

УДК 541(64+49):547.458.82

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2001 г. Г. А. Мун, З. С. Нуркеева, В. В. Хоторянский, Р. А. Мангазбаева

Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби
480012 Алматы, ул. Карасай Батыра, 95

Поступила в редакцию 27.03.2000 г.
Принята в печать 11.07.2000 г.

Исследовано комплексообразование метилцеллюлозы с полиакриловой и полиметакриловой кислотами в водных растворах. Показано, что в результате взаимодействия этих полимеров образуются компактные частицы интерполимерных комплексов нестехиометрического состава. Определены критические значения pH комплексообразования. Установлено, что добавление ДМФА и изопропанола приводит к разрушению поликомплексов.

Интерполимерные реакции в растворах неизменно привлекают внимание исследователей. К настоящему времени уже накоплен достаточно обширный экспериментальный материал по комплексообразованию поликарбоновых кислот с синтетическими протоакцепторными неионогенными полимерами, который обобщен в ряде известных обзоров и монографий [1–6]. Однако в литературе имеется очень мало сведений об интерполимерных комплексах (ИПК), стабилизированных водородными связями, с участием водорастворимых полисахаридов. В то же время круг таких полимеров достаточно широк и разнообразен. Это такие промышленно производимые неионогенные полимеры, как метилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, декстран, амилоза и т.д. Кроме того, существует ряд физиологически активных водорастворимых полисахаридов, выделенных из лекарственных растений и представляющих интерес для технологии новых лекарственных препаратов.

Полисахариды содержат в своем элементарном звене гидроксильные и простые эфирные группы, поэтому они являются потенциальными протоакцепторными полимерами, способными образовывать ИПК с поликарбоновыми кислотами.

В работе [7] показано, что при взаимодействии лигносульфоната натрия с полиакриловой кислотой образуются нестехиометричные комплексы, стабилизированные водородными связями. Френкелем с сотрудниками исследовано комплексообразование метилцеллюлозы и гидроксиэтилцел-

люлозы с полиакриловой кислотой в водных растворах при различных концентрациях полимеров [8–10]. Установлено формирование ассоциатов, эффективный удельный объем которых превышает суммарный объем исходных компонентов.

Известно, что структура ИПК, стабилизованных водородными связями, сильно зависит от природы взаимодействующих полимеров и растворителя, а также от pH и ионной силы раствора [1–6]. В настоящей работе исследовано влияние pH раствора на комплексообразование метилцеллюлозы (МЦ) с полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислотами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали без дополнительной очистки МЦ средней вязкости (2%-ный водный раствор, вязкость которого при 20°C равна 1500 сП) со степенью замещения 24–33% и ПАК с $M = 2.5 \times 10^5$ фирмы “Sigma”.

ПМАК синтезировали радикальной полимеризацией 50%-ного раствора в этаноле. Инициирование полимеризации осуществляли термолизом ДАК. Полученную ПМАК выделяли и очищали путем трехкратного переосаждения в дизтиловом эфире, а затем сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы. Молекулярная масса ПМАК, определенная методом вискозиметрии при 30°C в 0.002 M HCl с использованием уравнения $[\eta] = 6.6 \times 10^{-4} M^{0.5}$, составила 1.5×10^6 .

Вязкость растворов полимеров и поликомплексов измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде

E-mail: khutor@nursat.kz (Мун Григорий Алексеевич).

при 25°C. Их оптическую плотность D определяли на спектрофотометре КФК-2-УХЛ-4.2 при $\lambda = 400$ нм.

pH растворов измеряли на иономере ЭВ-74 и регулировали путем добавления небольших количеств 0.1 M азотной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексообразование МЦ с ПАК и ПМАК исследовалось методами вискозиметрии и турбидиметрии. Как видно из рис. 1, для титрования водных растворов ПАК и ПМАК раствором МЦ при pH 4.5 характерна монотонность зависимости мутности от соотношения концентрации МЦ и поликислоты n . При таком pH приведенная вязкость растворов линейно возрастает с увеличением n , что, вероятно, связано с полиэлектролитным эффектом, обусловленным разбавлением системы при титровании, и свидетельствует об отсутствии комплексообразования в данных условиях. При переходе к более кислым средам (pH 2.6) на кривых турбидиметрического титрования появляются характерные максимумы, которые соответствуют минимумам на кривых вискозиметрии. Наблюдаемые экстремумы указывают на образование компактных частиц поликомплексов, в которых на одно мономерное звено МЦ приходится четыре звена поликарбоновой кислоты. Комплексы такого же состава образуются и при обратном порядке смешения реагентов.

Полученные результаты находятся в определенном противоречии с данными работы [9], свидетельствующими о положительных отклонениях вязкости от аддитивности и разветвленной структуре комплексов МЦ-ПАК. Однако, согласно результатам исследования [11], интерполимерные комплексы могут существовать в различных структурных состояниях (компактном и развернутом) в зависимости от pH, концентрации и ионной силы раствора. При этом между такими состояниями возможны переходы. Можно предположить, таким образом, что в нашем случае ассоциаты МЦ-ПАК и МЦ-ПМАК, образующиеся в разбавленных растворах в средах с низкой pH, представляют собой компактные частицы поликомплексов. При увеличении концентрации полимеров и pH раствора происходит разворачивание ИПК, и гидродинамический объем ассоциатов становится больше объема исходных компонентов.

Следует отметить, что образование комплексов нестехиометричного состава нехарактерно для интерполимерных реакций поликарбоновых кислот с синтетическими неионогенными полимерами, такими как поливиниловый спирт, поливинилпирро-

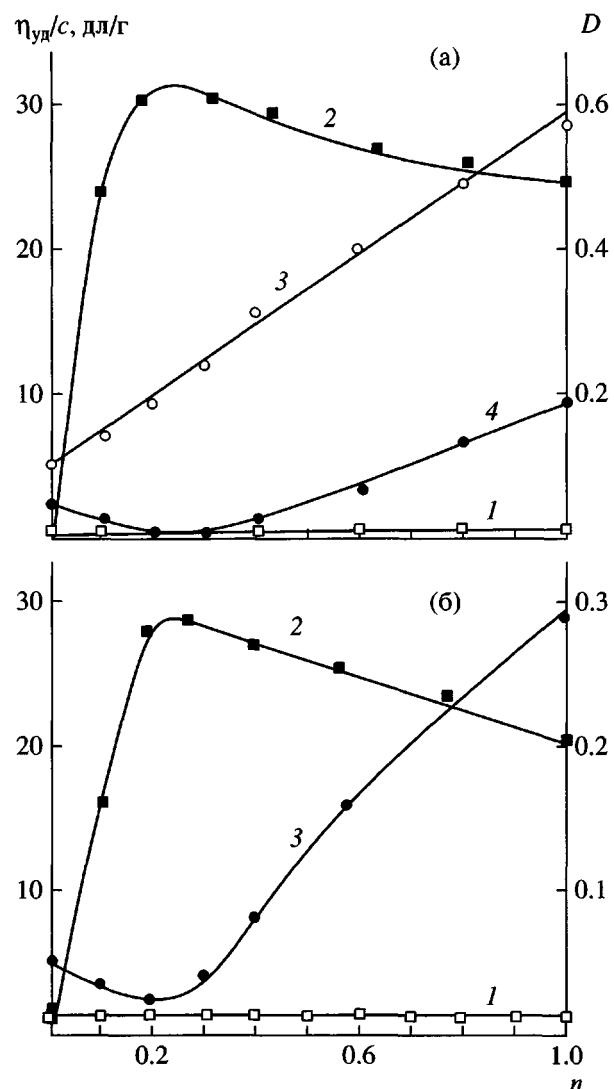


Рис. 1. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования 0.01 M раствора ПАК (а) и ПМАК (б) 0.01 M раствором МЦ. а: pH 4.5 (1, 3) и 2.6 (2, 4); б: pH 4.5 (1) и 2.6 (2, 3).

лидон, полиэтиленоксид, полиакриламид, поливиниловый эфир этиленгликоля [12]. Их комплексы, как правило, имеют эквимольный состав реагирующих компонентов, что обусловлено наличием в составном звене одного протоноакцепторного центра, способного к образованию водородной связи с карбоксильной группой поликарбоновой кислоты. В звеньях макромолекул МЦ содержится пять атомов кислорода, каждый из которых способен, в принципе, принимать участие в процессе комплексообразования. Как следует из полученных нами данных по составам комплексов, на од-

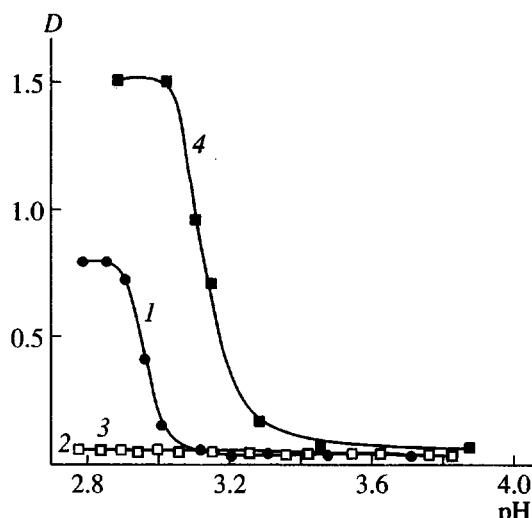


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов смесей МЦ-ПАК (1, 4), МЦ (2) и ПАК (3) от pH раствора. Суммарная концентрация полимеров в растворе 0.01 (1–3) и 0.05 моль/л (4), мольное соотношение МЦ : ПАК в смеси 1 : 4.

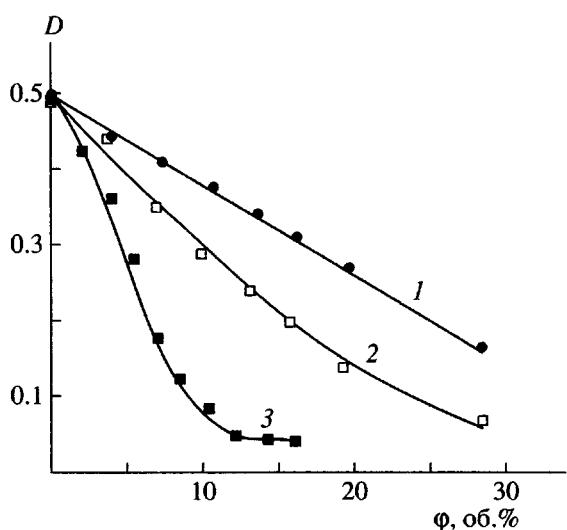


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов смесей МЦ-ПАК (рН 2.6) от содержания в системе ϕ добавленной воды (1), изопропанола (2) и ДМФА (3). Мольное соотношение МЦ : ПАК в смеси 1 : 4, суммарная концентрация полимеров в растворе ($\phi = 0$) 0.01 моль/л.

но мономерное звено МЦ приходится четыре карбоксильных группы ПАК или ПМАК.

Можно полагать, что наличие нескольких протоакцепторных центров в звене МЦ влияет на состав ИПК, а также в значительной степени способствует участию неионогенного полимера в комплексообразовании [13]. В работах [13–18] пока-

зано, что комплексообразование поликарбоновых кислот с неионогенными протоакцепторными полимерами происходит лишь ниже определенного значения pH , называемого критическим. При этом значении pH наблюдается резкое увеличение степени связывания компонентов в комплекс [17]. Следовательно, критическое значение pH может служить некоторым критерием способности системы к комплексообразованию: увеличение $\text{pH}_{\text{кр}}$ свидетельствует о возрастании комплексообразующей способности.

При исследовании зависимости оптической плотности смесей ПАК–МЦ от pH раствора (рис. 2) нами установлено, что резкое возрастание оптической плотности наблюдается в узком интервале значений pH . Положение этого интервала на оси pH зависит от концентраций взаимодействующих компонентов, увеличение которых способствует росту критической величины pH (кривые 1, 4). Значения $\text{pH}_{\text{кр}}$, установленные для системы ПАК–МЦ, находятся выше таковых для систем ПАК–полиакриламид ($\text{pH}_{\text{кр}} < 2.5$) [18] и ПАК–поливиниловый эфир этиленгликоля ($\text{pH}_{\text{кр}} 2.6$) [16]. Полученные результаты указывают на большую стабильность комплексов ПАК–МЦ по сравнению с упомянутыми выше ИПК, состоящими из синтетических неионогенных полимеров, содержащих всего один протоакцепторный центр.

Следует отметить, что в исследованном интервале pH растворы исходных компонентов ПАК и МЦ остаются прозрачными, т.е. наблюдаемое резкое возрастание оптической плотности смесей ПАК–МЦ свидетельствует о комплексообразовании. Аналогичные результаты были получены для системы МЦ–ПМАК. Наши данные согласуются с результатами работы [9], в которой сообщалось, что 1%-ные смеси с преобладающей долей ПАК опалесцируют, а в 2%-ных смесях, содержащих более 70% раствора ПАК, выпадает осадок поликомплекса.

Согласно работе [6], конкуренция взаимодействий полимер–полимер и полимер–растворитель является определяющим фактором в образовании интерполимерных комплексов. Поэтому добавление сильных протоакцепторных растворителей в растворы ИПК приводит к их разрушению. Концентрацию добавленного органического растворителя, при которой происходит полное разрушение ИПК, можно также рассматривать как критерий стабильности поликомплекса. Нами исследовано влияние добавок ДМФА и изопропанола на стабильность поликомплексов МЦ–ПАК в водных растворах. Как видно из рис. 3, добавление воды в растворы поликомплексов приводит к линейно-

му снижению оптической плотности. Это снижение находится в соответствии с законом разбавления Бугера–Ламберта–Бэра, что свидетельствует об устойчивости ИПК в исследованном интервале концентраций. В то же время введение ДМФА или изопропанола в систему МЦ–ПАК сопровождается более резким снижением оптической плотности раствора, которое не может быть связано только с процессом разбавления. Очевидно, присутствие ДМФА и изопропанола в системеdestabilizирует поликомплексы и приводит в конечном итоге к их распаду. Полное разрушение ИПК достигается при содержании в водном растворе более 12 об.% ДМФА и 30 об.% изопропанола. Эти величины значительно превышают соответствующие значения, полученные ранее для комплексов ПАК с поливиниловым эфиром этиленгликоля [16].

Вероятно, повышенная стабильность комплексов с участием МЦ по сравнению с комплексами, образованными некоторыми синтетическими неионогенными полимерами, связана с наличием нескольких протоноакцепторных центров в элементарном звене МЦ. Кроме того, водные растворы МЦ имеют нижнюю критическую температуру расслоения [19, 20], что в свою очередь способствует стабилизации ИПК за счет гидрофобных взаимодействий [21].

Таким образом, взаимодействие МЦ с поликарбоновыми кислотами в кислых средах происходит с образованием частиц ИПК, гидродинамические размеры которых значительно ниже, чем у исходных компонентов. Наличие нескольких протоноакцепторных центров в звеньях МЦ приводит к образованию достаточно стабильных ИПК нестехиометричного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
2. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977.
3. Bekturov E.A., Bimendina L.A. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 41. P. 99.
4. Tsuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
5. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 90. P. 140.
6. Jiang M., Li M., M. Xiang M., Zhou H. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 146. P. 121.
7. Шульга Г.М., Тельшева Г.М., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1675.
8. Будтова Т.В., Бельникович Н.Г., Беляев В.М., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 520.
9. Nikolaeva O.B., Budtova T., Kaluzhnaia L.M., Bel'nikovich N.G., Vlasova E.N., Frenkel S.Ya. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1176.
10. Nikolaeva O., Budtova T., Brestkin Yu., Zoolshoev Z., Frenkel S. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1523.
11. Iliopoulos I., Halary J.L., Audebert R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. P. 275.
12. Хуторянский В.В., Мун Г.А., Нуркеева З.С., Кудайбергенов С.Е. // Вестник КазГУ. Сер. хим. 1998. № 10(2). С. 64.
13. Мун Г.А. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Алматы: КазГУ, 1999.
14. Ikawa T., Abe K., Honda K., Tsuchida E. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 7. P. 1505.
15. Мун Г.А., Хуторянский В.В., Нам И.К., Нуркеева З.С., Кудайбергенов С.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1403.
16. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. P. 2136.
17. Анненков В.В., Круглова В.А., Мазяр Н.Л. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 466.
18. Николаев А.Ф., Шibalович В.Г., Перина Г.П., Бодаренко В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 10. С. 723.
19. Ануфриева Е.В., Паутов В.Д., Громова Р.А., Бочек А.М., Петропавловский Г.А., Лущик В.Б., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1514.
20. Hirrien M., Chevillard C., Desbrieres J., Axelos M.A.V., Rinaudo M. // Polymer. 1998. V. 39. № 25. P. 6251.
21. Koussathana M., Lianos P., Staikos G. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7798.

Interpolymer Complexes of Methylcellulose with Polycarboxylic Acids in Aqueous Solutions

G. A. Mun, Z. S. Nurkeeva, V. V. Khutoryanskii, and R. A. Mangazbaeva

*Chemical Department, Al'-Farabi Kazakh State National University,
ul. Karasai Batyra 95, Almaty, 480012 Kazakhstan*

Abstract—Complex formation between methylcellulose and poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) in aqueous solutions was studied. It was shown that the interaction of these polymers yields compact particles of interpolymer complexes with nonstoichiometric compositions. The critical pH values of complex formation were determined. It was demonstrated that the addition of DMF and isopropanol causes dissociation of the examined complexes.