

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ И КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА НА ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕЖДУ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И НЕИОННЫМ СОПОЛИМЕРОМ

И.Э. Сулейменов

Алматинский университет энергетики и связи, г. Алматы

Мун Г.А.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

Э.Е. Копишев

Павлодарский Государственный университет им. С. Торайгырова

Введение

Образование комплексов между ионными и неионными полимерами изучается уже более 30 лет [1, 2]. Нослабевающий интерес исследователей к таким реакциям обусловлен возможностью их использования для моделирования процессов, протекающих в живых клетках [3], а также некоторыми практическими приложениями [3,4]. В частности, в [4] обсуждался вопрос о возможности создания ряда оптических систем на основе интерполимерных комплексов (ИПК) рассматриваемого типа. Одна из таких систем использует обратимые фазовые переходы, обусловленные изменением pH среды. Примером практической реализации здесь могут служить хемооптические затворы, работа которых основана на увеличении оптической плотности среды при фазовом переходе.

Степень восприимчивости ИПК, образованного карбоновыми кислотами и неионными полимерами, к изменению кислотности среды может регулироваться за счет добавления к раствору низкомолекулярной соли. Этот фактор позволяет сдвигать значение pH, оптимальное для образования комплекса, как в кислую, так и в щелочную сторону. (Этот факт служит одним из оснований для классификации пар поликарбоновая кислота – неионный полимер на слабо- и сильнокомплексующие.)

В то же время, механизм чувствительности образования ИПК рассматриваемого типа как к изменениям pH, так и к вариациям концентрации соли выяснен не до конца. В частности, остается неясной природы различий между слабо- и сильнокомплексующими парами.

В данной работе экспериментально исследуется характерная пара, образующая ИПК указанного выше типа, – полиакриловая кислота (ПАК) и сополимер 2-гидроксиэтиленамина (ГЭА) и метилакрилата (МА). На

основании сопоставления полученных экспериментальных данных с известными результатами сформулирована гипотеза о существовании двух механизмов чувствительности формирования ИПК рассматриваемого типа к вариациям концентрации низкомолекулярного электролита.

Экспериментальная часть

Исходные мономеры МА, Aldrich, США, с содержанием основного продукта 99% и 2- ГЭА, Aldrich, США, с содержанием основного продукта 96% очищали однократной и двукратной вакуумной перегонкой, соответственно. Полиакриловую кислоту (ПАК), Aldrich, США, использовали без дополнительной очистки.

Сополимеры на основе ГЭА и МА получали методом вещественно инициированной радикальной полимеризации. В качестве инициатора использовали динитрил-азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК).

Приведенную вязкость $\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$ растворов (со)полимеров определяли по измерениям, выполненным с помощью вискозиметра Убеллоде при 293К ($\tau_0 = 120,4$ сек.). Турбидиметрическое титрование проводили с помощью спектрофотометра UV-241 PC (Shimadzu, Япония) при длине волны 400 нм, измерения проводились в кварцевых кюветках толщиной 1 см. pH растворов полимеров определяли с помощью pH-метра «Jenway 3345» (Великобритания).

Результаты

Рис.1, на котором представлены зависимости оптической плотности растворов сополимера ГЭА-МА от температуры, показывает, что используемый в работе сополимер обладает выраженной чувствительностью к вариациям температуры, причем степень термочувствительности увеличивается с ростом концентрации полимера в растворе.

На рис.2 показаны зависимости оптической плотности раствора, содержащего исследуемый сополимер и ПАК, от pH среды при различных соотношениях компонент в сополимере. Видно, что образование комплекса характеризуется критическим значением pH ($\text{pH}_{\text{кр}}$, [5]), выше которого раствор остается прозрачным. Увеличение доли гидрофобной компоненты сдвигает $\text{pH}_{\text{кр}}$ в сторону больших значений.

Образование комплекса в исследуемой системе подтверждается также данными турбидиметрического (рис.3) и вискозиметрического (рис.4) титрования. Видно (рис.3), что при определенном соотношении компонент в системе наблюдается минимум вязкости раствора, причем его положение свидетельствует о нестехиометрическом характере образующегося ИПК. Этот вывод подтверждается результатами измерений, показанных на рис.4.

Характер влияния низкомолекулярного электролита на образование ИПК виден из кривых, показанных на рис. 5. Видно, что при увеличении концентрации низкомолекулярной соли имеет место сдвиг $\text{pH}_{\text{кр}}$ в сторону больших значений.

Обсуждение

Влияние изменения состава сополимера на образование комплекса однозначно интерпретируется на основе сопоставления рис. 1 и рис. 2. Рисунки показывают, что рассматриваемый сополимер обладает выраженной термочувствительностью. Следовательно, присутствующие в нем гидрофобные группы достаточно эффективно вступают во взаимодействие друг с другом, причем сравнительно небольшого воздействия достаточно, чтобы сместить гидрофобно-гидрофильный баланс в сторону образования нерастворимой фазы. Формирование комплекса, при котором возникают дополнительные связи, очевидно, является фактором, сдвигающим гидрофобно-гидрофильный баланс в ту же сторону. Это и показывают результаты эксперимента (рис.2). Видно, что увеличение доли гидрофобной компоненты сдвигает образование комплекса в сторону более мягких условий.

Такая интерпретация известна [5], однако, представляется целесообразным подчеркнуть, что влияние гидрофобной компоненты на образование комплекса между поликарбоневой кислотой и неионным сополимером свидетельствует о кооперативном характере рассматриваемого процесса, т.е. образование связей между молекулами таких полимеров зависит от характеристик клубка в целом. Данный вывод согласуется также с выраженной нестехиометричностью формирующихся комплексов (рис.3, рис.4).

Известно [5], что добавление низкомолекулярной соли в раствор может как способствовать, так и препятствовать образованию комплексов между карбоновыми поликислотами и неионными полимерами. В экспериментах это проявляется как сдвиг кривых, отражающих формирование комплекса, в сторону больших или меньших значений pH при добавлении в раствор низкомолекулярной соли в определенной концентрации, т.е. повышение или понижение критической pH комплексообразования ($pH_{кр}$, [5]). В частности, кривые, представленные на рис. 5 отвечают повышению критической $pH_{кр}$. По классификации, описанной в [5], сдвиг в щелочную область отвечает случаю повышенной способности рассматриваемой пары к образованию комплексов, а в кислую – к пониженной.

Следовательно, должно существовать как минимум два конкурирующих механизма влияния низкомолекулярной соли на образование комплекса. Наиболее очевидный из них связан с ионным обменом между клубком поликислоты и окружающим раствором. В этом случае ионы водорода частично вытесняются в раствор под воздействием энтропийных факторов. Это, очевидно, приводит к сдвигу равновесия в реакции диссоциации карбоксильных групп в сторону ионизованных форм и снижению способности к образованию комплекса. Компенсация данного эффекта требует увеличения pH, т.е. он выражается в снижении $pH_{кр}$. Очевидно, что для рассматриваемой пары сополимер – ПАК имеет место обратная картина.

Второй механизм влияния низкомолекулярной соли на образование комплекса, предположительно связан с конформационными факторами. А именно, нестехиометричность образования комплекса (рис.3, рис.4) и влияние гидрофобных групп на его формирование (рис.2) заставляют предположить, что рассматриваемая реакция носит кооперативный характер, т.е. результат взаимодействия зависит не только от числа взаимодействующих групп, но и от их взаимного расположения в пространстве. Поэтому изменение размеров макромолекулы (и гибкости цепи) влияет на образование комплекса.

Связь между размерами взаимодействующих макромолекул и эффективностью образования комплекса можно объяснить следующим образом. Формирование участков комплекса, отвечающих условию стехиометричности, наиболее эффективно протекает тогда, когда параметры, характеризующие гибкость цепей взаимодействующих молекул, сопоставимы друг с другом. В противном случае при формировании комплекса потребуются совершение работы против сил сжатия или растяжения одной или обеих макромолекул.

Размеры клубков, несущих электростатический заряд, а равно гибкость цепи, как известно [3], изменяются при изменении таких параметров как кислотность среды, содержание различных низкомолекулярных ионов и т.д. Основной причиной является экранировка электростатического отталкивания одноименных зарядов цепи со стороны низкомолекулярных ионов.

Повышение их концентрации приводит к уменьшению размеров макромолекулы. Именно этот фактор объясняет существование критического значения pH ($pH_{кр}$) для пар крабоновая кислота – неионный полимер рассматриваемого типа. В слабо кислой среде комплексы рассматриваемого типа не образуются, их формирование начинается только по мере снижения pH по достижении $pH_{кр}$. Это отвечает формированию сравнительно крупных клубков молекул поликислоты в слабокислой и щелочной среде. В таких условиях заряд цепи велик, поэтому выигрыш в энергии за счет образования водородных связей не достаточен для того, чтобы осуществить работу против электростатических сил, обеспечивающих растяжение клубка (или против энтропийных сил сжатия неионного полимера).

Характер экранирования проявляется одинаково для ионов различной природы, в частности, уменьшение pH , т.е. увеличение концентрации ионов водорода, должно влиять на образование комплекса примерно так же, как и увеличение концентрации ионов любого другого типа. Очевидно, что данный эффект может проявляться только в кислой среде, где диссоциация карбоксильных групп практически полностью подавлена, а ионный обмен не в состоянии существенно сдвинуть равновесия в реакции их диссоциации из-за высокой концентрации ионов водорода в растворе.

Рассмотренный механизм отвечает сдвигу кривых, отражающих образование комплекса в сторону больших значений pH при добавлении

низкомолекулярной соли. В этом случае экранирующее действие ионов водорода заменяется на экранирующее действие ионов соли. Именно этому случаю реализуется в эксперименте для рассматриваемой пары (рис.5).

Заключение

Таким образом, сдвиг критического для образования комплекса значения рН в сторону больших или меньших значений при добавлении низкомолекулярной соли отвечает двум возможным механизмам влияния низкомолекулярных ионов на реакцию между неионным полимером и карбоновой поликислотой.

Один из них, проявляющийся в слабокислой среде, связан с ионным обменом между клубком поликислоты и окружающим раствором, который приводит к вытеснению ионов водорода из объема клубка и, соответственно к увеличению степени ионизации макромолекулы. Второй механизм, реализующийся в более кислых средах, по-видимому, связан с конформационными факторами, т.е. с изменением гибкости цепи ионного полимера под воздействием экранирующего действия низкомолекулярных ионов.

Знак сдвига критических значений рН при добавлении низкомолекулярных ионов зависит от того в какую из областей (сильно или слабокислую) попадает данная величина в растворе, не содержащем низкомолекулярный электролит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров Е.А., Биендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. – Алматы: Ғылым, 2002. - 220 с.
2. Tsuchida E., Abe K. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes // Adv. Polym. Sci. 1982. 45. P.1.
3. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Рустемова Э.М., Бектуров Е.А. Проблемы физической химии полиэлектролитов. Алматы – СПб, 2007. - 268 с.
4. Ергожин Е.Е., Зезин А.Б., Сулейменов И.Э., Мун Г.А. Гидрофильные полимеры в нанотехнологии и нанoeлектронике. - Алматы – М., 2008. - 268 с.
5. Мун Г.А., Сулейменов И.Э., Зезин А.Б., Абилов Ж.А., Джумадилов Т.К., Измайлов А.М. и др. Комплексообразование с участием полиэлектролитов: Теория и перспективы использования в нанoeлектронике. Библиотека нанотехнологии. Выпуск 2. - Алматы – Москва-Торонто – Реддинг: Изд-во LEM, 2009. - 239 с.

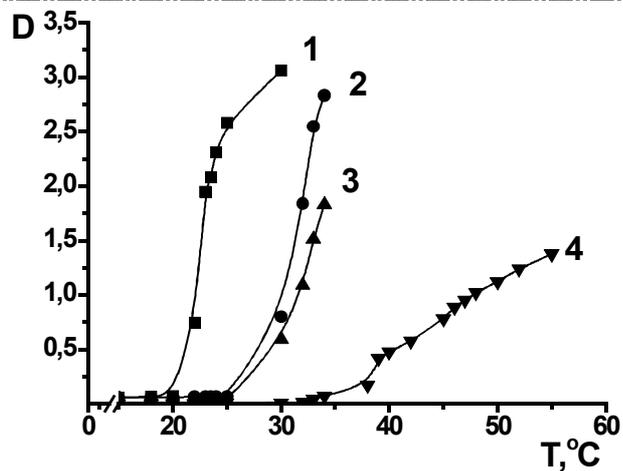


Рисунок 1 - Зависимость оптической плотности растворов сополимера ГЭА-МА от температуры; [ГЭА]:[МА]=76:24 мол%; [СПЛ]=1 (1); 0,8 (2); 0,5 (3), 0,2 (4) %

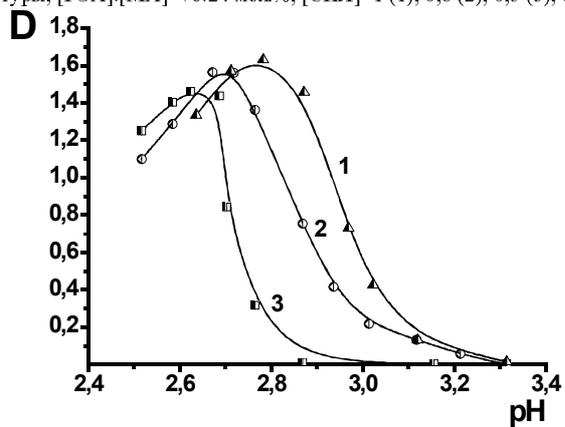


Рисунок 2 - Зависимость оптической плотности смесей растворов сополимеров ГЭА-МА с ПАК от pH среды; [ГЭА]:[МА] = 92:8 (3), 84:16 (2), 76:24 (1) мол%, [СПЛ] = [ПАК] = 0,01M, Mw (ПАК)=2,5·10⁵.

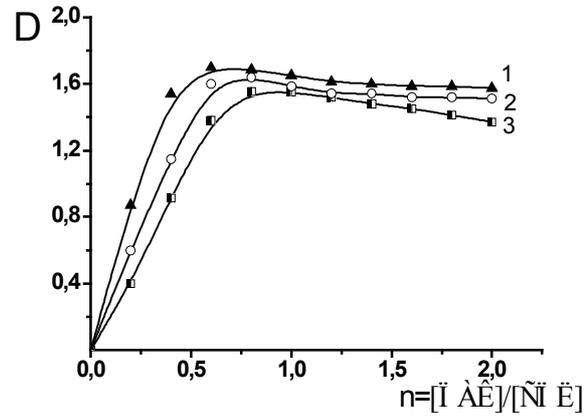


Рисунок 3 - Турбидиметрическое титрование растворов СПЛ ГЭА-МА раствором ПАК; [ГЭА]:[МА] = 92:8 (3), 84:16(2), 76:24 (1) мол%; [СПЛ]=[ПАК]=0,01М, Mw (ПАК)=2,5·10⁵; pH=2,7.

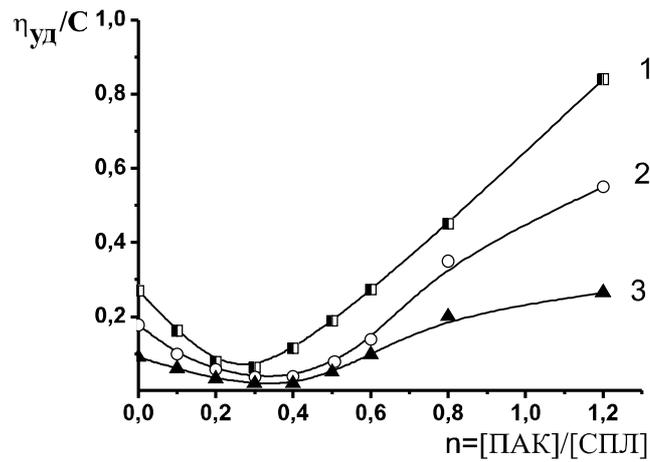
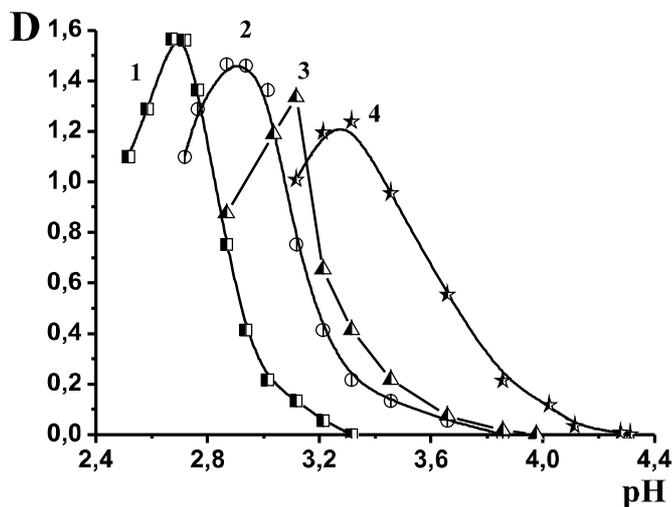


Рисунок 4 - Результаты вискозиметрического титрования растворов сополимеров ПАК + ГЭА - МА; [ГЭА]:[МА] = 92:8 (3), 84:16 (2), 76:24 (1) мол%; [ПАК] = 0,01М, Mw (ПАК)=2,5·10⁵; pH=2,7.



$[ГЭА]:[МА] = 84:16$ мол%, $[ПАК]=[СПЛ]=0,01M$,
 $C_{соли}=0$ (1), 0,005 (2), 0,01 (3), 0,1 (4).

Рисунок 5 - Зависимость оптической плотности смесей растворов сополимеров ГЭА-МА и ПАК от pH среды при различных концентрации хлорида натрия.

Түйіндеме

Полиакрилды қышқыл мен сополимер арасындағы комплекстердің түзілуі 2 гидроксэтилакрилата және метилакрилата сулы және тұзды-сулы қоспаларда әр түрлі pH мәндерінде зерттелген. Орта молекуллярда электролит қоспа вариациясы карбоно полиқышқыл және ионсыз полимерде екі түрлі қарсылықты механизмдер арасында комплекс түзілуіне соқтырады деп көрсетілген. Осы механизмдердің бірі әлсіздікке бағыттайды, ал екіншісі қаттықышқылдық облысына бағыттайды. Қатты және әлсіз полимер комплекстік қатарларына түрлі интерпретация берілген, олардың бірі полиқышқылды көрсетеді, ал екіншісі ионсыз болып табылады. Бұл интерпретацияға сай зерттелген комплекс түріне, ортамолекуллярлы иондар қоспа өзгерісіне, макромолекуллярлы шумақ конформациясына ықпал жасайды. Осылар полимербуындардың комплектің түзілуі, созылуына немесе қосылуына байланысты реакция кезінде түзіледі. Екінші фактор болып шумақ арасындағы ион алмасымын және қоспа құрамын pH локалді өзгерісіне әкеліп соқтырады.

Resume

Formation of complexes between polyacrylic acid and copolymer of 2-hydroxyethylacrylate and methylacrylate in water and water-salt solu-

tions at different values of pH is investigated. It is shown, that influence of concentration of low-molecular electrolyte on formation of complexes between carbon acid and non-ionic polymer may take place in accordance with two concurrent mechanisms. One of such mechanisms dominates in low-acid region and the other in high-acid one. Interpretation of differences between high- and low-force complexes formed by polyacid and non-ionic polymers is given. In accordance with this interpretation, conformation of macromolecular coil, which is changing due to variations of low-molecular ions in solution, influences on formation on complexes under investigation. The fact is due to elongation or collapsing of one of polymer chains taking part in the reaction. The next factor influencing on complex formation is ion exchange between a coil and surrounding solution resulting in local variations of pH.

УДК 541.135.5

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

И.Э. Сулейменов

Алматинский университет энергетики и связи, г. Алматы

Г.А. Мун, Л.В. Пак

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

Э.Е. Копишев

Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова

Введение

Образование комплексов между сшитыми сетками и малыми молекулами, включая молекулы ПАВ, давно привлекает внимание исследователей [1,2]. С одной стороны, исследование таких реакций позволяет сделать наглядными изменения, которые претерпевают полимеры за счет связывания дополнительной компоненты. С другой стороны, указанные реакции рассматриваются как эффективный метод модифицирования свойств гидрогелей. Изучение таких методов имеет несомненный практический интерес, так как ассортимент промышленно выпускаемых гидрогелей остается ограниченным. В то же время области потенциального использования сшитых гидрофильных сеток отличаются большим разнообразием [1,2], что, в свою очередь, требует получения широкого ассортимента гидрогелей.