УДК 541.64

Г. Ж. ЕЛИГБАЕВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СШИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПРОИЗВОДНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДЛЯ СОРБЦИИ МЕДИ И ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Среди реакций, в которые вступают полиэлектролиты, одними из наиболее интересных являются реакции между разноименно заряженными макромолекулами в растворах и на границах раздела фаз, приводящие к образованию интерполимерных солей или, как часто их называют, полиэлектролитных комплексов (ПЭК). Благодаря широкому спектру ценных свойств ПЭКи в настоящее время способны удовлетворить требования самых различных областей практического применения. Наиболее ярко подобные свойства проявляются в случае трехмерно-сшитых полиэлектролитов [1, 2]. Они применяются в биотехнологии и медицине [3, 4], гидрометаллургии [5, 6], сельском хозяйстве [7] и т.д. В связи с этим в последние годы большое значение приобретают исследования взаимодействий сшитых синтетических полиэлектролитов (СПЭ) с поверхностно-активными веществами (ПАВ) и ионами переходных металлов [8, 9].

Поверхностно-активные вещества, наряду с бактерицидной активностью, обладают способностью усиливать действие различных антибиотиков (пенициллинов, тетрациклинов) [10]. Однако довольно высокая токсичность и ограниченная растворимость в воде затрудняют их использование в качестве химиотерапевтических средств. Одним из путей устранения этих недостатков ПАВ является их связывание с полимерами, в частности со сшитыми полиэлектролитами.

В качестве перспективных сшитых полиэлектролитов можно рассматривать гели на основе производных простых виниловых эфиров, таких, как виниловый эфир моноэтаноламина (ВЭМЭА) и виниловый эфир

этиленгликоля (ВЭЭГ). Эти полимеры содержат функциональные группы, чутко реагирующие на внешнюю среду, и способны изменять степень своего набухания при изменении ее параметров, например температуры, pH или ионной силы раствора.

Для выявления возможностей регулирования связывания поверхностно-активных веществ и ионов металлов синтезированными гелями в настоящей статье были изучены сорбция и десорбция поверхностно-активного вещества анионного типа – додецилсульфата натрия и ионов меди (II) сшитым сополимером ВЭМЭА-ВЭЭГ, а также влияние на процесс их комплесообразования изменения условий внешней среды.

Исходные реагенты и методики. Сополимеры ВЭМЭА-ВЭЭГ сетчатого строения получали методом γ-инициированной сшивающей сополимеризации с использованием дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ) в качестве сшивающего агента (СА). Сополимеризацию проводили облучением при использовании установки Co^{60} МРХ-γ25М с источником γ-излучения при дозе 3,2 и 5 кГр и скорости 0,14 Gy/s.

Полимеры выделяли и очищали тщательным промыванием в дистиллированной воде в течение трех недель. Сорбцию и десорбцию ионов переходных металлов и додецилсульфата натрия (ДДСNa) проводили в буферных растворах при постоянной ионной силе раствора. Потенциометрическое титрование растворов сополимеров осуществлялось на иономере ЭВ-74 при постоянной температуре. За содержанием ионов Cu^{2+} в растворе следили с помощью медного ион-селективного электрода. Буферные растворы готовили по стандартной методике [11].

Результаты и их обсуждение. Взаимодействие ионов переходных металлов с полилигандами сопровождается образованием хелатных структур, в результате чего макромолекулы компактизуются. В настоящей работе исследовано взаимодействие гидрогелей сополимеров

ВЭМЭА:ВЭЭГ (состава 13 : 87 мол. %) с ионами меди (2+) при изменении характеристик внешней среды (pH, ионная сила, исходная концентрация раствора соли).

При переносе в водный раствор $CuCl_2$ образца равновесно набухшего гидрогеля ВЭМЭА-ВЭЭГ последний приобретает интенсивную темно-синюю окраску, а окружающий раствор соли обесцвечивается, что вполне однозначно свидетельствует о протекании процесса комплексообразования в системе «ионы меди – гидрогель ВЭМЭА-ВЭЭГ». Однако при этом наблюдается немонотонное изменение объема полимерной сетки во времени: на начальных стадиях процесса комплексообразования имеет место контракция геля, а затем его заметное набухание (рис. 1). Наблюдаемое явление повторного набухания, очевидно, обусловлено тем, что в процессе комплексообразования образующиеся координационные связи между ионом металла и полилигандом выступают в качестве дополнительных сшивок, благодаря чему в начальный момент времени сетка гидрогеля подвергается контракции. При дальнейшем протекании процесса комплексообразования сетка гидрогеля приобретает дополнительный заряд на поверхности за счет ионов меди. В результате первоначальная контракция сетки в процессе комплексообразования заменяется заметным набуханием. В то же время в растворе низкомолекулярной соли KCl наблюдается только монотонное сжатие образца гидрогелей ВЭМЭА-ВЭЭГ вследствие подавления набухания сетки гидрогеля при высокой ионной силе среды.

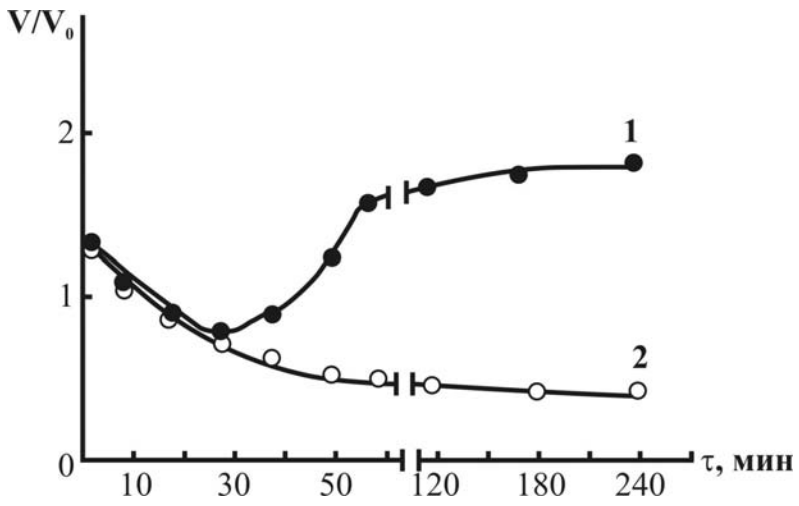

Рис. 1. Набухающее поведение гидрогелей сополимеров ВЭМЭА:ВЭЭГ в водных растворах низкомолекулярных солей. *1* – $CuCl_2$, C = $5\cdot10^{-2}$ моль/л; *2* – KCl, C = $5\cdot10^{-2}$ моль/л

При исследовании влияния pH среды на процесс комплексообразования установлено, что в кислой среде (pH=2,2) контракция гидрогеля в растворе хлорида меди наблюдается, однако заметного окрашивания образца не происходит. Видимо, при низких значениях pH раствора аминогруппы сополимера находятся преимущественно в протонированном состоянии и соответственно количество ионов меди, образующих комплекс с сополимером, ничтожно мало. Появление заряда на сетках должно было бы обеспечить полиэлектролитное набухание сетки. Наблюдаемое сжатие сетки сополимера в кислой среде, скорее всего, вызвано подавлением набухания гидрогеля из-за высокой ионной силы, создаваемой в окружающем растворе непрореагировавшим хлоридом меди. При увеличении pH среды до 6 процесс сорбции протекает более интенсивно и явление повторного набухания наблюдается уже на начальных стадиях процесса (рис. 2).

Подтверждением полиэлектролитного характера набухания гидрогелей сополимеров ВЭМЭА-ВЭЭГ в процессе комплексообразования с ионами меди может служить влияние ионной силы на поведение сеток. Известно,

что низкомолекулярные нейтральные соли оказывают заметное влияние на конформационное состояние линейных и сетчатых полиэлектролитов.

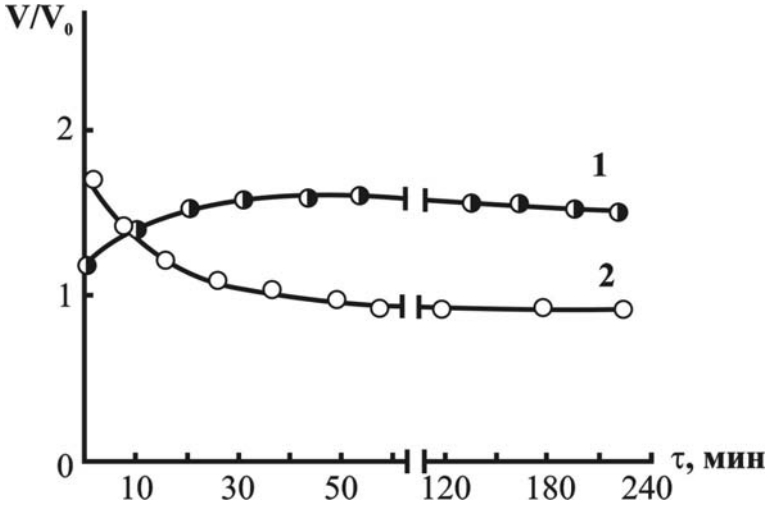

Рис. 2. Набухающее поведение гидрогелей сополимеров ВЭМЭА:ВЭЭГ в растворе $CuCl_2$ при различных значениях pH среды. [$CuCl_2$] = 0,05 моль/л; pH = 6,0 (1), 2,2 (2)

Возрастание ионной силы среды (рис. 3) подавляет эффект повторного набухания. В то же время увеличение концентрации ионов Cu^{2+} сопровождается усилением эффекта повторного набухания (рис. 4). Очевидно, это вызвано увеличением плотности сеточного заряда за счет роста концентрации Cu^{2+} в объеме сетки.

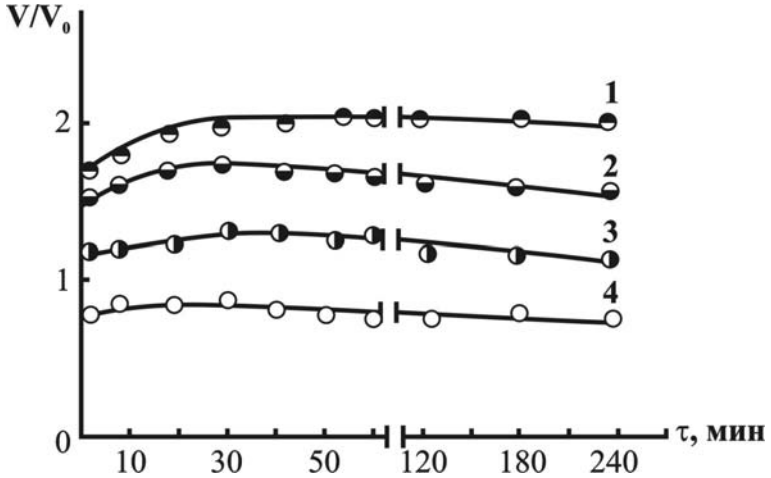

Рис. 3. Изменение параметров набухания гидрогелей полимеров ВЭМЭА : ВЭЭГ в растворе $CuCl_2$ при различной ионной силе. μ = 0,001 (*1*), 0,01 (*2*), 0,1 (*3*), 1 (*4*)

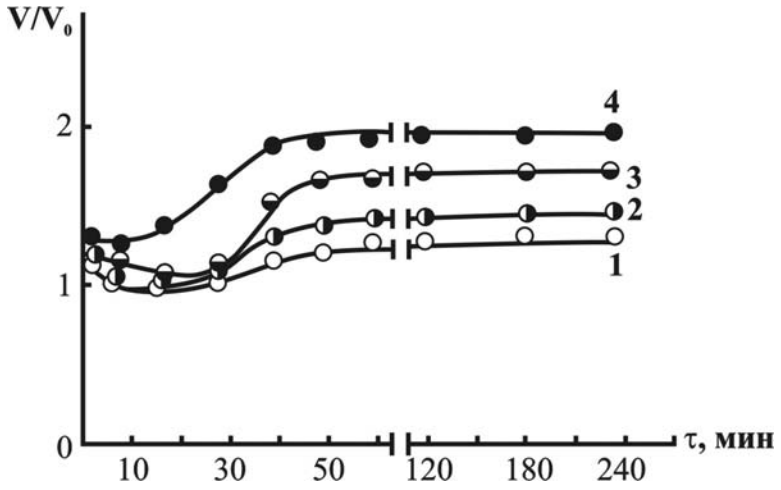

Рис. 4. Набухающее поведение гидрогелей сополимеров ВЭМЭА: ВЭЭГ в водном растворе $CuCl_2$. [$CuCl_2$], моль/л = 0,001 (*1*), 0,01 (*2*), 0,05 (*3*), 0,1 (*4*)

Десорбция ионов Cu^{2+} из гидрогелевой полимерной матрицы легко протекает в кислой среде (рис. 5). При этом гидрогель набухает, теряя синюю окраску, а внешний раствор заметно окрашивается.

Известно, что взаимодействие сетчатых полиэлектролитов с ионами ПАВ приводит к образованию в толще статистически неупорядоченного гидрогеля строго повторяющихся упорядоченных наноструктур. Архитектуру подобных наноструктур можно регулировать, меняя природу и свойства ПАВ, участвующих в комплексообразовании.

В связи с этим нами было изучено взаимодействие сетчатых сополимеров ВЭМЭА-ВЭЭГ с ПАВ анионного типа ДДСNa. Взаимодействие сшитых сополимеров с ионами ПАВ происходит посредством ионного обмена, в результате чего концентрация ионов ПАВ в сетке заметно увеличивается. По мере возрастания степени замещения противоионов сетки ионами ПАВ осмотическое давление подвижных ионов в сетке снижается, так как ионы ПАВ в сетке агрегированы в мицеллы. Параллельно происходит существенная гидрофобизация сетки за счет алкильных радикалов ионов ПАВ. Сетка гидрогеля ВЭМЭА-ВЭЭГ

при этом до определенного момента времени подвергается заметной контракции. Однако с течением времени контракция сетки сменяется ее дополнительным набуханием (рис. 6).

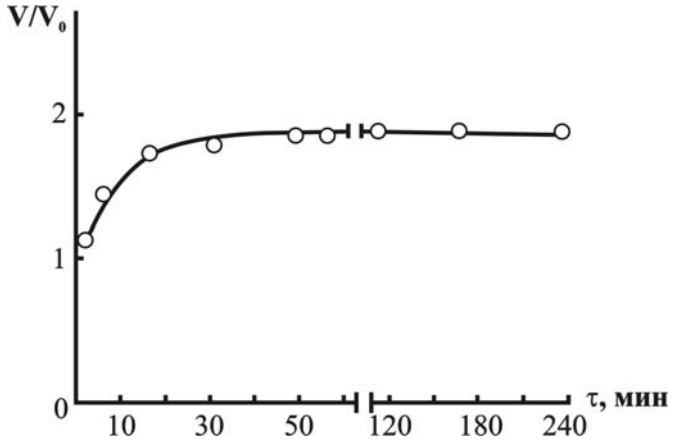

Рис. 5. Десорбция ионов Cu^{2+} из гидрогелей сополимеров ВЭМЭА-ВЭЭГ

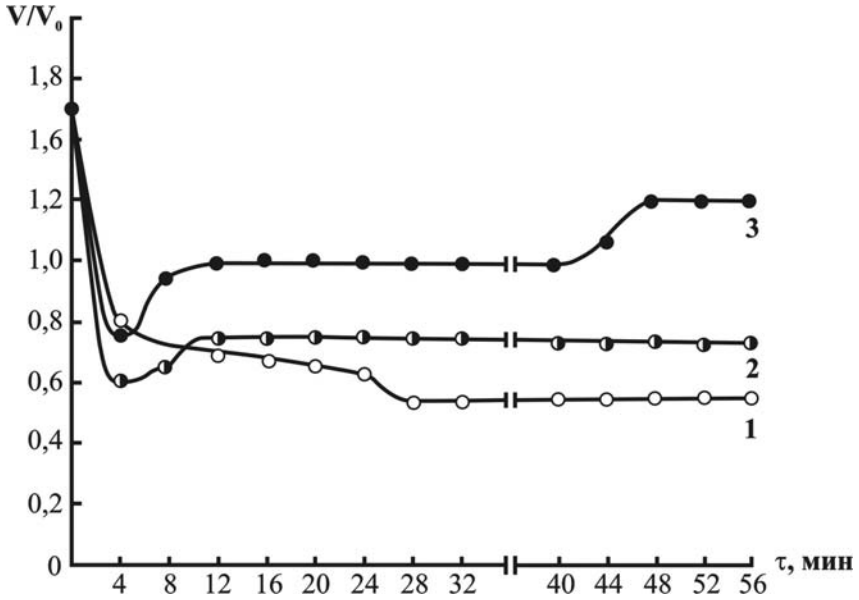

Рис. 6. Набухающее поведение гидрогелей сополимеров ВЭМЭА-ВЭЭГ в растворе ДДСNa. [ДДСNa], моль/л = $4{,}2\cdot10^{-3}$ (*1*), $8{,}4\cdot10^{-3}$ (*2*), $1{,}68\cdot10^{-2}$ (*3*)

Наблюдаемое явление, очевидно, обусловлено перезарядкой сеток, при которой количество ионов ПАВ в гелях становится больше числа фиксированных зарядов сетки. Причем с ростом концентрации ПАВ в системе вторичное набухание сетки наблюдается на более ранних стадиях

процесса.

Заключение. Таким образом, были изучены процессы взаимодействия сшитых полиэлектролитов ВЭМЭА-ВЭЭГ с ионами меди (II) и ПАВ анионного типа (ДДСNa) при изменении характеристик внешней среды (pH, ионная сила, исходная концентрация раствора соли). Показано, что с течением времени контракция сеток сополимера ВЭМЭА-ВЭЭГ в растворах ДДСNa и $CuCl_2$ заменяется дополнительным набуханием, что связано с появлением избыточного отрицательного (в случае ионов ПАВ) и положительного (в случае ионов меди) зарядов в толще гидрогеля. Варьирование pH среды и ионной силы раствора показало возможность регулирования проявления области повторного набухания.

Выявленные закономерности взаимодействия СПЭ ВЭМЭА-ВЭЭГ с ионами меди (II) и ПАВ позволяют интерпретировать коллоидно-химические процессы, протекающие на границах раздела фаз, природу белок-липидных взаимодействий, механизма денатурации белков и открывают возможность их использования в качестве химиотерапевтических комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зезин А.Б., Кабанов В.А.* Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов // Успехи химии. 1982. Вып. 9. С. 1447.

2. *Bekturov E.A.* A study of water-soluble Polyelectrolyte Complexes Poly(4-(3-buten-4-ynyl)-1,2,5-trimethyl-4-piperidinol hydrochloride)/Poly (carboxylic acid)s // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1981. N 2. P. 761-765.

3. *Изумрудов В.А.* Использование интерполиэлектролитных реакции в медицине и биотехнологии // Тез. докл. Всесоюз. конф. Л., 1990. С. 74.

4. *Hiraku I., Toru S., Takeaki M., Jasuharu N., Hiroshi I.* Formation of polyelectrolyte complexes between cellulose derivatives and their blood compatibility // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 31, N 8. P. 2491-2500.

5. *Гончар А.В., Кармазина Л.В., Курдюсов Г.М., Попов Я.Н., Павлова Н.В., Ющенко А.С.* Использование нестехиометричных

полиэлектролитных комплексов для очистки сточных вод от взвешенных веществ // Тез. докл. II Всесоюзн. конф. Рига, 1989. С. 452.

6. *Бромберг Л.Е.* Транспорт ионов меди через композитные мембраны на основе полиэлектролитных комплексов // Выкомолек. соед. 1990. Е (Б) 32, № 12. С. 906-910.

7. *Каримов И.М., Хамидов А. А., Рузиев Р.Р., Джалилов А.Т.* Новые структурообразователи почвы на основе полимерных комплексов // Тез. докл. II Всесоюз. совещания. Звенигород, 1991. С. 33.

8. *Бектуров Е.А., Легкунец Р.Е.* Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата: Наука, 1983. 208 с.

9. *Барановский В.Ю., Жданов Н.Н., Пажецов И.М., Кабанов В.А.* Комплексообразование между карбоновыми кислотами и мицеллами полиэтиленгликоля монолаурата в водных растворах // Выкомолек. соед. 1980. Т. 622, № 11. С. 854.

10. *Вирник А.Д., Сютко В.А., Хомяков К.П.* // Полимеры в медицине. 1976, Т. 6, №4. С. 191-209.

11.*Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.