

Б.Х.Мусабаева, Л.К.Оразжанова, М.Г.Яшкарлова

*Семипалатинский государственный университет им. Шакарима
(E-mail: l_orazhanova@mail.ru)*

Интерполимерные комплексы геллана с поликарбоновыми кислотами

Получены интерполимерные комплексы (ИПК) геллана с поликарбоновыми кислотами. Определен состав комплексов геллан-ПАК, геллан-ПМАК. Обнаружено, что процесс комплексообразования с участием поликарбоновых кислот протекает в кислой области рН. Выявлена природа химической связи в интерполимерных комплексах. Стабилизация ИПК осуществляется за счет образования водородной связи между протонакцепторными группами геллана и протондонорными группами поликарбоновых кислот. Исследована стабильность полученных комплексов к действию рН, температуры, природы органического растворителя.

Ключевые слова: геллан, полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, интерполимерный комплекс, состав комплексов, стабильность комплексов.

В последние годы отмечается повышенный интерес исследователей к вовлечению в реакции образования интерполимерных комплексов (ИПК) природных полимеров. Комбинация уникальных химических, физико-механических и механических свойств, не характерных для отдельных компонентов ИПК, создает предпосылки для направленного регулирования и модификации структуры и свойств полимерных комплексов, а также значительно расширяет области практического их использования [1–4]. В качестве перспективного объекта, способного к образованию полимер-полимерного комплекса, можно рассматривать геллан. Геллан — природный гетерополисахарид, мономерное звено которого состоит из остатков 4 полисахаридов: двух β -D-глюкоз, β -D-глюкуроновой кислоты и α -L-рамнозы [5].

В данной работе представлены результаты исследования закономерностей образования и структуры интерполимерных комплексов геллана с полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислотами.

Экспериментальная часть

Геллан — коммерческий образец фирмы «CNAS» (Китай), молекулярная масса элементарного звена 662 г/моль.

Полиакриловую кислоту (фирма «Polyscience», США) с молекулярной массой $5,5 \cdot 10^5$ использовали без дополнительной очистки.

Полиметакриловую кислоту (фирма «Polyscience», США) с молекулярной массой $4,5 \cdot 10^4$ использовали без дополнительной очистки.

Интерполимерные комплексы получали путем постепенного добавления водного раствора одного полимера в водный раствор другого полимера при интенсивном перемешивании. Составы интерполимерных комплексов определяли из кривых потенциометрического или кондуктометрического титрования по изгибам или экстремумам диаграмм состав–свойство [1–4].

Вязкость водных растворов определяли с помощью вискозиметра Убеллоде при $25 \pm 0,5$ °С.

Потенциометрическое и кондуктометрическое титрование проводили с помощью рН/кондуктометра «Mettler Toledo MPC 227» (Швейцария) при комнатной температуре.

ИК-спектры интерполимерных комплексов сняты на спектрометре «Nicolet 5700 FT-IR» (Франция) в диапазоне частот 400 – 4000 см^{-1} .

Результаты и их обсуждение

Реакции комплексообразования в системе геллан-поликарбоновая кислота были изучены методами вискозиметрии, кондуктометрии и потенциометрии. Данные потенциометрического и кондуктометрического титрования раствора геллана раствором ПАК и ПМАК представлены на рисунке 1. Составы (n) интерполимерных комплексов геллан – ПАК и геллан – ПМАК определялись задаваемым соотношением молярных концентраций элементарных звеньев смешиваемых полимеров в растворе. Добавление растворов поликарбоновых кислот к раствору геллана сопровождается сни-

жением рН и электропроводности растворов, кривые обнаруживают отклонение от аддитивности, что свидетельствует об образовании интерполимерного комплекса. Положение экстремума на кривых титрования указывает на нестехиометричность образующихся комплексов: кривые геллан – ПАК и геллан – ПМАК обнаруживают перегиб при $n = [\text{ПАК}]/[\text{геллан}] = 1:2$ и $n = [\text{ПМАК}]/[\text{геллан}] = 1:3$.

Вискозиметрическое исследование комплексообразования совпадает с данными потенциометрического и кондуктометрического титрований.

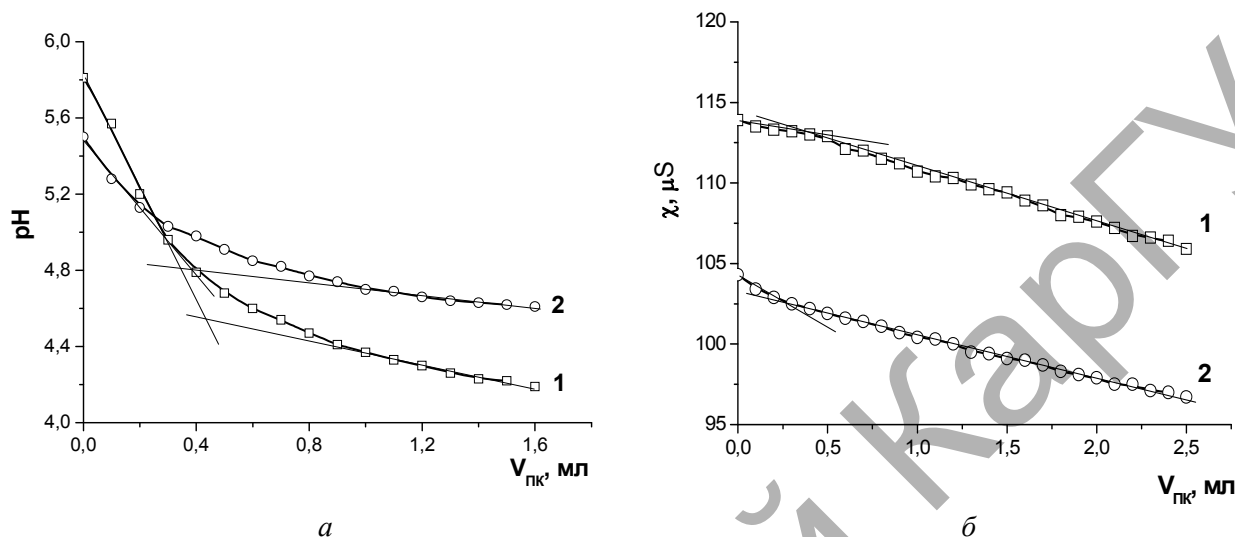
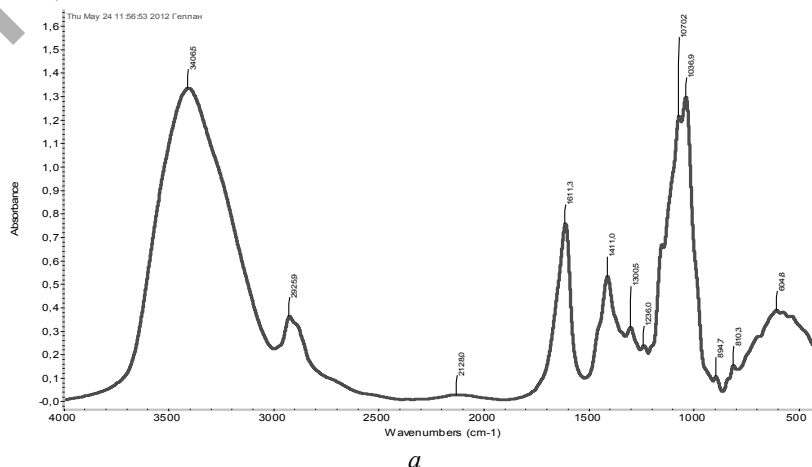


Рисунок 1. Кривые потенциометрического (а) и кондуктометрического (б) титрования в системах геллан-ПАК (1), геллан-ПМАК (2)

Образование нестехиометричных комплексов, возможно, связано с конформацией взаимодействующих макромолекул. В растворе цепь геллана находится в виде ассоциированных клубков и спиралей, поэтому комплекс насыщается звеньями полисахарида. Наличие у ПМАК гидрофобной α -метильной группы, которая не принимает участия в образовании водородных связей, способствует еще большему насыщению комплекса геллан-ПМАК звеньями полисахарида по сравнению с комплексом геллан – ПАК.

Растворимость обоих комплексов связана с тем, что степень полимеризации избыточно добавленного компонента (геллана) выше, чем у поликарбоновой кислоты. В данном случае свободные звенья геллана, не вступившие в межцепные взаимодействия, выполняют роль гидрофильных фрагментов, способных удерживать в растворе частицы поликомплексов.

Образование интерполимерных комплексов геллан-ПАК, геллан-ПМАК подтверждено методом ИК-спектроскопии. В работе данным методом была определена природа химической связи в интерполимерных комплексах. На рисунке 2 представлены ИК-спектры геллана, ПАК, а также комплекса геллан – ПАК.



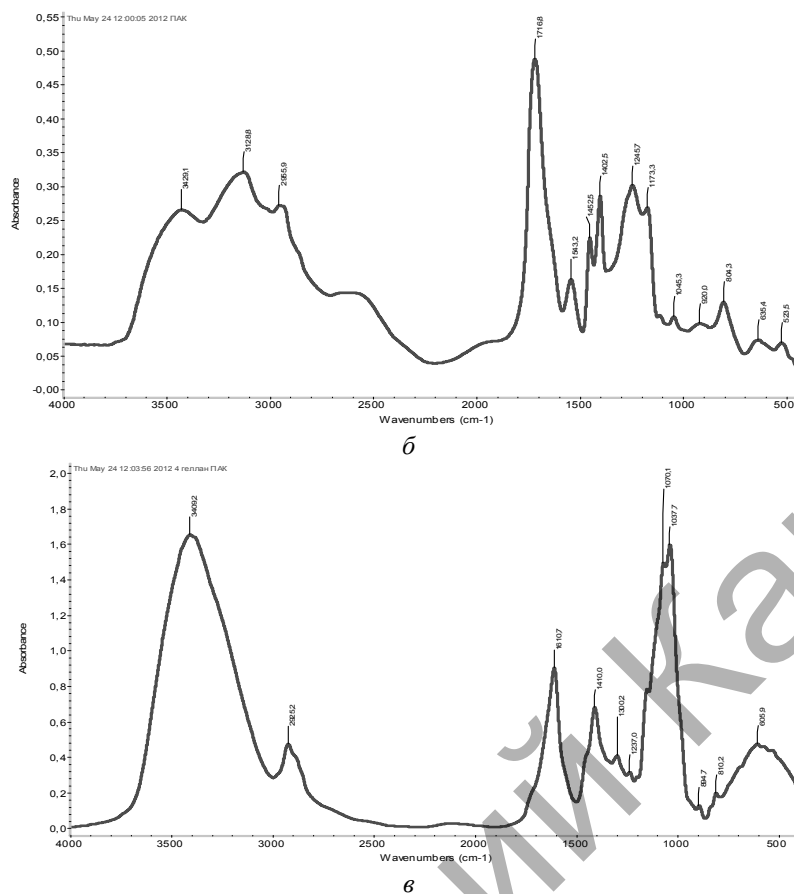


Рисунок 2. ИК-спектры геллана (а), ПАК (б), интерполимерного комплекса геллан – ПАК (в)

В молекуле геллана карбоксильные группы содержатся в незначительном количестве, поэтому в спектрах геллана не наблюдается полосы поглощения карбонильных групп $C=O$. Напротив, в спектрах поликарбоновых кислот обнаруживается характерная полоса поглощения $C=O$ групп при частоте колебания 1716 см^{-1} . В ИК-спектрах интерполимерного комплекса полоса поглощения карбонильных групп отсутствует, тогда как характерные полосы поглощения других групп ($-CH_3$, $>CH_2$, $>CH-$) сохраняются. Эти данные подтверждают взаимодействие геллана с поликарбоновыми кислотами. Стабилизация интерполимерных комплексов, по-видимому, осуществляется за счет образования водородной связи между протонакцепторными группами геллана и протондонорными группами поликарбоновых кислот (рис. 3).

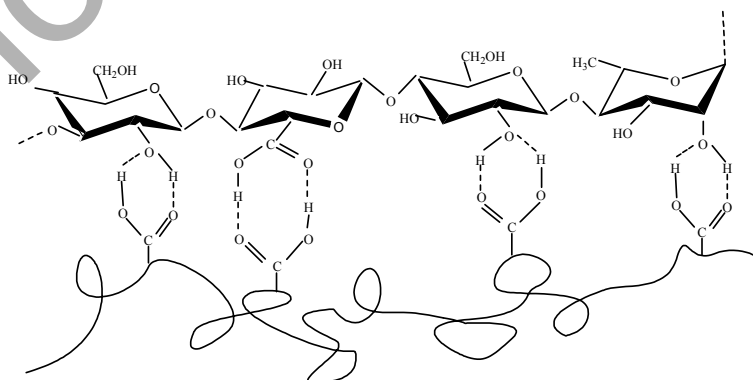


Рисунок 3. Схема образования водородных связей при взаимодействии геллана с поликарбоновыми кислотами

Изучено влияние температуры, pH, разбавления и природы органического растворителя на устойчивость интерполимерных комплексов. Как известно, стабилизация интерполимерных комплексов зависит от природы макромолекул и условий среды (pH, ионной силы раствора, температуры, природы и концентрации растворителя) [6–8].

Данные вискозиметрического исследования влияния pH на устойчивость комплексов геллан – ПАК и геллан – ПМАК (рис. 4а) показывают, что процесс комплексообразования с участием поликарбоновых кислот протекает в кислой области pH и сопровождается компактизацией комплексных частиц. При pH ниже 3 наблюдается резкое возрастание мутности растворов, а в узком интервале кислотности (pH ≤ 2,5) комплексы выпадают в осадок, что указывает на кооперативный характер комплексообразования (рис. 4б). С увеличением pH повышается и приведенная вязкость растворов поликомплексов. Причиной является дестабилизация интерполимерных комплексов вследствие ионизации карбоксильных групп. При полном депротонировании COOH-групп (pH > 8) частицы поликомплексов разрушаются полностью.

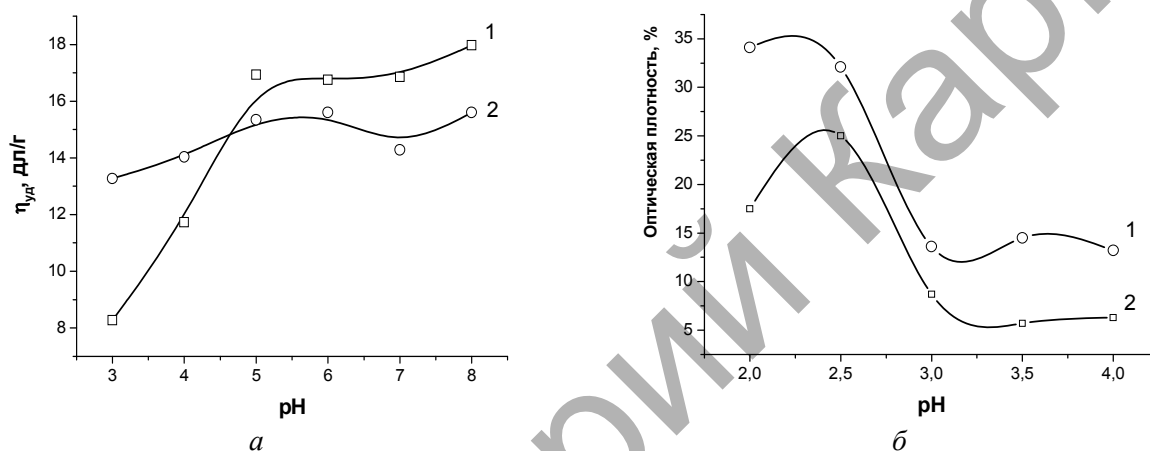


Рисунок 4. Зависимость приведенной вязкости (а) и оптической плотности (б) растворов геллан – ПАК (1) и геллан – ПМАК (2) от pH среды

Изучение устойчивости комплексов к разбавлению показало, что комплекс геллан – ПАК более устойчив к разбавлению, чем комплекс геллан – ПМАК (рис. 5, кривая 4). Отсутствие эффекта полиэлектролитной аномалии для растворов смеси геллан – ПАК доказывает образование интерполимерного комплекса. Понижение приведенной вязкости при разбавлении связано с компактизацией частиц поликомплексов. Гидродинамический характер комплекса геллан – ПМАК аналогичен исходным макромолекулам (рис. 5, кривая 5).

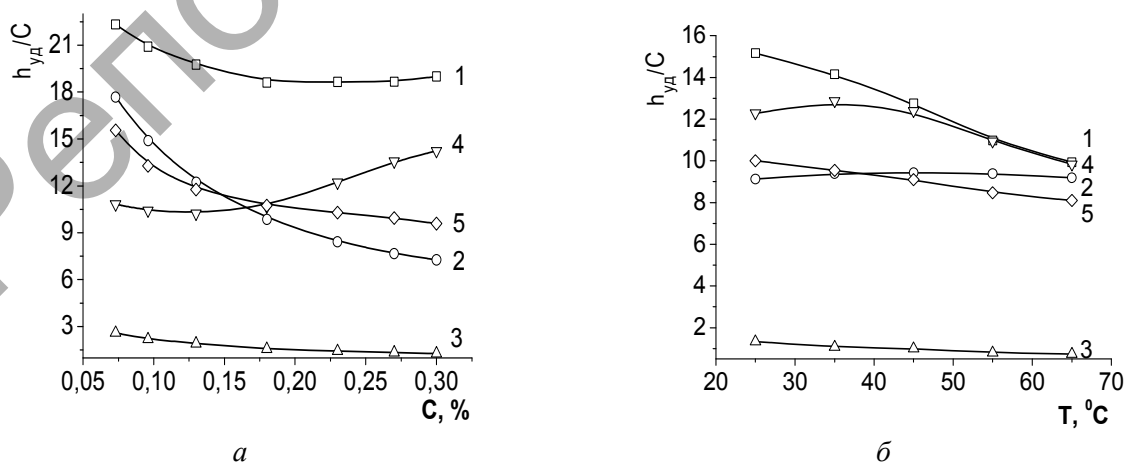


Рисунок 5. Зависимость вязкости растворов геллана (1), ПАК (2), ПМАК (3) и поликомплексов геллан – ПАК (4), геллан – ПМАК (5) от разбавления (а) и температуры (б)

Исследование термочувствительности интерполимерных комплексов геллана показало, что полученные поликомплексы термоустойчивы. Из рисунка 5 видно, что вязкость изменяется незначительно в интервале температур 25–65 °С. Это связано с усилением гидрофобных взаимодействий с участием звеньев ПАК и ПМАК и стабилизацией поликомплексов в результате компактных конформаций макроцепей геллана.

Изучено влияние апротонных органических растворителей на стабильность интерполимерных комплексов. На рисунке 6 приведена зависимость приведенной вязкости растворов поликомплексов от объемного содержания диметилформамида (ДМФА) (рис. 6). Как видно из рисунка, с увеличением содержания ДМФА в смеси происходит разворачивание полимерных частиц комплексов геллан – ПАК и геллан – ПМАК, что указывает на дестабилизацию макромолекулярных комплексов. Интерполимерные комплексы полностью разрушаются при объемном соотношении воды и ДМФА 80:20.

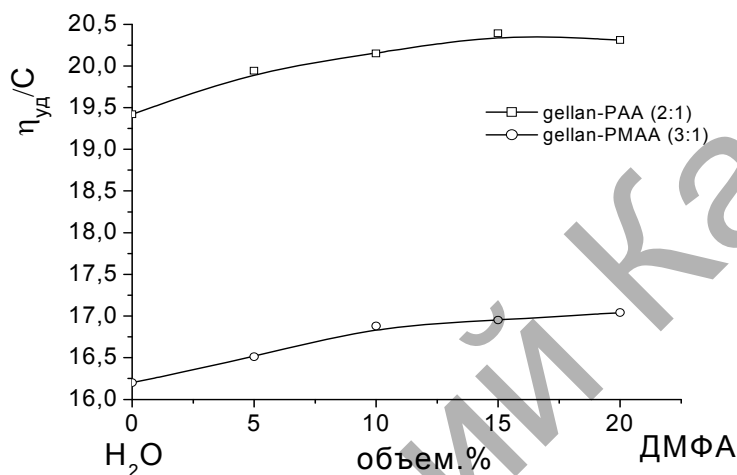


Рисунок 6. Зависимость приведенной вязкости растворов комплексов геллан – ПАК и геллан – ПМАК от состава смешанного растворителя H₂O – ДМФА

Таким образом, совокупностью физико-химических методов исследования обнаружено образование интерполимерных комплексов в системах геллан – ПАК, геллан – ПМАК. Стабилизация интерполимерных комплексов происходит в результате образования водородной связи между макромолекулами. Образование интерполимерных комплексов протекает в узком интервале и кислой области рН. Полученные комплексы обнаруживают стабильность к действию температуры, концентрации растворителя.

References

- 1 Tsuchida E., Abe K. Interactions Between Macromolecules in Solution and Intermacromolecular Complexes // *Advances in Polymer Science.* — 1982. — Vol. 45. — P. 1–125.
- 2 Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolymer Complexes // *Advances in Polymer Science.* — 1981. — Vol. 41. — P. 99–147.
- 3 Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H. Interpolymer Complexation and Miscibility Enhancement by Hydrogen Bonding // *Advances in Polymer Science.* — 1999. — Vol. 146. — P. 121–196.
- 4 Nurkeyeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Kan V.A., Zotov A.A., Shaikhutdinov E.M. Interactions of linear and cross-linked poly(acrylic acid) with polyvinyl ether ethyleneglycol in some aliphatic alcohols // *Polymer Bulletin.* — 2000. — No. 44. — P. 563–568.
- 5 Popa M., Bajan N., Popa A.A., Verestiuc L. The preparation, characterization and properties of catalase immobilized on crosslinked Gellan // *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry.* — 2006. — No. 43. — P. 355–367.
- 6 Annenkov V.V., Mazyar N.L., Kruglova V.A. Interpolymer Complexes of Poly(5-vinyltetrazole) and Poly(1-vinylazoles) // *Polymer Science.* — 2001. Ser. A — Vol. 43, No. 8. — P. 807–812.
- 7 Vashghani B., Rajabi F.H., Ahmad M.H., Gholehzadeh I.A. Effect of ionic strength of the solution of some hydrogen-bonded interpolymer complexes on the stability and thermodynamic parameters // *Polimers.* — 2009. — Vol. 54, No. 4. — P. 261–265.
- 8 Nurkeyeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D. Complex Formation between poly(vinyl ether of diethyleneglycol) and polyacrylic acid. Effect of molecular weight of polyacrylic acid and solvent nature // *European Polymer Journal.* — 2002. — Vol. 38. — P. 313–316.

Б.Х.Мұсабаева, Л.К.Оразжанова, М.Ғ.Яшқарова

Геланның поликарбон қышқылдарымен интерполимерлік комплекстері

Геланның поликарбон қышқылдарымен интерполимерлік комплекстері (ИПК) алынды. Геллан – ПАҚ, геллан – ПМАҚ комплекстерінің құрамы анықталды. Поликарбон қышқылдарының қатысында комплекс түзілу үрдісі рН қышқыл аймақта өтетіні табылды. Интерполимерлік комплекстердегі химиялық байланыстың табиғаты айқындалды. ИПК тұрақтылығы геланның протонакцепторлы топтары және поликарбон қышқылдарының протондонорлы топтары арасындағы сутектік байланыстың түзілуінен жүзеге асады. Алынған комплекстердің рН, температура, органикалық ертікіш табиғатының әсеріне тұрақтылығы зерттелді.

B.Kh.Musabayeva, L.K.Orazzhanova, M.G.Yashkarova

Interpolymer complexes of gellan with polycarboxylic acids

There were obtained interpolymer complexes of gellan with polycarboxylic acids. The compositions of the gellan-PAA and gellan-PMAA complexes were determined. It was found that the process of complexation with polycarboxylic acids occurred in the acidic pH range. The nature of the chemical bond in the interpolymer complexes was revealed. Stabilization of interpolymer complexes is due to the formation of hydrogen bonds between protonacceptor groups of gellan and protondonor groups of polycarboxylic acids. It was investigated the thermostability of the complexes obtained as well as the influence of nature of the organic solvent and pH-medium.