добавленного к образцу Al ($d = 2.33$ Å). Образцы помещали в ампулы из ПММА.

Микрофотографии осадков и геля получали с помощью сканирующего электронного микроскопа фирмы "Hitachi S-520".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе изучали особенности фазового разделения в системе α -ЦД-ПЭО- H_2O , наблюдаемого при фиксированных температурах и стехиометрическом соотношении компонентов после слияния их водных растворов, взятых в различных концентрациях.

На основании данных, полученных методом точек помутнения, была построена диаграмма структурообразования (рис. 1), на которой по оси абсцисс отложена суммарная массовая концентрация α -ЦД и ПЭО при получении комплекса c , а по оси ординат – температура проведения реакции комплексообразования. Область I отвечает раствору, в котором, по мнению авторов работы [4], существует равновесие между исходными веществами ПЭО и α -ЦД и комплексами включения на их основе. Кривая на диаграмме – температурно-концентрационная граница, при достижении которой при уменьшении температуры молекулярные ожерелья α -ЦД-ПЭО кристаллизуются из раствора, что наблюдается визуально как образование осадка. Область II – это область неустойчивого состояния системы, в любой точке которой происходит ее фазовое разделение по законам, действующим для кристаллизующихся двухкомпонентных систем [6]. Система распадается на две фазы: твердую – кристаллы α -ЦД-ПЭО в жидкую – насыщенный по отношению к осадку раствор комплекса α -ЦД-ПЭО.

Интересной особенностью фазового разделения в системе α -ЦД-ПЭО- H_2O является впервые обнаруженное в данной работе структурирование системы при определенных значениях параметров T и c , лежащих в заштрихованной области на рис. 1. Визуально оно проявляется как потеря текучести реакционной смеси и соответствует гелеобразованию (область III на диаграмме). Из рис. 1 видно, что при повышении температуры область гелеобразования сдвигается в сторону более высоких концентраций комплекса в системе. Такая зависимость объясняется, с одной стороны, увеличением растворимости молекулярных ожерелей α -ЦД-ПЭО при нагревании, с другой стороны, повышением подвижности частиц, формирующих гель-фазу. Следует отметить, что существует температурный предел образования геля ($T = 32^\circ\text{C}$), выше которого структурирования системы не наблюдается даже при максимально возможном значении c , ограниченном растворимостью ЦД.

Таким образом, в зависимости от условий эксперимента фазовое разделение в системе α -ЦД-ПЭО- H_2O приводит либо к получению геля, либо к образованию осадка. Область гелеобразования лежит в достаточно узком температурно-концентрационном интервале, в котором, по-видимому, обеспечивается оптимальное соотношение скоростей образования комплекса,

возникновения кристаллических зародышей и роста кристаллитов.

Необходимо указать на некоторые особенности изучаемой системы в области высоких температур (область I на диаграмме). Известно, что фиксация молекул ЦД, нанизанных на полимерные цепи ПАО, происходит с участием межмолекулярных водородных связей [4, 7]. Разрыв водородных связей при нагревании приводит, по-видимому, к диссоциации комплексов на исходные компоненты [7]. Поэтому при нагревании суспензии кристаллического осадка комплекса α -ЦД-ПЭО в воде до температур, лежащих выше пограничной кривой, наблюдается растворение осадка; при последующем охлаждении полученного раствора вновь происходит кристаллизация комплекса. Для перехода системы из раствора в "гель-фазу", минуя область образования осадка, необходимо быстро охладить реакционную смесь выбранной концентрации до требуемой температуры.

С целью изучения кинетики фазового разделения нами было проведено спектрофотометрическое исследование роста мутности раствора при различных значениях параметров T и c в области II на диаграмме.

На рис. 2 представлены зависимости оптической плотности системы, регистрируемой при 700 нм, от времени. Кривые 1–3 получены при 16°C и концентрациях исходных реагентов 14, 7 и 4.7%; кривые 4, 5 – при 22°C и $c = 14$ и 7%. Видно, что при максимально возможном значении c (кривые 1 и 4) скорость фазового разделения v , определяемая по тангенсу угла наклона начального прямолинейного участка кривой, высокая. При более низких концентрациях ПЭО и α -ЦД начальный этап фазового разделения характеризуется заметным периодом индукции, когда скорость незначительна (кривые 2, 3). С течением времени происходит медленное, а затем резкое нарастание оптической плотности системы. При фиксированных температурах с увеличением концентрации исходных компонентов скорость фазового разделения повышается.

Для выяснения зависимости v от T аналогичные кривые были получены для системы α -ЦД-ПЭО- H_2O с $c = 14\%$ в интервале 5–65°C. Эта зависимость (рис. 3) имеет колоколообразный характер и проходит через максимум при температуре около 30°C.

Проведенные исследования позволяют представить кинетические особенности фазового разделения системы при различных значениях T и c . Отметим, что максимальная скорость кристаллизации системы с $c = 14\%$ наблюдается при таких значениях T (30 – 32°C), которые лежат в области гелеобразования для данной концентрации. Мож-

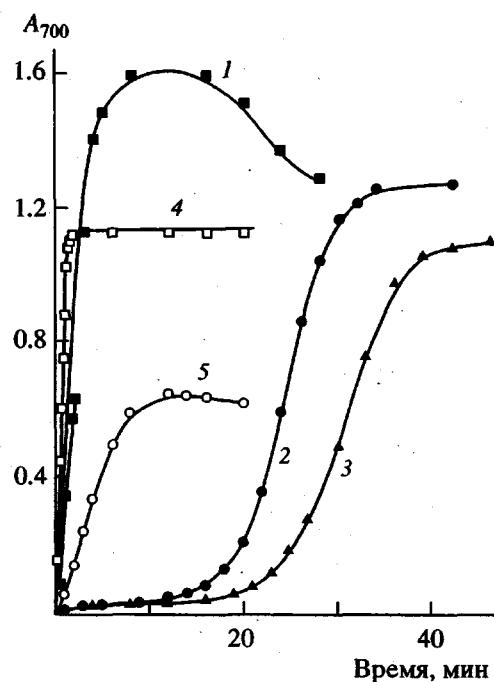


Рис. 2. Кинетические кривые фазового разделения в системе α -ЦД-ПЭО- H_2O при $T = 16$ (1–3), 22°C (4, 5) и $c = 14$ (1, 4), 7 (2, 5), 4.7% (3).

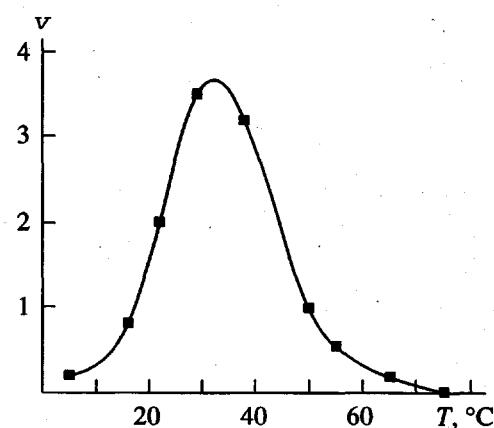


Рис. 3. Температурная зависимость скорости фазового разделения в системе α -ЦД-ПЭО- H_2O ($c = 14\%$).

но предположить, что одним из важных условий для формирования геля в исследуемой системе является достаточно высокая скорость роста кристаллитов. При медленной скорости кристаллизации формирующиеся кристаллы осаждаются, не успевая достигнуть размеров, достаточных для гелеобразования. При быстрой скорости роста спорадически возникающие в объеме раствора зародыши кристаллической фазы, увеличиваясь

Межплоскостные расстояния структур, образованных комплексом α -ЦД-ПЭО

Значения $d_{\text{эксп}}$, Å			
осадок 1*	осадок 2*	гель	α -ЦД-ПЭО-Н ₂ O [2]
—	16.55	—	16.6
—	11.79	11.78	11.82
8.41	8.35	8.32	8.28
6.79	6.85	6.78	6.88
—	—	—	5.55
—	—	—	5.51
4.38	4.42	4.42	4.46
3.91	3.91	3.88	3.91
—	—	—	3.25

* Осадки, полученные при значениях T и c , соответствующих точкам 1 и 2 на рис. 1.

в размере, соприкасаются с соседними зародышами и образуют трехмерный каркас, представляющий собой кристаллический гель.

Можно было ожидать, что указанные кинетические закономерности окажут влияние на структурную организацию осадков и геля, формирующихся в системе α -ЦД-ПЭО при различных значениях параметров T и c .

Для изучения структуры кристаллитов комплекса α -ЦД-ПЭО мы воспользовались методами рентгенографического анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Рассчитанные из рентгенограмм межплоскостные расстояния $d_{\text{эксп}}$, которые характеризуют кристаллическую структуру осадков и геля, полученных при значениях T и c , соответствующих точкам 1, 2 и 3 на рис. 1, представлены в таблице. Видно, что эти расстояния совпадают как между собой, так и со значениями $d_{\text{эксп}}$, приведенными нами ранее в работе [2] для кристаллогидрата α -ЦД-ПЭО-Н₂O. Такой результат свидетельствует о том, что условия получения комплекса α -ЦД-ПЭО не влияют на его кристаллическую структуру, а также о том, что гель, как

и осадок, образуется в результате кристаллизации молекулярных ожерелей.

Метод сканирующей электронной микроскопии позволяет получить информацию о морфологических особенностях надмолекулярных структур, образованных комплексом α -ЦД-ПЭО.

На рис. 4 приведены микрофотографии геля и осадков, приготовленных следующим образом. Системы, сформировавшиеся в условиях, соответствующих точкам 1, 2 и 3 на рис. 1, наносили тонким слоем на стеклянную подложку и сушили сначала на воздухе, потом в вакууме. Следует иметь в виду, что полученные образцы не отражают в точности структуру геля и осадков в нативном состоянии, поскольку образуются в результате агрегации частиц, находящихся в исходной системе. Тем не менее они дают определенное представление о морфологии кристаллических образований в исследуемой системе.

На всех представленных фотографиях присутствуют слоистые кристаллические образования, что хорошо согласуется с данными работы [2]. Однако наблюдаются и некоторые особенности. На рис. 4а изображена микрофотография осадка комплекса, формирующегося при низких концентрациях исходных реагентов (рис. 1, точка 1). Области слоистых образований, зафиксированные на ней, представляют собой трехмерные рыхлые сферолитоподобные образования. На микрофотографии осадка, сформированного при высоких концентрациях α -ЦД и ПЭО (рис. 1, точка 2), наряду со сферолитоподобными образованиями присутствуют более компактные трехмерные массивные агрегаты (рис. 4б). Иначе говоря, в условиях, соответствующих точке 2, происходит формирование значительного количества как зародышей, так и кристаллитов.

На микрофотографии геля (рис. 1, точка 3) наблюдается хорошо выраженная пространственная сетка из двухмерных пластинок, приблизительно одинаковых по размеру (рис. 4в).

Из характера структур, изображенных на микрофотографиях, можно заключить следующее. Во-первых, морфология надмолекулярных структур комплекса α -ЦД-ПЭО существенно зависит от условий проведения реакции образования и последующей кристаллизации комплекса. Во-вторых, формирование геля происходит в результате двухмерного роста пластинчатых кристаллитов

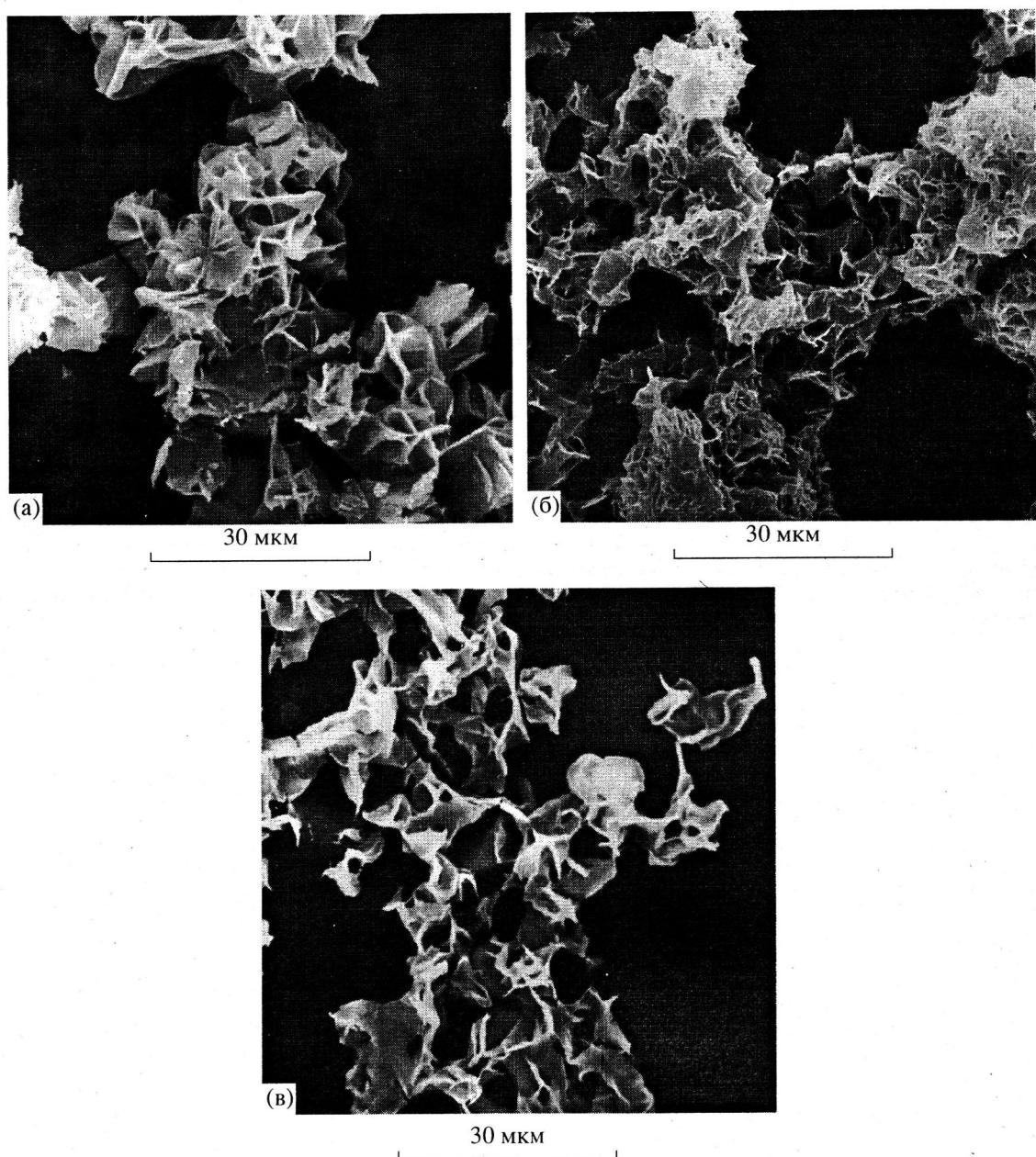


Рис. 4. Микрофотографии надмолекулярных структур, образованных комплексом α -ЦД–ПЭО при 16°C : 1, 2 – осадок, сформировавшийся при $c = 4.7$ (1) и 14% (2); 3 – гель, сформировавшийся при $c = 10.25\%$. Пояснения в тексте.

комплекса α -ЦД–ПЭО во всем объеме раствора, что в свою очередь обусловлено кинетическими закономерностями процессов образования и кристаллизации молекулярных ожерелей.

Таким образом, в настоящей работе впервые зарегистрирован факт гелеобразования в системе α -ЦД–ПЭО– H_2O , определены области существования различных фазовых состояний данной системы. Показано, что гель и осадки, образованные комплексом α -ЦД–ПЭО, имея одинаковую кри-

сталлическую структуру, различаются по морфологии, что связано, по-видимому, с различием в механизмах кристаллизации молекулярных ожерелей при данных значениях параметров T и c .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панова И.Г., Герасимов В.И., Гроховская Т.Е., Топчиеva И.Н. // Докл. РАН. 1996. Т. 347. № 1. С. 61.

2. Панова И.Г., Герасимов В.И., Калашиков Ф.А.
Топчиеva И.Н. // Докл. РАН. 1997. Т. 355. № 5.
С. 641.
3. Harada A., Kamachi M. // Macromolecules. 1990. V. 23.
№ 10. P. 2823.
4. Harada A., Li J., Kamachi M. // Nature. 1992. V. 356.
№ 6370. P. 325.
5. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 1. С. 382.
6. Панков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981. С. 272.
7. Hiroaki Fujita, Tooru Ooya, Motoichi Kurisawa, Hideharu Mori, Minoru Terano // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1996. V. 17. № 24. P. 509.

Structure Formation of the α -Cyclodextrin–Poly(ethylene oxide)–Water System

I. G. Panova, V. I. Gerasimov, and I. N. Topchieva

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—The process of phase separation in the α -cyclodextrin–poly(ethylene oxide)–water system may lead to either gel formation or precipitation, depending on the conditions of formation and crystallization of an α -cyclodextrin-based inclusion complex. The domains of existence of various phase states were determined by the method of turbidity points and a diagram of structure formation in the system was constructed. Both the gel and the precipitates, formed by molecular necklaces of the α -cyclodextrin–PEO type, have the same crystal structure but different morphologies related to the kinetic features of the complex formation and crystallization processes.