

УДК 541(49+64):547.458.82

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПРИРОДНЫХ ФУКОИДАНОВ С КАТИОНО- И ГИДРОФОБНО-МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГИДРООКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ¹

© 2003 г. Ю. А. Щипунов*, О. Г. Муханева*, Н. М. Шевченко**, Т. Н. Звягинцева**

*Институт химии

**Тихоокеанский институт биоорганической химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук
690022 Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159

Поступила в редакцию 01.04.2002 г.

Принята в печать 11.09.2002 г.

Изучены закономерности формирования полиэлектролитных комплексов при смешении водных растворов природных сульфатированных фукоиданов с производными гидрооксиэтилцеллюлозы, содержащими катионные и гидрофобные заместители. Особенности образования полиэлектролитных комплексов зависят от типа и расположения заместителей, степени заряжения, а также состава молекул полисахаридов. В случае фукоиданов значительный эффект оказывают остатки ксилозы, которые препятствуют ассоциации с катионными производными гидрооксиэтилцеллюлозы. Для производных гидрооксиэтилцеллюлозы большое значение имеют гидрофобные заместители и место их расположения в молекуле. Когда углеводородная цепь присоединена непосредственно к катионной группе, формирование полиэлектролитных комплексов затруднено вследствие ослабления электростатических взаимодействий, вызванного экранированием заряженного центра.

ВВЕДЕНИЕ

При смешении противоположно заряженных полимеров (полиэлектролитов) в растворах формируются полиэлектролитные комплексы (ПЭК) [1–3]. При этом свойства систем могут существенно измениться, что находит широкое применение при создании новых материалов. Значительное внимание в настоящее время привлекают ПЭК, получаемые на основе биополимеров. Они характеризуются отсутствием токсичности и биосовместимостью, что предопределяет их разнообразное использование в биомедицине и биотехнологии [4–8].

Данное исследование посвящено ПЭК, формируемым катионными производными гидрооксиэтилцеллюлозы (ГОЭЦ) с природными фукоиданами, относящимися к числу анионных полисахаридов. ГОЭЦ и ее производные находят широкое промышленное применение в качестве загустите-

лей, водоудерживающих агентов, эмульгаторов, стабилизаторов дисперсий и пленкообразующих материалов [9–13]. Введение катионных и(или) гидрофобных групп приводит к существенному изменению свойств ГОЭЦ. Модифицированные полисахариды формируют ПЭК с противоположно заряженными полиэлектролитами [14–18], ассоцииаты с ПАВ [19–22], в результате чего изменяются физико-химические свойства растворов и их фазовое состояние.

Фукоиданы являются сульфатированными полисахаридами, которые преимущественно содержатся в морских бурых водорослях. Их молекулы построены в основном из остатков L-фукозы, соединенных между собой главным образом α -1,3-гликозидными связями [23–25]. Повышенный интерес к фукоиданам, проявляемый в последнее время, вызван их разнообразной биологической активностью: антикоагулянтной, противоопухоловой, иммуностимулирующей и антивирусной [6, 26–28]. В частности, они способны блокировать проникновение в клетки человеческого организма вирусов иммунодефицита и герпеса. Исследование фукоиданов посвящено достаточно боль-

¹ Исследования, описанные в данной публикации, стали возможны благодаря частичной поддержке фонда US CRDF (грант 8470 REC-003) и Министерства образования РФ.

E-mail: chemi@online.ru (Щипунов Юрий Анатольевич).

Характеристики полисахаридов

Полисахарид	Источник, метод выделения	Сокращение	$M \times 10^{-3}$	Степень замещения заряженными группами	Степень замещения гидрофобными группами	Содержание индивидуальных сахаров, %
Фукоидан	Выделен из <i>L. cichorioides</i> холодной экстракцией	Lf-1T	20–28	1.8	—	Fuc 77, Glc 5.6, Man 9, Xyl 8
	Выделен из <i>L. cichorioides</i> горячей экстракцией	Lf-2T	25–28	1.7	—	Fuc 77, Glc 3, Rha 8, Gal 4, Man 2, Xyl 6
	Выделен из <i>F. evanescens</i> холодной экстракцией	Ff-1K	20–39	1.2	—	Fuc 47, Glc 16.2, Rha 1.5, Gal 18.1, Rib 4.4, Xyl 13.2
	Выделен из <i>F. evanescens</i> горячей экстракцией с помощью цетилtrimетиламмония бромистого	Lf-2T-Ц	22–35	1.9	—	Fuc 74, Glc 7.1, Gal 16.8, Xyl 1.8
	Выделен из <i>F. evanescens</i> горячей экстракцией	Ff-2И	200–500	0.8	—	Fuc 88.8, Gal 0.5, Xyl 10.7
	Hoechst AG	Кат-ГОЭЦ (I)	33	0.27	—	—
		Кат-ГОЭЦ (A)	950	0.20	—	—
		ГФ-кат-ГОЭЦ (B)	950	0.36	0.014	—
		Кат-ГФГОЭЦ (C)	950	0.027	—	—

шое количество работ, но все они касаются либо установления структуры полисахарида, либо тестирования биологической активности. Физико-химические свойства растворов фукоиданов и их ПЭК практически не изучались.

Первая наша публикация [29] посвящена фазовому поведению и реологическим свойствам водных растворов природных фукоиданов. Показано, что они обладают совокупностью свойств, присущих полиэлектролитам. Особенности проявились при добавлении диолов, которые вызывали гелеобразование. Также установлено, что фукоиданы способны формировать ПЭК с глобуллярным белком, бычьим сывороточным альбумином.

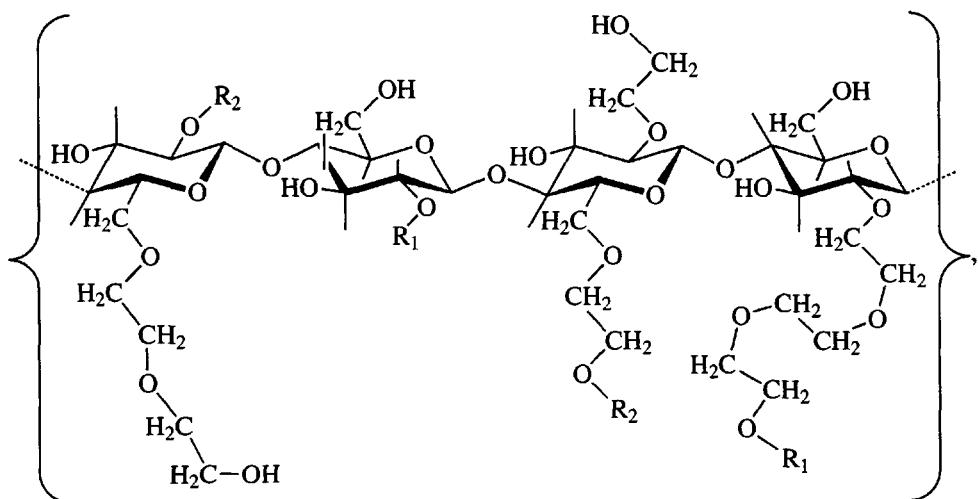
В настоящей работе изучены смеси с катионными производными ГОЭЦ. Целью являлось исследование фазового поведения в растворах при формировании ПЭК и их реологических свойств. Полисахариды различались ММ и количеством заряженных групп в молекулах. Были также взяты катионные производные ГОЭЦ, содержащие углеводородные радикалы в различном положе-

нии, что позволило рассмотреть влияние гидрофобных заместителей на взаимодействия с противоположно заряженными полисахаридами. Широкий набор природных фукоиданов и производных ГОЭЦ, исследованных в работе, дал возможность установить основные закономерности, характеризующие формирование и свойства ПЭК в растворах.

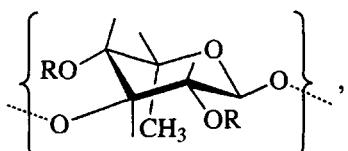
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Фукоиданы (f) выделяли из бурых водорослей вида *Laminaria cichorioides* (L) и *Fucus evanescens* (F), собранных в разных районах дальневосточного побережья Тихого океана. Выделение и определение их молекулярных характеристик описаны в работе [30].

Производные ГОЭЦ, содержащие катионные и гидрофобные заместители, были получены от фирмы "Hoechst AG" (Германия). Их структурные формулы приведены ниже, а характеристики даны в таблице.



где $R_1, R_2 = CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_3Cl^-$ (кат-ГОЭЦ (I, А)); $R_1 = CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_3Cl^-$, $R_2 = C_{12}H_{25}$ (ГФ-кат-ГОЭЦ (В)) и $R_1, R_2 = CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25}Cl^-$ (кат-ГФГОЭЦ (С)).



где $R = H$ или SO_3^- .

Катионным заместителем во всех модифицированных ГОЭЦ являлся хлорид глицидилtrimетиламмония ($-CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_3Cl^-$). Молекулы ГФ-кат-ГОЭЦ и кат-ГФГОЭЦ содержали углеводородный радикал (додецил), который в первом случае был присоединен к гидроксильной группе молекулы, а во втором – к аммонийной группе катионного заместителя вместо одной из метильных групп.

Растворы готовили на дистиллированной воде, полученной в дистилляторе Д-4. Ее pH равен 5.6–5.8.

1	2	3
0.01	0.1	1 φ

Рис. 1. Диаграмма, характеризующая фазовое поведение в смесях фукоиданов с катионными производными ГОЭЦ в зависимости от массовой доли фукоидана в смеси φ.

Бинарные смеси, одним из компонентов которых всегда являлся фукоидан, получали смешением исходных водных растворов полисахаридов. Смеси содержали в сумме 1 мас.% вещества, а массовая доля каждого из них варьировала от 0 до 1. Растворы перемешивали, нагревали до 70°C и оставляли при комнатной температуре не менее, чем на 1 сутки, для установления равновесия.

Смеси Ff-2И с производными ГОЭЦ, в которых концентрация полисахаридов была ниже 1%, готовили разбавлением 1% раствора.

Реологические измерения проводили с помощью реометров "Bohlin CS" (Германия) и "Roto-visco RT 20" ("Haake", Германия) в режиме малых амплитудных осцилляций при контролируемом сдвиговом усилии. Частоту варьировали от 0.001 до 40 Гц. Измерительные ячейки имели геометрию конус-пластина. Для ячейки к реометру "Bohlin CS" угол между конусом и пластиной составлял 4°, а диаметр – 40 мм, а для ячейки к "Roto-visco RT 20" – 1° и 60 мм соответственно. В последнем случае использовали две модификации: для смесей с низкими значениями вязкости – с двойным зазором, для более вязких смесей – с одним зазором. Измерения осуществляли при температуре 25.0 ± 0.05°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Смешение растворов катионных производных ГОЭЦ с фукоиданами приводило к одному из трех возможных фазовых состояний системы. Они схематично показаны на рис. 1. Крайнее левое положение занимает область 1. Она представляет оптически прозрачные, гомогенные растворы.

ры. Эта область располагается от 0 до 0.01 мас. долей фукоидана. С противоположной стороны находится область 3. Смешение растворов, относящихся к данной области, приводило к осаждению ПЭК. Она начинается с 0.08–0.10 мас. долей фукоидана и распространяется вплоть до значения, равного 1 мас. доле полисахарида, поскольку даже небольшие добавки ГОЭЦ вызывали выпадение ПЭК в осадок. Промежуточная область 2 отвечает опалесцирующим или мутным смесям.

Реологические исследования проводили со смесями, относящимися к областям 1 и 2 (рис. 1). В качестве примера на рис. 2 изображены зависимости комплексной вязкости $|\eta^*|$, модулей накопления G' и потерь G'' от частоты гармонических осцилляций f для 1%-ного раствора смеси, составленной из 0.075 мас. долей фукоидана и 0.925 мас. долей кат-ГОЭЦ (I). В области низких частот $G' < G''$, при этом G'' возрастает пропорционально f , а G' – пропорционально f^2 . Штриховыми линиями на графике показаны наклоны, соответствующие линейной и квадратичной зависимостям. Кривая 3, представляющая значения $|\eta^*|$, в области низких частот выходит на плато. В высокочастотной области $|\eta^*|$ уменьшается с увеличением частоты, а кривые 1 и 2 пересекаются. Отмеченные особенности поведения системы удовлетворяют модели Максвелла, в согласии с которой частотные зависимости реологических параметров описываются формулами [31, 32]

$$G'(f) = 4G_0\pi^2 f^2 \tau^2 / (1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2) \quad (1)$$

$$G''(f) = 2G_0\pi f \tau / (1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2) \quad (2)$$

$$|\eta^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2} / 2\pi f, \quad (3)$$

где τ – максимальное время релаксации, G_0 – модуль плато. Из уравнений (1)–(3) видно, что $|\eta^*|$ при $f \rightarrow 0$ стремится к постоянному значению, которое называют статической вязкостью. Ниже она обозначается как η_0 . Выход кривой 3 на плато в низкочастотной области позволяет принять $|\eta^*|$, равным η_0 .

Реологическое поведение большинства исследуемых смесей находилось в согласии с моделью Максвелла. Это означает, что макромолекулы в объеме раствора образуют флюктуационную сетку из переплетенных молекул, перемещение которых происходит по механизму reptации [31, 33, 34].

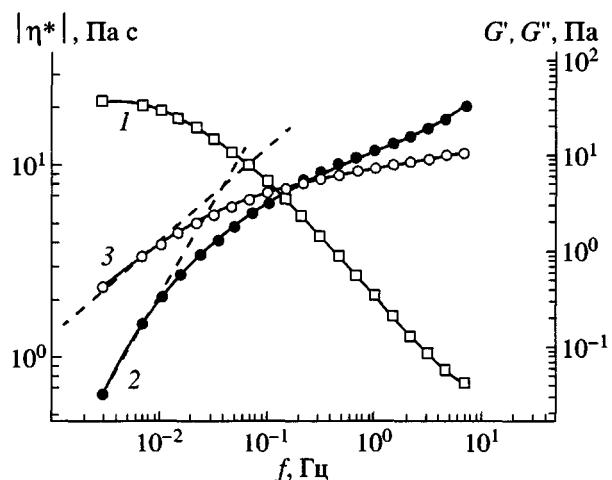


Рис. 2. Зависимости комплексной вязкости $|\eta^*|$ (1), модулей накопления G' (2) и потерь G'' (3) от частоты f для 1% раствора смеси, составленной из 0.075 мас. долей фукоидана Ff-2И и 0.925 мас. долей кат-ГОЭЦ (I).

Исходные растворы фукоиданов, производных ГОЭЦ, а также их смеси с небольшим содержанием ГОЭЦ в большинстве случаев являются ненейтонаовскими псевдопластичными жидкостями, т.е. их вязкость уменьшалась с ростом скорости сдвига, а модуль потерь в исследованном частотном диапазоне по величине всегда превосходил модуль накопления (данные не приводятся). Такое реологическое поведение отвечает системам, в которых перекрывание молекул полимеров не достигнуто и в которых понижение вязкости обусловлено ориентацией макромолекул в направлении сдвигового потока [32, 34, 35].

На рис. 3 показаны концентрационные зависимости статической вязкости растворов Ff-2И (кривая 1), кат-ГОЭЦ (A) (кривая 2) и их смеси (кривая 3), составленной из 0.075 мас. долей фукоидана и 0.925 мас. долей кат-ГОЭЦ (A). На кривых, включающих два линейных участка, имеется точка перегиба, после которой наблюдается резкое возрастание статической вязкости. Начальный участок отвечает по большей части псевдопластичным ненейтонаовским жидкостям. Их вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига. За точкой перегиба происходит изменение реологического поведения систем от ненейтонаовского к максвелловскому (рис. 2).

Зависимости, представленные на рис. 3, типичны для водных растворов полимеров [34–37]. Из-

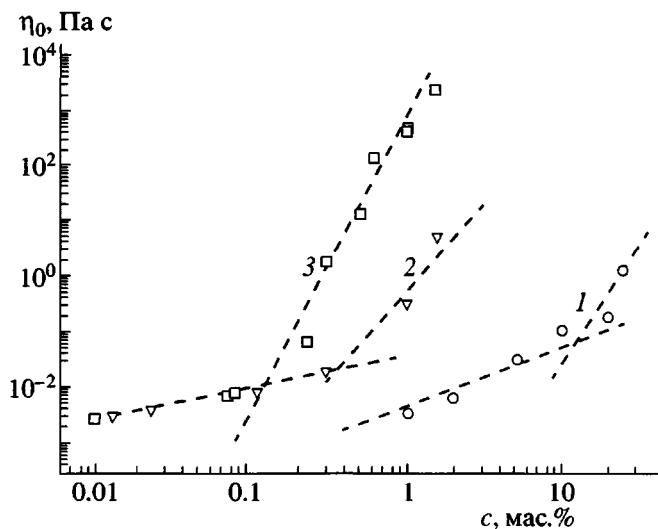


Рис. 3. Зависимости статической вязкости от концентрации в водном растворе фукоидана Ff-2И (1), кат-ГОЭЦ (A) (2) и их смеси (3), составленной из 0.075 мас. долей фукоидана и 0.925 мас. долей кат-ГОЭЦ (A).

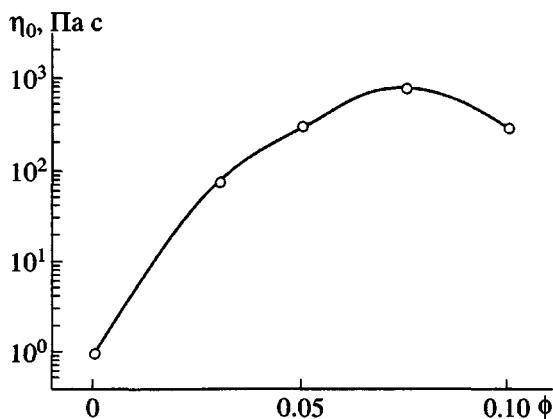


Рис. 4. Зависимость статической вязкости от массовой доли фукоидана Ff-2И в растворах, содержащих кат-ГОЭЦ (I). Суммарная концентрация обоих полисахаридов 1 мас. %.

лом на кривых и изменение реологического поведения обусловлены началом перекрывания клубков, в виде которых полимерные молекулы находятся в растворе [34, 35, 37]. Видно, что точка перегиба для фукоидана располагается в области достаточно концентрированных растворов (15–20 мас. %), а для кат-ГОЭЦ (A) – при 0.8–0.9 мас. %. Различие объясняется ММ полисахаридов, которые отличаются практически на три порядка (таблица). Добавление фукоидана к раствору кат-ГОЭЦ (A) приводит к тому, что излом

смещается в область меньших концентраций. На кривой 3 он находится вблизи 0.1 мас. %. Этот факт свидетельствует о возрастании размеров клубков, что можно связать с ассоциацией молекул кат-ГОЭЦ (A) и фукоидана, приводящей к образованию ПЭК.

Следует отметить линейный характер логарифмической зависимости статической вязкости от концентрации за точкой перегиба (рис. 3, кривая 3). Из анализа этого участка зависимости методом наименьших квадратов найдено, что $\eta_0 \sim c^{5.24 \pm 0.47}$.

Изменение реологических свойств растворов смесей определяется соотношением концентраций противоположно заряженных полисахаридов. Иллюстрацией служит рис. 4, на котором представлена зависимость статической вязкости смешанной системы кат-ГОЭЦ (I)–фукоидан Ff-2И от массовой доли ϕ последнего. Их смешение приводит к 1000-кратному возрастанию η_0 , которое достигается при $\phi = 0.07$. Представленный диапазон концентраций соответствует областям 1 и 2 на рис. 1. Максимум располагается вблизи границы с областью 3, за которым наблюдается небольшое снижение η_0 . При переходе в область 3 статическая вязкость резко уменьшается, что вызвано осаждением ПЭК. Реологические измерения гетерогенных систем не проводились.

На рис. 5 показана зависимость приведенной статической вязкости растворов различных катионных производных ГОЭЦ от массовой доли добавленного к ним фукоидана Ff-2И. В середине графика расположены кривые 2 и 3, полученные соответственно для смесей кат-ГОЭЦ (A) и кат-ГОЭЦ (I). Они практически сливаются, хотя полисахариды различаются существенным образом по ММ и степени замещения. Совпадение кривых может быть объяснено взаимным компенсирующим эффектом этих двух факторов, поскольку кат-ГОЭЦ (A) в сравнении с кат-ГОЭЦ (I) имеет большую ММ, но меньшую степень замещения (таблица).

Присоединение углеводородных цепей к молекуле кат-ГОЭЦ приводит к заметному изменению реологических свойств растворов. Значения приведенной статической вязкости смесей фукоидана Ff-2И с кат-ГФГОЭЦ и ГФ-кат-ГОЭЦ представлены соответственно кривыми 1 и 4. Первая занимает на графике нижнее положение, а вторая –

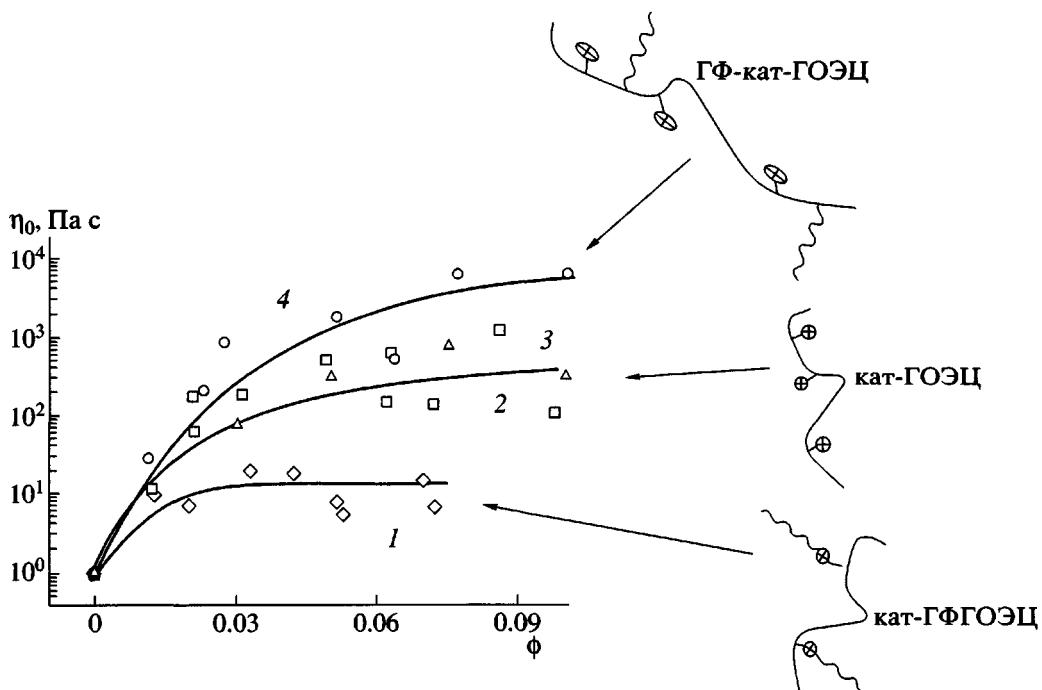


Рис. 5. Зависимости статической вязкости от массовой доли фукоидана Ff-2И в растворах, содержащих кат-ГФГОЭЦ (1), кат-ГОЭЦ (2), кат-ГОЭЦ (А) (3) и ГФ-кат-ГОЭЦ (4). Суммарная концентрация полисахаридов в смесях 1 мас.%.

верхнее. Различие между ГФ-кат-ГОЭЦ и кат-ГФГОЭЦ заключается в расположении углеводородных радикалов. В молекуле ГФ-кат-ГОЭЦ они присоединены к одной из гидроксильных групп остатков сахара, а в молекуле кат-ГФГОЭЦ – к катионной группе. Как следует из сопоставления кривых 1 и 4 с кривыми 2 и 3, смешение ГФ-кат-ГОЭЦ с фукоиданом Ff-2И приводит к наибольшему возрастанию статической вязкости растворов, тогда как вязкость η_0 растворов смесей с кат-ГФГОЭЦ при тех же концентрациях наименьшая. В обоих случаях эффект достигает значительных величин, что свидетельствует о существенной зависимости формирования ПЭК от наличия и места расположения углеводородных цепей в молекуле катионных производных ГОЭЦ. При этом ассоциация полисахаридов имеет более выраженный характер, когда гидрофобный заместитель не связан непосредственно с катионными группами (производное ГФ-кат-ГОЭЦ). Его присоединение непосредственно к аминогруппе (производное кат-ГФГОЭЦ) приводит к существенно меньшему возрастанию статической вязкости растворов.

На рис. 6а показаны значения η_0 для растворов смесей кат-ГОЭЦ (А) с различными фукоиданами, расположенными на диаграмме в порядке уве-

личения степени сульфатирования последних. Полисахариды взяты в соотношении 0.075 мас. долей фукоидана и 0.925 мас. долей кат-ГОЭЦ (А). Как видно, с ростом степени замещения увеличивается η_0 , но при этом наблюдаются значительные вариации величин статической вязкости, что может являться свидетельством зависимости формирования ПЭК от дополнительных факторов, действующих наряду с заряженными группами в молекуле фукоидана. Если обратиться к таблице, то видно, что исследованные фукоиданы помимо степени сульфатирования различаются также ММ и моносахаридным составом. Рассмотрение η_0 в зависимости от ММ показало, что данный фактор не оказывает какого-то определяющего значения на формирование ПЭК. Например, ММ полисахарида Ff-2И превышает ММ всех остальных фукоиданов в 10 раз, однако по величине значений статической вязкости его смеси с кат-ГОЭЦ находятся на третьем месте.

Анализ экспериментальных результатов выявил значительный эффект, оказываемый остатками других моносахаридов в молекуле фукоидана (таблица). В частности, имеется корреляция между η_0 смесей и содержанием остатков ксилоэзы в молекуле полисахарида. Соответствующая

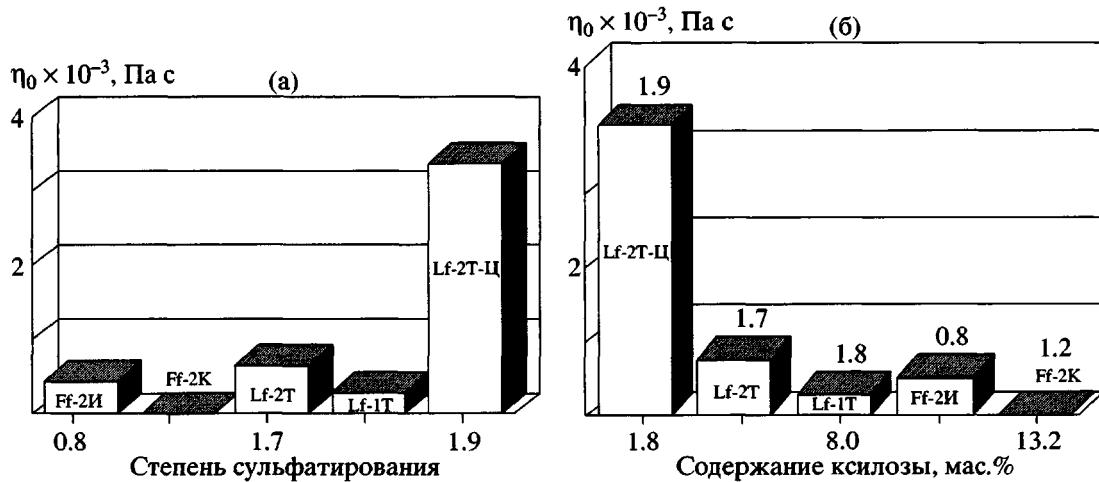


Рис. 6. Статическая вязкость 1 мас.% водных растворов смесей кат-ГОЭЦ (А) с различными фукоиданами, расположенные в порядке увеличения степени сульфатирования (а) и содержания остатков ксилозы (б). Численные значения над столбцами на диаграмме б показывают степень сульфатирования соответствующего фукоидана.

диаграмма дана на рис. 6б. Видно, что с ростом количества остатков ксилозы происходит существенное снижение статической вязкости, которое в исследованном ряду фукоиданов достигает четырех порядков. Отсюда следует, что увеличение содержания остатков ксилозы затрудняет формирование ПЭК противоположно заряженными полисахаридами. При этом можно отметить некоторое соответствие между данным фактором и степенью сульфатирования фукоидана, значения которой на диаграмме показаны над столбиками. Возрастанию содержания остатков ксилозы сопутствует снижение степени сульфатирования полисахарида. Поэтому позволительно сделать вывод о зависимости формирования ПЭК с катионными производными ГОЭЦ от двух факторов: моносахаридного состава и степени замещения (степени сульфатирования) фукоиданов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фукоиданы и кат-ГОЭЦ при смешении в водных растворах вступают во взаимодействия, формируя ПЭК. Об этом свидетельствует смешение изгиба на концентрационных зависимостях статической вязкости в область более разбавленных растворов (рис. 3), что вызвано увеличением размеров клубка полимеров в результате их ассоциации [35, 37].

Свойства смешанных систем определяются степенью замещения и ММ полисахаридов, а также соотношением их концентраций в смесях. Роль всех отмеченных факторов в формировании комплексов противоположно заряженными полимерами достаточно хорошо установлена [1–3, 38]. В настоящей работе они подробно не изучались. Основное внимание удалено составу полисахаридов, структуре их макромолекул, а также расположению заместителей. Приведенные результаты показывают, что эти факторы оказывают значительное влияние на формирование ПЭК в системах, полученных смешением фукоиданов с катионными производными ГОЭЦ.

В случае фукоиданов большое значение имеет, как следует из реологических измерений (рис. 6б), присутствие остатков ксилозы в молекуле полисахарида. Рост ее содержания затрудняет формирование ПЭК. Степень сульфатирования, т.е. плотность зарядов в макромолекуле, оказывает воздействие на свойства смесей, но рост η_0 с увеличением степени замещения сопряжен с большими отклонениями, что делает зависимость между ними не столь определенной. Поэтому данный фактор по значимости следует отнести к числу вторичных (рис. 6а). Каким образом остатки ксилозы в структуре фукоидана влияют на взаимодействия и образование комплексов с кат-ГОЭЦ (А) в настоящее время не ясно. Этот вопрос требует дальнейшего, более детального изучения. Несомненно только, что гомогенность и чистота фуко-

идана является необходимым условием формирования ПЭК. В наибольшей степени ему удовлетворяет Lf-2T-Ц, который был подвергнут более тщательной очистке.

Достаточно хорошо понятны эффекты, связанные с модификацией молекулы катионных производных ГОЭЦ. Например, растворы смесей фукоидана Ff-2И с кат-ГОЭЦ (А) и кат-ГОЭЦ (I) имеют приблизительно одинаковые значения статической вязкости (рис. 5), хотя полисахариды существенно различаются по их ММ и степени замещения (таблица). Совпадение объясняется взаимокомпенсирующим воздействием ММ и степени замещения.

Сильное влияние на реологические свойства смесей с фукоиданом Ff-2И оказывает введение углеводородного радикала в молекулу кат-ГОЭЦ (рис. 5). Кроме того, большое значение имеет то, где он присоединен в молекуле катионного производного ГОЭЦ. Когда углеводородный радикал не связан с катионной группой (образец ГФ-кат-ГОЭЦ), смешение с фукоиданом приводит к возрастанию статической вязкости растворов (рис. 5) по отношению к системам с кат-ГОЭЦ (А), которая имеет такую же ММ и сопоставимую степень замещения (таблица). При замене ГФ-кат-ГОЭЦ на кат-ГФГОЭЦ, в молекуле которой гидрофобный заместитель присоединен непосредственно к заряженной группе, рост η_0 растворов минимален (рис. 5). Последнее указывает на отсутствие сильных взаимодействий между противоположно заряженными полисахаридами. Их ослабление при таком расположении гидрофобного заместителя легко объясняется экранированием катионной группы. В случае ГФ-кат-ГОЭЦ углеводородная цепь отделена от заряженных групп, поэтому не может прямо влиять на межмолекулярные электростатические взаимодействия. Присутствие ее в молекуле кат-ГОЭЦ создает дополнительные возможности для сшивки макромолекул вследствие ассоциации алкильных радикалов наподобие мицеллообразования ПАВ в результате гидрофобного эффекта. Для графт-полимеров это хорошо известно [13, 15, 35].

Полученные реологические данные позволяют также составить представление о структурной организации полисахаридов и ПЭК в объеме растворов. Максвелловские зависимости реологических параметров от частоты (рис. 2) свидетельст-

вуют о формировании сеточной структуры, зацепления в которой обусловлены главным образом физическими взаимодействиями [33, 37, 39, 40]. Согласно теории рептации, скейлинговое соотношение между статической вязкостью и концентрацией имеет вид [39]

$$\eta_0 \propto M^3 c^{3.75}, \quad (4)$$

где M – молекулярная масса полимера. Из рис. 3, найдено, что η_0 пропорционально c в степени 5.24 ± 0.47 . Таким образом, между экспериментальным и теоретическим значениями имеется значительное отличие. На наш взгляд, это обусловлено тем, что выражение (4) получено для случая, когда формирование комплекса не принималось во внимание. ПЭК, составленный из нескольких молекул, будет иметь большую ММ в сравнении с индивидуальными веществами. В частности, это находит отражение в уменьшении концентрации перекрывания, определяемой в точке перегиба на кривых концентрационных зависимостей статической вязкости (рис. 3). В случае агрегации уместно воспользоваться подходом, предложенным для описания реологии растворов ПАВ, которые формируют полимероподобные мицеллы. При их агрегации ММ не постоянно, а также зависит от концентрации веществ. Соответствующее соотношение выглядит следующим образом [41, 42]:

$$M \propto c^{0.5} \quad (5)$$

С учетом формулы (5) выражение (4) имеет вид

$$\eta_0 \propto c^{5.25} \quad (6)$$

Видно, что статическая вязкость при агрегации веществ пропорциональна их концентрации в степени 5.25, что соответствует экспериментальным данным (рис. 3). Это означает, что теория рептации может быть применена для описания рассматриваемых систем, если принять во внимание формирование ПЭК.

Описанная выше сеточная структура образуется во всем объеме водного раствора только при небольших добавках фукоидана в раствор катионных производных ГОЭЦ (рис. 1). Большие количества полисахарида приводили к осаждению ПЭК. Образование нерастворимых комплексов

можно объяснить с позиции теории коллапса гелей, разработанной для сшитых гидрогелей [43].

Молекулы заряженных полисахаридов находятся в растворе в виде клубков, в полостях которых содержатся противоионы. Их выход во внешний раствор ограничен в соответствии с принципом сохранения электронейтральности, хотя с термодинамической точки зрения такой переход является выгодным из-за возрастания трансляционной энтропии. Гидратированные ионы создают внутри клубка распирающее осмотическое давление, которое вызывает увеличение его размеров. Аналогичный эффект оказывают также внутримолекулярные электростатические отталкивания между функциональными группами полисахарида. Смешение противоположно заряженных макромолекул приводит к формированию комплекса вследствие ассоциации полисахаридов по ионогенным группам. Высвободившиеся неорганические противоионы получают возможность выйти во внешний раствор. Кроме того, ассоциация устраняет внутримолекулярные электростатические отталкивания. Оба фактора в совокупности вызывают уменьшение размеров (коллапс) макромолекулярных клубков. Поскольку формирование ПЭК, как показано выше, приводит к образованию сеточной структуры, то именно она коллапсирует в системе. Результатом является наблюдаемое фазовое расслоение растворов (рис. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
2. Tsuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
3. Kabanov V.A. Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology / Ed. by Dubin P., Bock J., Davis R., Schulz D.N., Thies C. Berlin: Springer, 1994. P. 151.
4. Schuerch C. Bioactive Polymeric Systems (An Overview) / Ed. by Gebelein C.G., Carraher C.E., jr. New York: Plenum Press, 1985. P. 365.
5. Синицин А.П., Райнина Б.И., Лозинский В.И., Спасов С.Д. Иммобилизованные клетки микроорганизмов. М.: МГУ, 1994.
6. Franz G., Alban S., Kraus J. // Macromol. Symp. 1995. V. 99. P. 187.
7. Chen X., Andreana P.R., Wang P.G. // Curr. Opin. Chem. Biol. 1999. V. 3. № 4. P. 650.
8. Lee K.Y., Mooney D.J. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 7. P. 1869.
9. Doelker E. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 107. P. 199.
10. Gilbert R.D., Kadla J.F. Biopolymers from Renewable Resources / Ed. by Kaplan D.L. Berlin: Springer, 1998. P. 47.
11. Gruber J.V. Principle of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care / Ed. by Goddard E.D., Gruber J.V. New York: Marcel Dekker, 1999. P. 325.
12. Zhang L.-M. // Carbohydr. Polym. 2001. V. 45. № 1. P. 1.
13. Zhang L.-M. // Macromol. Mater. Eng. 2001. V. 286. № 5. P. 267.
14. Band P.A., Brode G.L., Goddard E.D., Barbone A.G., Leshchiner E., Harris P., Pavlichko J.P., Partain III E.M., Leung P.S. Cosmetic and Pharmaceutical Applications of Polymers / Ed. by Gebelein C.G., Cheng T.C., Yang V.C. New York: Plenum Press, 1991. P. 129.
15. Thuresson K., Nilsson S., Lindman B. // Langmuir. 1996. V. 12. № 2. P. 530.
16. Gruber J.V., Konish P.N. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 18. P. 5361.
17. Tsianou M., Kjoniksen A.L., Thuresson K., Nystrom B. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 9. P. 2974.
18. Щипунов Ю.А., Постнова И.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1795.
19. Kastner U., Hoffmann H., Donges R., Ehrler R. // Colloid. Surf. A. 1994. V. 82. № 2. P. 279.
20. Hoffmann H., Kastner U., Donges R., Ehrler R. // Polym. Gels Networks. 1996. V. 4. № 3. P. 509.
21. Kastner U., Hoffmann H., Donges R., Ehrler R. // Colloid. Surf. A. 1996. V. 112. № 1. P. 209.
22. Thuresson K., Lindman B., Nystrom B. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 21. P. 6450.
23. Patancar S., Cehniger S., Barnett T., Williams R.L., Clark G.F. // J. Biol. Chem. 1993. V. 268. № 15. P. 21770.
24. Chevalier Y., Kamenka N., Chorro M., Zana R. // Langmuir. 1996. V. 12. № 17. P. 3225.
25. Chevrolot L., Mulloy B., Ratiskol J., Foucault A., Colliex-Jouault S. // Carbohydr. Res. 2001. V. 330. № 3. P. 529.

26. Naguno T., Nishino T. Polysaccharides in Medicinal Applications / Ed. by Dumitria S. New York: Univ. Sherbrook, Quebec, Canada, 1997. P. 545.
27. Zvyagintseva T.N., Shevchenko N.M., Nazarova I.V., Scobun A.S., Luk'yanov P.A., Elyakova L.A. // Comp. Biochem. Physiol. 2000. V. 126C. № 1. P. 209.
28. Chevrolot L., Foucault A., Chaubet F., Kervarec N., Siquin C., Isher A.-M. // Carbohydr. Res. 1999. V. 319. № 1. P. 154.
29. Шипунов Ю.А., Муханева О.Г., Звягинцева Т.Н., Попивнич И.Б., Шевченко Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. V. 42. № 1. P. 93.
30. Zvyagintseva T.N., Shevchenko N.M., Popivnich I.B., Isakov V.V., Scobun A.S., Sundukova E.V., Elyakova L.A. // Carbohydr. Res. 1999. V. 322. № 1. P. 32.
31. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980.
32. Goodwin J.W., Hughes R.W. Rheology for Chemists. An Introduction. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000.
33. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
34. Larson R.G. The Structure and Rheology of Complex Fluids. New York: Oxford Univ. Press, 1999.
35. Jonsson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions. Chichester: Wiley, 1998.
36. Tirrell M. Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins / Ed. by Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. Boca Raton: CRC Press, 1993. P. 59.
37. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000.
38. Kotz J., Beitz T. // Trends Polym. Sci. 1997. V. 5. № 1. P. 86.
39. De Gennes P.G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca, New York: Cornell Univ. Press, 1979.
40. Graessley W.W. // Faraday. Symp. Chem. Soc. 1983. V. 18. P. 7.
41. Cates M.E., Candau S.J. // J. Phys.-Condens. Matter. 1990. V. 2. № 19. P. 6869.
42. Shchipunov Yu.A., Hoffmann H. // Langmuir. 1998. V. 14. № 22. P. 6350.
43. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 1. С. 113.

Polyelectrolyte Complexes of Naturally Occurring Fucoidans with Cationically and Hydrophobically Modified Hydroxyethyl Cellulose

Yu. A. Shchipunov*, O. G. Mukhaneva*,
N. M. Shevchenko**, and T. N. Zvyagintseva**

*Institute of Chemistry,

**Pacific Institute of Bioorganic Chemistry,
Far East Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Stroletiya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia

Abstract—Polyelectrolyte complexes were formed through the mixing of aqueous solutions of naturally occurring sulfated fucoidans with hydroxyethyl cellulose derivatives containing cationic and hydrophobic substituents. It was shown that the formation of polyelectrolyte complexes is determined by the type and arrangement of substituents and the degree of charging, as well as the composition of polysaccharide molecules. In the case of fucoidans, xylose residues that hamper association with cationic derivatives of hydroxyethyl cellulose were found to exert a strong effect on the process under consideration. As for hydroxyethyl cellulose derivatives, hydrophobic substituents and their location in a molecule play an important role. If a hydrocarbon chain is directly attached to a cationic group, the generation of polyelectrolyte complexes is hampered owing to the loosening of electrostatic interactions as a result of shielding of a charged site.