

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2003, том 45, № 12, с. 2091–2095

УДК 541(64+49):547(458.82+39)

ВЛИЯНИЕ рН И ИОННОЙ СИЛЫ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЗОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2003 г. Г. А. Мун, З. С. Нуркеева, В. В. Хоторянский, А. В. Дуболазов

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

Поступила в редакцию 06.02.2003 г.

Принята в печать 30.07.2003 г.

В работе методом вискозиметрии исследовано комплексообразование полиакриловой кислоты с гидроксиэтилцеллюзой в средах с различным значением рН. В зависимости от рН раствора возможно образование гидрофильных интерполимерных ассоциатов и компактных поликомплексов. В кислых средах добавление неорганических солей в растворы способствует комплексообразованию.

Интерполимерные комплексы (ИПК) на основе поликарбоновых кислот и протоноакцепторных неионных полимеров продолжают оставаться предметом пристального внимания исследователей [1–5]. В последние годы получили развитие работы, посвященные изучению комплексообразования в системах поликарбоновые кислоты–водород растворимые простые эфиры целлюлозы [6–13]. Особенности последних обусловлены полужесткоцепочечным строением макромолекул, затрудняющим конформационные переходы при комплексообразовании, а также наличием в каждом составном звене полисахарида нескольких протоноакцепторных атомов, способных к образованию водородных связей с карбоксильными группами поликарбоновых кислот. Интерес к таким системам во многом обусловлен перспективами их применения в качестве носителей в системах с контролируемым выделением лекарственных веществ [14, 15].

В работах [8, 10, 12, 16] при исследовании комплексообразования полиакриловой кислоты (ПАК) с гидроксиэтилцеллюзой (ГЭЦ) методами виско-

зиметрии и скоростной седиментации было установлено формирование ИПК нестехиометрического состава с эффективным удельным объемом выше суммарного объема компонентов смеси. При этом в изученном интервале составов смеси не наблюдалось выпадение осадка и помутнения растворов, а введение NaCl приводило к разрушению ИПК.

Ранее [15] в отличие от цитируемых работ [8, 10, 12, 16] комплексообразование ПАК с ГЭЦ изучали в кислых средах. При этом было установлено формирование комплексов двух составов – стехиометрического и нестехиометрического. На основании данных вискозиметрии был сделан вывод о компактной структуре комплексов нестехиометрического состава. В настоящей работе эти исследования продолжены с целью изучения специфики формирования комплексов ПАК–ГЭЦ, их структуры и устойчивости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ГЭЦ со степенью замещения 1.54–1.57 производства фирмы “Fluka” и ПАК с

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

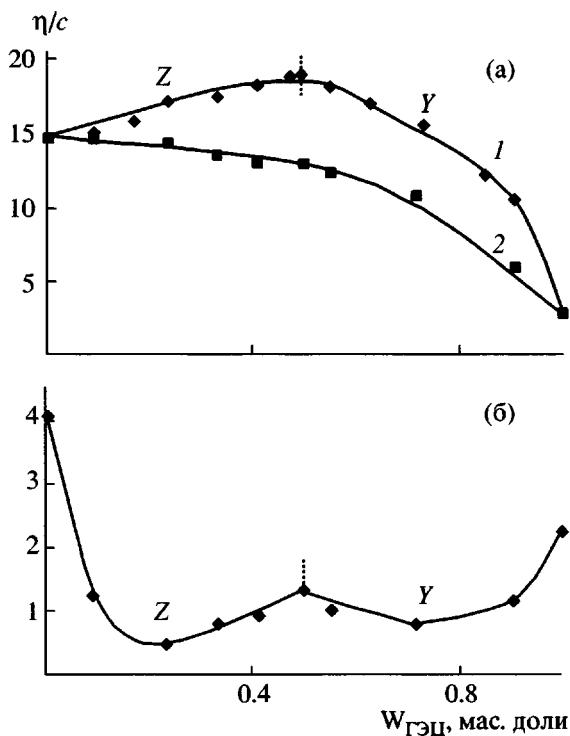


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости раствора от содержания ГЭЦ в смеси водных растворов ПАК–ГЭЦ. а: 1 – экспериментально полученная кривая титрования водного раствора ПАК раствором ГЭЦ (участок Z) и водного раствора ГЭЦ раствором ПАК (участок Y); 2 – аддитивная зависимость вязкости смесей растворов полимеров от соотношения компонентов в системе; б: данные получены при смешении растворов ПАК и ГЭЦ при постоянном значении рН 2.6. Общая концентрация растворов полимеров $c = 0.1$ г/дл.

$M = 2.5 \times 10^5$ фирмы "Sigma" без дополнительной очистки.

Вязкость растворов полимеров и поликомплексов определяли с помощью вискозиметра Уббелоде при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Для измерения оптической плотности использовали УФ-спектрофотометр "UV-2401 PC Shimadzu" (Япония) при $\lambda = 400$ нм. рН растворов полимеров и поликомплексов определяли на иономере "Jenway-3345" (Великобритания) и регулировали путем добавления небольших количеств водных растворов HCl или NaOH с концентрацией 0.5 моль/л. Аддитивные значения $(\eta_{\text{уд}}/c)_{\text{ад}}$ рассчитывали по формуле $(\eta_{\text{уд}}/c)_{\text{ад}} = (W_{\text{ГЭЦ}})(\eta_{\text{уд}1}/c_1) + (1 - W_{\text{ГЭЦ}})(\eta_{\text{уд}2}/c_2)$, где $\eta_{\text{уд}1}/c_1$ и $\eta_{\text{уд}2}/c_2$ – приведенная вязкость ГЭЦ и ПАК при их концентрации в смеси c_1 и c_2 , c – общая концентрация полимера в смеси ($c_1 + c_2 = c = 0.1$ г/дл),

$(W_{\text{ГЭЦ}})$ – массовая доля ГЭЦ в смеси, $0 < (W_{\text{ГЭЦ}}) < 1$ [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для сопоставления данных, полученных ранее в кислых средах [15], с результатами авторов [8, 10, 12, 16] комплексообразование в системе ПАК–ГЭЦ изучено по методике [8]. Полученные результаты по вязкости водных растворов полимеров, приготовленных без регулирования рН, представлены на рис. 1а в координатах $\eta_{\text{уд}}/c = f(W_{\text{ГЭЦ}})$, где $\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкость раствора, c – суммарная концентрация полимеров, которая поддерживалась постоянной ($c = 0.1$ г/дл), $W_{\text{ГЭЦ}}$ – массовая доля ГЭЦ в растворе. Как видно, кривая титрования 1 состоит из двух участков (Z и Y), участок Z был получен добавлением раствора ГЭЦ к раствору ПАК (рН_{исходная} 3.2), а участок Y – раствора ПАК к ГЭЦ (рН_{исходная} 6.65). Вид экспериментальной кривой 1 существенно отличается от расчетной кривой 2. Последняя представляет собой аддитивную зависимость вязкости смесей растворов полимеров от соотношения компонентов в системе, рассчитанную на основе данных по измерению приведенной вязкости индивидуальных растворов ПАК и ГЭЦ различных концентраций. Видно, что смешение полимерных компонентов характеризуется положительным отклонением от аддитивности, что может быть обусловлено образованием интерполимерных ассоциатов с развернутой структурой. Это согласуется с результатами работ [8, 10, 12, 16].

Данные, представленные на рис. 1б, получены при смешении растворов ПАК и ГЭЦ при постоянном значении рН 2.6. Видно, что добавление раствора ГЭЦ к раствору ПАК сопровождается значительным снижением приведенной вязкости, что указывает на компактную структуру образующегося ИПК. Минимум на кривой титрования соответствует содержанию ГЭЦ в смеси 0.25 мас. доли. С дальнейшим ростом концентрации ГЭЦ наблюдается некоторое увеличение вязкости, а затем появляется второй минимум при содержании неионного полимера в смеси 0.70 мас. доли. Такой вид кривой вискозиметрического титрования с двумя минимумами, очевидно, указывает на формирование в данной системе поликомплексов двух составов, содержащих 0.25 и 0.70 мас. доли ГЭЦ. Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами турбидиметрических и вискозимет-

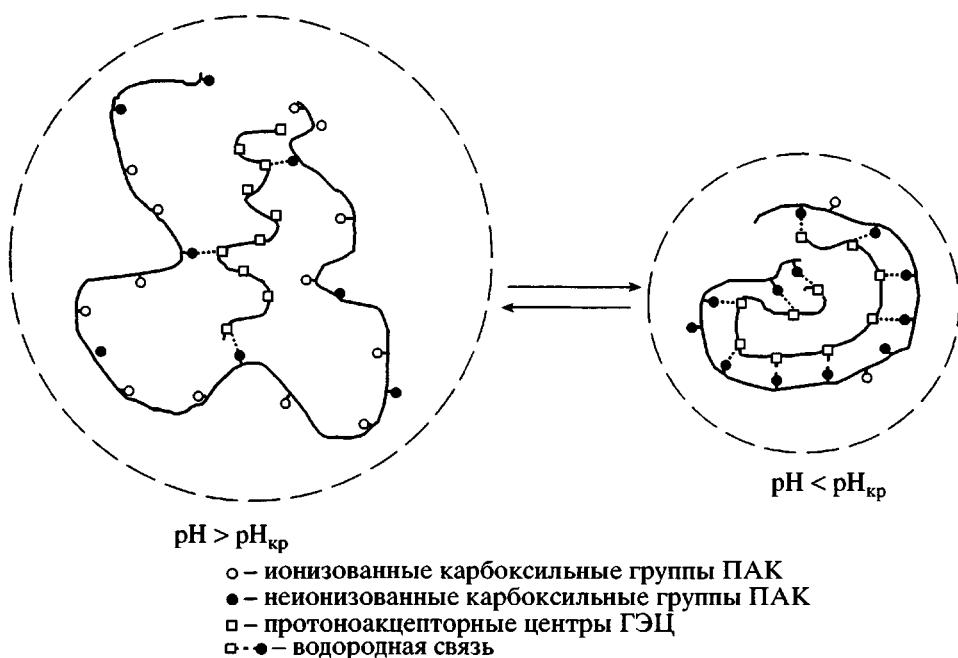


Рис. 2. Схема взаимных переходов между интерполимерными структурами в системе ПАК–ГЭЦ при изменении рН раствора.

рических исследований [15], также свидетельствующими об образовании в кислых средах поликомплексов двух составов [ПАК]:[ГЭЦ] = 4:1 и 1:1 (в расчете на осново-моль).

Ранее сообщалось о влиянии различных факторов на критические значения рН комплексообразования (pH_{kp}), ниже которых формируются поликомплексы с компактной структурой [17–20]. В частности, было показано, что природа поликислоты и неионного полимера, их ММ, а также концентрация оказывают заметное влияние на величину pH_{kp} , что позволяет использовать последнюю в качестве критерия способности полимеров к комплексообразованию [17]. По-видимому, в средах, близких к нейтральным, т.е. при $\text{pH} > \text{pH}_{kp}$, комплексообразование сопровождается формированием интерполимерных гидрофильных ассоциатов развернутой структуры из-за наличия в макромолекулах ПАК большого числа ионизированных карбоксильных групп, не способных к образованию водородных связей и обеспечивающих устойчивость поликомплексов к агрегации (рис. 2). При низких значениях рН, т.е. при $\text{pH} < \text{pH}_{kp}$, в условиях, когда ионизация карбоксильных групп в основном подавлена, имеет место образование за счет кооперативной системы водородных связей достаточно компактных гидрофобизированных поликомплексов, способ-

ных к агрегации с последующим выпадением в осадок. Следовательно, рН среды оказывает существенное влияние на структуру образующегося поликомплекса, причем при изменении рН и других внешних условий возможны взаимные переходы между такими структурами (рис. 2).

Вопрос о влиянии ионной силы растворов на процессы комплексообразования посредством водородных связей продолжает оставаться дискуссионным. Авторами [16] отмечается, что при добавлении NaCl в растворы ПАК и ГЭЦ наблюдается совпадение экспериментальной кривой с аддитивной зависимостью вязкости от соотношения компонентов, что свидетельствует об отсутствии интерполимерных взаимодействий. В то же время в ряде работ отмечается, что с ростом ионной силы раствора способность к комплексообразованию для некоторых систем поликарбоновая кислота–неионный полимер усиливается [17, 18, 20].

Для оценки влияния низкомолекулярных солей на процессы формирования ИПК нами были определены величины pH_{kp} в растворах ПАК–ГЭЦ с различным значением ионной силы. Видно, что добавление NaCl (рис. 3а) и KCl (рис. 3б) в растворы поликомплексов сдвигает критические величины рН в область больших значений, т.е. присутствие соли способствует усилиению ком-

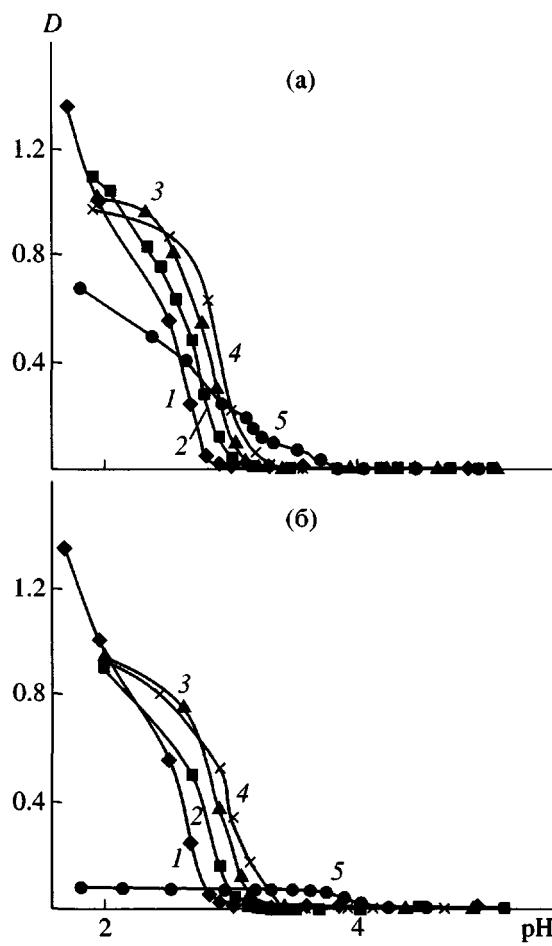


Рис. 3. Зависимость оптической плотности эквивалентных растворов ПАК-ГЭЦ от pH в присутствии низкомолекулярной соли NaCl (а) или KCl (б). Концентрация соли 0 (1), 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4) и 0.5 моль/л (5). $[\text{ГЭЦ}]_0 = [\text{ПАК}]_0 = 0.01$ моль/л.

плексообразующей способности полимерных компонентов в данной системе [17]. В растворах солей с концентрацией 0.5 моль/л наблюдается значительное изменение наклона кривой и снижение мутности. По-видимому, в растворах с высокой ионной силой часть низкомолекулярных ионов сорбируется частицами ИПК, вследствие чего последние приобретают дополнительный заряд, что препятствует их дальнейшей агрегации и росту мутности.

Полученные в настоящей работе результаты исследования влияния ионной силы на устойчивость ИПК существенно отличаются от данных авторов [16], что может быть обусловлено различной структурной организацией ИПК. Поликомплексы ПАК-ГЭЦ, формируемые в кислых средах, имеют компактную структуру, и увеличе-

ние ионной силы раствора способствует их стабилизации из-за ухудшения термодинамического качества растворителя. Для гидрофильных поликомплексных ассоциатов ПАК-ГЭЦ, исследованных в работе [16] в средах с $\text{pH} > \text{pH}_{\text{kp}}$, присутствие NaCl снижает положительные отклонения от аддитивности при смешении растворов полимеров, т.е. фактически нарушает структуру ИПК. Кроме того, как известно, добавление солей в растворы ПАК в нейтральных средах усиливает ионизацию карбоксильных групп, что может сопровождаться разрушением межмолекулярных водородных связей. Это явление и наблюдалось ранее для поликомплексов ПАК с ПАА [21] и поливинилпирролидоном [22].

Таким образом, в зависимости от pH раствора в системе ПАК-ГЭЦ возможно образование как гидрофильных ассоциатов, так и гидрофобных компактных ИПК различного состава. Добавление неорганических солей в растворы полимеров повышает способность полимерных компонентов к формированию в кислых средах поликомплексов с компактной структурной организацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бектурев Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977.
2. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
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. Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 146. P. 121.
6. Sato K., Takayama K., Machida Y., Suzuki Y., Nakagaki M., Nagai T. // Chem. Pharm. Bull. 1989. V. 37. № 5. P. 1366.
7. Lath D., Sivoval M. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 58. P. 181.
8. Николаева О.В., Будтова Т.В., Калюжная Л.М., Бельникович Н.Г., Власова Е.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1176.
9. Nikolaeva O.N., Budtova T.V., Brestkin Yu., Zoolshoev Z., Frenkel S. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1523.

10. Nikolaeva O., Budtova T., Alexeev V., Frenkel S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 1323.
11. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Mangazbaeva R.A. // Polym. Int. 2000. V. 49. P. 867.
12. Nikolaeva O., Budtova T., Bobrova T., Bronnikov S. // J. Macromol. Sci., Phys. 2001. V. 40 (№ 3–4). P. 539.
13. Мун Г.А., Нуркеева З.С., Хуторянский В.В., Мангазбаева Р.А. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 3. С. 552.
14. Taylan B., Capan Y., Guven O., Kes S., Hincal A.A. // J. Controlled Release. 1996. V. 38. P. 11.
15. Инь Дин Бо, Хуторянский В.В., Мун Г.А., Нуркеева З.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 10. С. 1826.
16. Будтова Т.В., Бельникович Н.Г., Беляев В.М., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 520.
17. Нуркеева З.С., Мун Г.А., Хуторянский В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 5. С. 925.
18. Мун Г.А., Нуркеева З.С., Хуторянский В.В., Кан В.А., Сергазиев А.Д., Шайхутдинов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 10. С. 1867.
19. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D. // Colloid Polym. Sci. 2002. V. 280. P. 282.
20. Khutoryanskiy V.V., Cascone M.G., Lazzeri L., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Mangazbaeva R.A. // Polym. Int. 2003. V. 52. P. 62.
21. Sivadasan K., Somasundaran P., Turro N. // Colloid Polym. Sci. 1991. V. 269. P. 131.
22. Chen H.L., Morawetz H. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. № 10–11. P. 923.

Effect of pH and Ionic Strength on Complex Formation between Poly(acrylic acid) and Hydroxyethyl Cellulose in Aqueous Solutions

G. A. Mun, Z. S. Nurkeeva, V. V. Khutoryanskii, and A. V. Dubolazov

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

Abstract—Complex formation between poly(acrylic acid) and hydroxyethyl cellulose in media with various pH values was studied by viscometry. Depending on the pH of solutions, hydrophilic interpolymer associates and compact polycomplexes can arise. In acidic media, the addition of inorganic salts to solutions favors complex formation.