

УДК 544.722.1

А. Ф. Тимчук, А. О. Гросу, А. В. БабенкоОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; e-mail: Tymchuk@onu.edu.ua**ВИВЧЕННЯ СОЛЮБІЛІЗУЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ ПОЛІМЕР – КОЛОЇДНИХ КОМПЛЕКСІВ, ЩО УТВОРЕНІ АЛЬГІНАТОМ НАТРІЮ ТА ХЛОРИДОМ ГЕКСАДЕЦИЛПІРИДИНІЮ**

Розглянуто системи, що містять поверхнево-активні речовини та біополімери на прикладі катіонних поверхнево-активних речовин та альгінату натрію. Експериментально досліджено реологічні та поверхнево-активні властивості систем. Встановлено, що присутність в розчині протилежно заряджених поверхнево-активних речовин суттєво впливає на гідродинамічні властивості альгінату натрію. Відбувається утворення в розчині асоціатів або полімер-колоїдних комплексів, що суттєво змінює їх сольобілізаційну здатність до аполярних речовин.

Ключові слова: хлорид гексадецилпіридинію, альгінат натрію, асоціат, полімер-колоїдний комплекс, сольобілізація.

Розвиток нових промислових та фармацевтичних технологій приводить до зростання інтересу до таких природних полімерів, як солі альгінової кислоти, пектин, хітин, хітозан. Широке застосування водорозчинних полімерів-поліелектролітів пов'язане з їх біологічними властивостями – біосумісністю, здатністю до біодеградації, низькою токсичністю, доступністю сировини [1]. Особливі властивості альгінату натрію сприяють розвитку технології його отримання та поширення областей використання. Висока вологоутримуюча здатність, біорозкладання, відсутність токсичності дозволяють використовувати його в складі матеріалів біотехнологічного та фармакологічного призначення. Завдяки своїм унікальним властивостям, альгінат натрію застосовується в фармакології, медицині, біотехнології, харчовій і парфумерній промисловості, сільському господарстві, водообробці і водопідготовці.

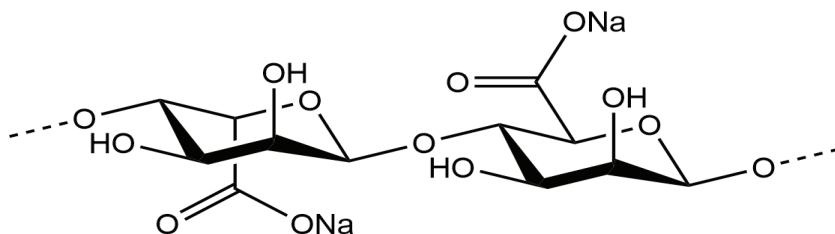
Області використання активної полімерної матриці можна розширити завдяки отриманню композиційних матеріалів або гідрогелів. [2–4]. Це самоорганізовані системи на основі міцелоутворюючих ПАР і поліелектролітів, які широко використовуються для вирішення практичних завдань в медицині, косметології, нафтовидобутку, очищення води та інших областях.

Вивчення сольобілізуючої здатності комплексів поліелектролітів природного походження з катіонними поверхнево-активними речовинами є метою даного дослідження.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Альгінова кислота та її солі відносяться до гетерополімерів, збудовані із залишків β -D-мануронової та α -L-гулууронової кислот, з'єднаних 1→4-глікозидними зв'язками. Це структурний компонент клітинних стінок червоних, коричневих, зелених водоростей. В даний час найбільшими виробниками альгінатів є

Сполучені Штати Америки, Великобританія, Норвегія, Канада, Японія, Франція та Китай. Структурна формула альгінату натрію (АН):



Для отримання комплексів використовували катіонні поверхнево-активні речовини (ПАР) – хлориди гексадецилпіридинію (ХГДП). Солі піридинію володіють антимікробною активністю, простота їх синтезу, наявність сировини, стійкість при зберіганні роблять хлорид алкілпіридинію перспективним для виробництва і застосування в різних галузях промисловості. В якості солюбілізаторів використовували алкани нормальної будови: декан, додекан, тетрадекан.

Для віскозиметричних досліджень використовували віскозиметр капілярний скляний типу ВПЖ-2, Діаметр капіляра становив 0,73 мм. Вимірювання проводили по три рази в кожному досліді при температурі 20°C. Вимірювали в'язкість розчинів АН, ПАР з концентрацією від $1,38 \cdot 10^{-4}$ до $10,40 \cdot 10^{-4}$ моль/л з додаванням 5 мл альгінату натрію вихідної концентрації $1,86 \cdot 10^{-4}$ осн-моль/л. Похибка вимірювання в'язкості 0,2 %. Поверхневий натяг досліджуваних розчинів вимірювали методом Вільгельмі. Для вивчення солюбілізації використовували фотоколориметричний метод (довжина хвилі 540 нм, товщина шару 5 см).

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для характеристики властивостей досліджуваних систем користувалися різними способами вираження в'язкості: відносна в'язкість, питома в'язкість, приведена в'язкість. Відносна в'язкість є мірою зміни в'язкості розчину η в порівнянні з в'язкістю чистого розчинника η_0 , або відповідним часом протікання:

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1)$$

Питома в'язкість розраховували за рівнянням:

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (2)$$

Для розрахунку приведеної в'язкості використовували рівняння:

$$\eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{пит}}}{C} \quad (3)$$

Середньов'язкісну молекулярну масу альгінату натрію визначали за рівнянням Марка-Куна-Хаувінка, з використанням характеристичної в'язкості:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (4)$$

Характеристичну в'язкість визначали методом екстраполяції концентраційної залежності приведеної в'язкості в 0,1 М розчині хлориду натрію. В рівнянні (4) K та α – емпіричні константи, K – коефіцієнт, пов'язаний з молекулярною будовою полімеру і температурою, що має постійне значення для певного полімеру в конкретному розчиннику, дорівнює $7,5 \cdot 10^{-5}$; α – константа, визначена експериментально в роботі [1]. Середньов'язкісна молекулярна маса альгінату натрію в розчині хлориду калію, розрахована за даними віскозиметрії, склала 640000 а.е.м.

Для опису взаємодії макромолекул альгінату натрію з розчинником, для оцінки форми макромолекули визначали K' за рівнянням Хагінса:

$$\frac{\eta_{num}}{C} = [\eta] + K'[\eta^2]C, \quad (5)$$

де C – концентрація; K' – віскозиметрична константа Хагінса, що характеризує форму макромолекул в розчині. Константу Хагінса визначали графічно, вона склала 0,6. Це відповідає формі пухкого клубка.

На підставі віскозиметричних досліджень було розраховано гідродинамічні параметри досліджуваних систем.

Середньоквадратичну відстань між кінцівками молекул розраховували за формулою:

$$\bar{h} = \left(\frac{[\eta] \cdot \bar{M}}{\Phi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (6)$$

де \bar{M} – середньов'язкісна молекулярна маса полімеру; $[\eta]$ – характеристична в'язкість; Φ – константа для ідеальних розчинників $2,86 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Для визначення середньоквадратичного радіусу використовували рівняння [5]:

$$\bar{R} = \left(\frac{\bar{h}^2}{6} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

Об'єм макромолекули в розчині розраховували за рівнянням:

$$\varphi_M = \frac{[\eta] \cdot \bar{M}}{N_A}, \quad (8)$$

Гідродинамічні параметри макромолекул альгінату натрію (табл. 1) у зрівнянні з більш жорсткими макромолекулами, наприклад, хітозану, відповідають конформації пухкого клубка. Стан АН визначається величиною рН середовища і температурою. Підвищення температури призводить до порушення структури ланцюга, її руйнування і подальшого зниження в'язкості незалежно від рН. При температурі 293К макромолекула знаходиться в більш упорядкованому стані, в лужному середовищі відбувається зміна її конформації, в результаті чого в'язкість закономірно підвищується. Пояснюється це тим, що в лужному середовищі макромолекула набуває надлишковий негативний заряд, відбувається відштовхування однойменних карбоксильних груп в ланках ланцюга, при цьому макромолекула набуває розгорнуту конфігурацію. В'язкість збільшується.

У кислому середовищі альгінат натрію має практично нульовий заряд в результаті протонування карбоксильних груп, молекула набуває конформацію пухкого клубка з найменшим значенням в'язкості. Це співвідноситься з літературними даними, згідно до яких, ізоелектричний стан макромолекули альгінату спостерігається в області рН 5,5–6,0 [2]. Описаний стан макромолекули в розчині підтверджується нашими розрахунками.

Взаємодія поверхнево-активних катіонів з карбоксильними групами АН призводить спочатку до утворення асоціатів, потім полімер-колоїдних комплексів. Асоціація в результаті електростатичної взаємодії активних груп посилюється гідрофобною взаємодією вуглеводневих фрагментів молекул ПАВ між собою і з альгінатною матрицею, в результаті чого асоціація переходить в утворення полімер-колоїдного комплексу [6].

Зниження відносної і приведеної в'язкості свідчить про згортання макромолекул поліелектролітів в результаті екранування їх зарядів іонами ПАВ. Різде зниження в'язкості спостерігається при невисоких значеннях співвідношення компонентів АН: ХГДП (n), значно менш, ніж стехіометричне. (після n = 0,06). Процес протікає повільно, протягом декількох діб відбувається падіння в'язкості розчинів до значень близьких до чистого розчинника, що говорить про досягнення глобулярної конформації макромолекулами.

Таблиця 1

Гідродинамічні параметри макромолекул

Table 1

Hydrodynamic parameters of macromolecules

Система	$K \cdot 10^{-4}$	α	$\bar{M} \cdot 10^{-6}$	\bar{h} , нм	\bar{R} , нм	$\varphi_m \cdot 10^{20}$, м ³
ХТЗ-Н ₂ О	3,50	0,76	12,00	37,00	15,00	16,00
АН-Н ₂ О	0,75	1,00	0,64	2,30	1,10	7,00
АН-ПАВ-Н ₂ О	0,75	1,00	0,64	0,90	0,80	0,48

Процес утворення полімер-колоїдного комплексу підтверджують дослідження поверхневої активності систем ГДПХ-АН. Альгінат натрію є менш поверхнево-активною речовиною, ніж ПАВ, знижує поверхневий натяг розчинів до 65 мН/м. Асоціати виявляють більш високу поверхневу активність, ніж їх складові компоненти. Знижують поверхневий натяг до 35 мН/м. Утворені асоціати за своєю природою більш гідрофобні, отже, мають кращу сорбційну активність. Поверхнева активність асоціатів збільшується також у значному часовому інтервалі від 1 до 5 діб. Очевидно, це пов'язано не тільки з процесом асоціації, а й зі зміною конформації макромолекул, що вступили у взаємодію з ПАВ (табл. 1). В системах АН-ХГДП реалізується оптимальне співвідношення між щільністю заряду та гнучкістю макромолекул. В зрівнянні з АН параметри макромолекул \bar{h} , \bar{R} , φ_m у системах АН-ХГДП зменшуються на порядок, що підтверджує зменшення розміру флокул за рахунок згортання макромолекул. Цей процес відбувається в результаті нейтралізації негативних зарядів активних груп макромолекули вдовж полімерного ланцюга за рахунок взаємодії з поверхнево-активними катіонами

ХГДП. Посилюється гідрофобною взаємодією вуглеводневих радикалів ПАР з утворенням гідрофобних областей за рахунок міцелоутворення (так зване, кооперативне зв'язування), що підтверджується солюбілізацією алканів.

Для досліджень солюбілізуючої здатності були обрані алкани нормальної будови – декан, додекан, тетрадекан, що мають низьку розчинність у воді.

Процес солюбілізації проводили шляхом рухомого насичення систем ПАР-ПЕ органічним нерозчинним у воді солюбілізатором протягом 24 годин з перервою при температурі від 293 до 318 К. Після закінчення процесу надлишок (несолюбілізовану частину алканів) відокремлювали за допомогою ділительної воронки. Солюбілізацію визначали за ступенем каламутності системи. Крапку перетину на залежностях оптичної густини від концентрації солюбілізатору позначали за солюбілізуючу здатність.

Процес солюбілізації розглядали аналогічно розподілу компонента-солюбілізатора між двома фазами – макроскопічною водною (розчин, що містить залишкову кількість індивідуальних макромолекул) і мікроскопічною органічною (міцелярна фаза полімер-колоїдного комплексу) [5].

Зміну вільної енергії процесу солюбілізації розраховували за рівнянням:

$$\Delta G_s^0 = -RT \ln K_p, \quad (9)$$

де K_p – константа розподілу солюбілізатора.

Тепловий ефект солюбілізації ΔH_s^0 розраховували графічно по тангенсу кута нахилу прямолінійної залежності $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Зміну ентропії в процесі солюбілізації розраховували за рівнянням:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (10)$$

За температурними залежностями солюбілізації були розраховані термодинамічні параметри процесу, що дозволило оцінити зміну вільної енергії зв'язування солюбілізатора і встановити механізм процесу.

Дослідження показали, що рН впливає на процес солюбілізації. Найбільш ефективно вона протікає в лужному середовищі. Факт цілком зрозумілий тим, що значення рН визначає конформацію макромолекули альгінату натрію і сумарний заряд вздовж ланцюга. Лужна область – найбільш сприятлива для асоціації АН та ХГДП, тому максимум солюбілізуючої здатності спостерігається в області рН 8–9. Також впливає на солюбілізацію склад розчину. Чим більше полімеру в системі, тим ефективніше протікає кооперативне зв'язування вдовж макроланцюгу з утворенням гідрофобних областей. Процес солюбілізації в досліджуваних системах можна пояснити проникненням алканів в неполярні області, які утворюються в результаті кооперативного зв'язування молекул ГДПХ з макромолекулами АН. Термодинамічні параметри процесу солюбілізації наведені в табл. 2.

У всьому досліджуваному інтервалі температур спостерігаються невеликі негативні величини зміни вільної енергії солюбілізації (13–22) кДж/моль, що

підтверджує гідрофобну взаємодію компонентів у вуглеводневому вмісті міцели. Це відповідає найбільш повному знищенню контактів вода-алкан. Зміна ентальпії сольобілізації алканів невелика (8–11) кДж/моль, має позитивне значення, тобто процес відбувається з поглинанням теплоти. Позитивне та досить велике значення зміни ентропії (до 100 Дж/моль) компенсує позитивну зміну ентальпії, тим самим забезпечує негативне значення зміни вільної енергії. Все це говорить про те, що процес сольобілізації є ентропійним, тобто його рушійна сила – позитивна зміна ентропії.

Таблиця 2

Термодинамічні параметри сольобілізації алканів в системі ГДПХ-АН

Table 2

Thermodynamic parameters of solubilization of alkanes in the system GDPC-AN

Температура, К	$-\Delta G_s^0$, кДж/моль	$-\Delta H_s^0$, кДж/моль	$-\Delta S_s^0$, кДж/моль К
Декаан			
298	15,34	11,48	0,090
308	16,24		0,091
318	22,03		0,104
Додекаан			
298	14,18	9,66	0,080
308	15,23		0,081
318	21,87		0,099
Тетрадекаан			
298	13,96	8,69	0,076
308	14,68		0,076
318	20,01		0,090

Зростання зміни ентропії пояснюється тим, що наявність алканів сприяє процесу структуроутворення води (утворення додаткових водневих зв'язків) [5,7]. В результаті цього навколо вуглеводнів утворюються оболонки, які руйнуються при розчиненні вуглеводнів в міцелі, що супроводжується поглинанням теплоти.

Аналіз термодинамічних параметрів процесу сольобілізації алканів в системі ГДПХ-АН показав, що процес протікає по фізичному механізму і супроводжується переходом системи в термодинамічно більш ймовірний стан, коли сольобілізат проникає у внутрішні гідрофобні ділянки, що виникають уздовж макромолекулярного ланцюга альгінату натрію.

Таким чином, утворення полімер-колоїдних комплексів призводить до згортання макромолекули та виникнення гідрофобних областей вздовж макроланцюгу, що підтверджує зменшення середньоквадратичної відстані між кінцівками, середньоквадратичного радіусу та об'єму макромолекул практично на порядок. Самоорганізація систем АН-ГДПХ є позитивним фактором в процесі сольобілізації алканів, що відбувається за рахунок гідрофобної взаємодії та має ентропійну природу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Хотимченко Ю. С., Ковалев В. В., Савченко О. В., Зиганшина О. А. Физико-химические свойства, физиологическая активность и применение альгинатов – полисахаридов бурых водорослей // Биология моря. – 2001. – Т. 27, № 3. – С. 151–162
2. Skjak-Braek G., Espevik T. Application of alginate gels in biotechnology and Biomedicine // Carbohydr. Eur. – 1996. – Vol. 14, N19. – P. 237–242.
3. Kshirsagar N. A. Drug delivery systems // Indian J. Pharmacol. – 2000. – Vol. 4, N32. – P. 54–61.
4. Pandey R., Khuller G. K. Chemotherapeutic potential of alginate-chitosan microspheres as anti-tubercular drug carriers // J. Antimicrob. Chemother. – 2004. – Vol. 53, N4. – P. 635–640. <https://doi.org/10.1093/jac/dkh139>
5. Измайлова В. М., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. – М.: Наука, 1974. – 268 с.
6. Тимчук А. Ф. Механізм утворення комплексів в системі поверхнево-активна речовина – поліелектроліт // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 3(101). – С. 49–54.
7. Абрамзон А. А., Боброва Л. Е., Зайченко Л. П., Шукин Е. Д. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. – Л.: Хімія, 1984. – 392 с.

Стаття надійшла до редакції 01.06.2021

А. Ф. Тимчук, А. О. Гросу, А. В. Бабенко

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; e-mail: Tymchuk@onu.edu.ua

ИЗУЧЕНИЕ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗОВАННЫХ АЛЬГИНАТОМ НАТРИЯ И ХЛОРИДОМ ГЕКСАДЕЦИЛПИРИДИНИЯ

Рассмотрено поведение систем, содержащих поверхностно-активные вещества и биополимеры на примере катионных поверхностно-активных веществ и альгината натрия. Экспериментально исследованы реологические и поверхностно-активные свойства систем. Установлено, что присутствие в растворе противоположно заряженных поверхностно-активных веществ существенно влияет на свойства альгината натрия, в связи с тем, что в растворе образуются ассоциаты или полимер-коллоидных комплексы. Их образование существенно влияет на солубилизирующую способность по отношению к аполярным жидкостям.

Ключевые слова: хлорид гексадецилпиридиния, альгинат натрия, ассоциат, полимер-коллоидный комплекс, солубилизация.

A. F. Tymchuk, A. O. Grossu, A. V. Babenko

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Dvoryanska street, 2, Odessa, Ukraine, 65082; e-mail: Tymchuk@onu.edu.ua

STUDY OF THE SOLUBILIZING CAPACITY OF POLYMER- COLLOID COMPLEXES FORMED WITH SODIUM ALGINATE AND CHLORIDE HEXADECYLPYRIDINIUM

It was examined the behavior of systems which contain surfactants and biopolymers is considered by the example of cationic surfactants and sodium alginate. The rheological and surface-active properties of the systems have been experimentally investigated. It was found that the presence of oppositely charged surfactants in the solution significantly affects the

properties of sodium alginate, due to the fact that associates or polymer-colloidal complexes are formed in the solution. Their formation significantly affects the solubilizing ability in relation to non-polar liquids.

Hydrodynamic parameters of macromolecules of sodium alginate in comparison with macromolecules of chitosan correspond to the conformation of the loose ball. The state of the SN is determined by the pH of the medium and temperature. The increase in temperature leads to a violation of the structure of the chain, its destruction and a subsequent decrease in viscosity. At a temperature of 293K, the macromolecule is in a more ordered state. In the alkaline environment there is a change in the conformation of the macromolecule. As a result of this change, the viscosity naturally increases. This is explained by the fact that in an alkaline environment, the macromolecule acquires an excess negative charge, there is a repulsion of the carboxyl groups of the same name in the chain links. The macromolecule acquires an expanded configuration. The viscosity increases. In acidic environment, sodium alginate has almost zero charge as a result of protonation of carboxyl groups. The molecule acquires the conformation of a loose ball with the lowest value of viscosity. The isoelectric state of the alginate macromolecule is observed in the pH range of 5.5 to 6.0. The described state of the macromolecule in solution is confirmed by our calculations.

The interaction of surface-active cations with carboxyl groups of SN leads first to the formation of associates, then to polymer-colloidal complexes. The association as a result of electrostatic interaction of active groups is enhanced by the hydrophobic interaction of hydrocarbon fragments of surfactant molecules with each other and with the alginate matrix. The association ends with the formation of a polymer-colloidal complex

Keywords: hexadecylpyridinium chloride, sodium alginate, associate, polymer-colloidal complex, solubilization.

REFERENCES

1. Hotimchenko Y. S., Koval'ov V.V., Savchenko O. V., Ziganshina O. A. *Fiziko – himichni vlastivosti, fiziologichna aktivnist' i zastosuvannya al'ginativ – polisaharidiv burih vodorostej*. *Biologiya morya*, 2001, vol. 27, no 3, pp. 151–162. (in Russian)
2. Skjak-Braek G., Espevik T. *Application of alginate gels in biotechnology and Biomedicine*. *Carbohydr. Eur.*, 1996, vol. 14, no 19, pp. 237–242.
3. Kshirsagar N. A. *Drug delivery systems*. *Indian J. Pharmacol.*, 2000, vol. 4, no 32, pp. 54–61.
4. Pandey R., Khuller G.K. *Chemotherapeutic potential of alginate – chitosan microspheres as anti – tubercular drug carriers*. *J. Antimicrob. Chemother.*, 2004, vol. 53, no 4, pp. 635–640. <https://doi.org/10.1093/jac/dkh139>
5. Izmajlova V.M., Rebinder P.A. *Strukturoobrazovanie v belkovyh sistemah*. Moscow, Nauka, 1974, 268 p. (in Russian)
6. Timchuk A.F. *Mekhanizm utvorenniya kompleksiv v sistemi poverhnevo-aktivna rehovina – polielektrolit*. *Voprosy himii i himicheskoy tekhnologii*, 2015, no 3(101), pp. 49–54. (in Russian)
7. Abramzon A.A., Bobrova L.E., Zajchenko L.P., Shchukin E.D. *Poverhnostnye yavleniya i poverhnostno-aktivnye veshchestva*. Leningrad, Himiya, 1984, 392 p. (in Russian)