

## Влияние степени прививки на свойства сополимеров на основе метилцеллюлозы и полиакриловой кислоты

<sup>1</sup>Нурпеисова Ж.А.\*, <sup>1</sup>Касымова Д.Т.,  
<sup>1</sup>Мангазбаева Р.А., <sup>1</sup>Шайхутдинов Е.М.,  
<sup>1</sup>Мун Г.А., <sup>2</sup>Хуторянский В.В.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан  
<sup>2</sup>Университет Рединг, г. Рединг, Великобритания  
\*E-mail: zhansaya.nurpeisova@kaznu.kz

В работе методом потенциометрического титрования изучена диссоциация привитых цепей полиакриловой кислоты (ПАК) в составе сополимера (СПЛ). Установлено, что увеличение содержания звеньев акриловой кислоты (АК) в сополимере ведет к понижению значений констант диссоциации, то есть к ослаблению кислотных свойств. Показано, что с удлинением привитых цепей в сополимере МЦ-г-ПАК, а также с усилением взаимодействий между основной и привитыми цепями, в сополимере образуются внутри- и межмолекулярные комплексы за счет системы водородных связей. Также, методом вискозиметрии изучено влияние температуры и pH среды на реологические свойства и фазовые переходы водных растворов привитых сополимеров на основе метилцеллюлозы (МЦ) и полиакриловой кислоты (МЦ-г-ПАК). Доказано, что количество привитых звеньев полиакриловой кислоты влияет на физико-химические характеристики привитого сополимера. Прививка АК на цепь полисахарида позволяет создать pH-зависимую систему, что выражается в возрастании вязкости раствора сополимера с повышением pH среды.

**Ключевые слова:** метилцеллюлоза; полиакриловая кислота; привитой сополимер; основная цепь; привитая цепь; внутримолекулярные взаимодействия.

## Метилцеллюлоза және полиакрил қышқылы негізіндегі сополимерлердің қасиеттеріне жалғану дәрежесінің әсері

<sup>1</sup>Нурпеисова Ж.А.\*, <sup>1</sup>Касымова Д.Т.,  
<sup>1</sup>Маңғазбаева Р.А., <sup>1</sup>Шайхутдинов Е.М.,  
<sup>1</sup>Мун Г.А., <sup>2</sup>Хуторянский В.В.

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ., Қазақстан  
<sup>2</sup>Рединг Университеті, Рединг қ., Ұлыбритания  
\*E-mail: zhansaya.nurpeisova@kaznu.kz

Жұмыста потенциометрлік титрлеу әдісімен сополимер құрамындағы полиакрил қышқылының жалғанған тізбектерінің диссоциациясы зерттелді. Сополимер құрамындағы акрил қышқылы (АК) буындарының артуы диссоциациялану константасы мәндерінің төмендеуіне, яғни қышқылдық қасиеттерінің әлсізденуіне алып келетіні анықталды. МЦ-г-ПАК сополимеріндегі жалғанған тізбектердің ұзаруымен, сонымен қатар негізгі және жалғанған тізбектер арасындағы әрекеттесудің күшеюімен сополимерде сутектік байланыстар арқылы ішкі және молекулааралық комплекстер түзілетіні көрсетілді. Сондай-ақ, вискозиметрлік әдіспен метилцеллюлоза және полиакрил қышқылының негізіндегі жалғанған сополимерлердің (МЦ-г-ПАК) сулы ерітінділерінің реологиялық қасиеттері мен фазалық ауысуына температура мен ортаның pH-ның әсері зерттелді. Жалғанған сополимердің физико-химиялық қасиетіне полиакрил қышқылының жалғанған буындарының саны әсер ететіндігі дәлелденді. Полисахарид тізбегіне АК жалғануы pH-қа тәуелді жүйе құруға мүмкіндік береді. Себебі, ортаның pH мәні артқан сайын сополимер ерітіндісінің тұтқырлығы да арта түседі.

**Түйін сөздер:** метилцеллюлоза; полиакрил қышқылы; жалғанған сополимер; негізгі тізбек; жалғанған тізбек; молекулаішілік өзара әрекеттесулер.

## Effect of the grafting degree on the properties of copolymers based on methylcellulose and polyacrylic acid

<sup>1</sup>Nurpeisova Zh.A.\*, <sup>1</sup>Kasymova D.T.,  
<sup>1</sup>Mangazbayeva R.A., <sup>1</sup>Shaikhutdinov E.M.,  
<sup>1</sup>Mun G.A., <sup>2</sup>Khutoryanskiy V.V.

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan  
<sup>2</sup>University of Reading, Reading, UK  
\*E-mail: zhansaya.nurpeisova@kaznu.kz

In this work, by potentiometric titration, the dissociation of the grafted chains of polyacrylic acid in copolymer composition was studied. An increase in the content of units of acrylic acid (AA) in the copolymer leads to a decrease in the values of dissociation constants, that is, the acidic properties are weakened. It was shown that the extension of the grafted copolymer chains in MC-g-PAA as well as the enhancement of the interaction between the basic and graft chains of the copolymer result in the formation of intra- and intermolecular complexes by a system of hydrogen bonds. Also, by viscometry, the effect of the temperature and pH on the rheological properties as well as phase transitions in aqueous solutions of graft copolymers based on polyacrylic acid and methyl cellulose (MC-g-PAA) have been investigated. It was demonstrated that the content of the grafted polyacrylic acid affects physicochemical characteristics of the grafted copolymer. Grafting of AA onto a polysaccharide chain allows creation of a pH-dependent system, resulting in an increase in the solution viscosity of the copolymer with increasing pH.

**Keywords:** methylcellulose; polyacrylic acid; graft copolymer; main-chain; grafted chain; intramolecular interactions.



УДК 541.64

<http://dx.doi.org/10.15328/cb587>

## Влияние степени прививки на свойства сополимеров на основе метилцеллюлозы и полиакриловой кислоты

<sup>1</sup>Нурпеисова Ж.А.\*, <sup>1</sup>Касымова Д.Т., <sup>1</sup>Мангазбаева Р.А., <sup>1</sup>Шайхутдинов Е.М.,  
<sup>1</sup>Мун Г.А., <sup>2</sup>Хуторянский В.В.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Университет Реддинг, г. Реддинг, Великобритания

\*E-mail: zhansaya.nurpeisova@kaznu.kz

### 1. Введение

В настоящее время применение материалов природного происхождения приобретает особую актуальность в связи с обострением экологических проблем, дефицитом и дороговизной синтетических материалов, истощением запасов минеральных веществ и углеводородного сырья. В связи с этим всё большее значение приобретает разработка новых химических материалов на основе возобновляемого природного сырья, а также установление их физико-химических характеристик для эффективного применения в различных областях промышленности, медицине и фармации. Одним из таких перспективных материалов являются системы на основе природных полисахаридов. Изучение физико-химических свойств привитых сополимеров на основе природных полисахаридов привлекает внимание исследователей благодаря характерному для них специфическому взаимодействию между основной и привитыми цепями макромолекул. Это свойство может быть успешно применено с целью получения новых уникальных композиционных материалов, которые проявляют чувствительность к варьированию температуры, кислотности, ионной силы и т.д., что делает их перспективным материалом для применения в качестве новых носителей лекарственных препаратов [1].

### 2. Эксперимент

Привитые сополимеры на основе метилцеллюлозы и полиакриловой кислоты различных

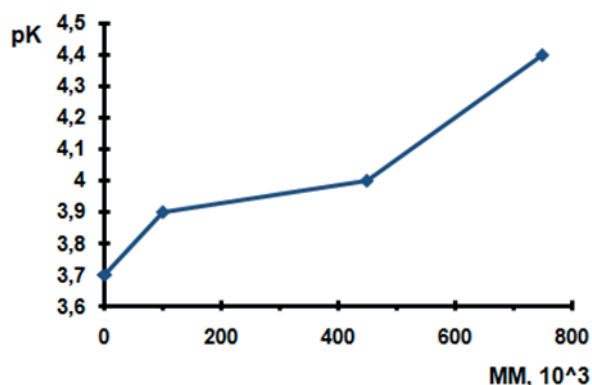
составов синтезировали методом окислительно-восстановительного иницирования в присутствии солей Се (IV). Процесс был проведен при 45°C, в кислой среде. Полученные сополимеры очищались от низкомолекулярных веществ методом равновесного диализа через полупроницаемую целлюлозную мембрану и высушивались с применением лиофильной сушки до постоянной массы [2].

Потенциометрическое титрование растворов ПАК проводили при постоянной температуре 20°C на рН-метре Metrohm 781 (Швейцария) с автоматическим перемешиванием с точностью  $\pm 0,001$  единиц рН. Были получены кривые потенциометрического титрования и зависимости рК от  $\alpha$  (степени диссоциации) для поликислоты. Титрование растворов ПАК концентрации 0,05 основа-моль/л проводили 0,1 М раствором NaOH в присутствии 0,1 М NaCl. Значения константы диссоциации (рК) для поликислоты и ее низкомолекулярного аналога вычисляли по уравнению:

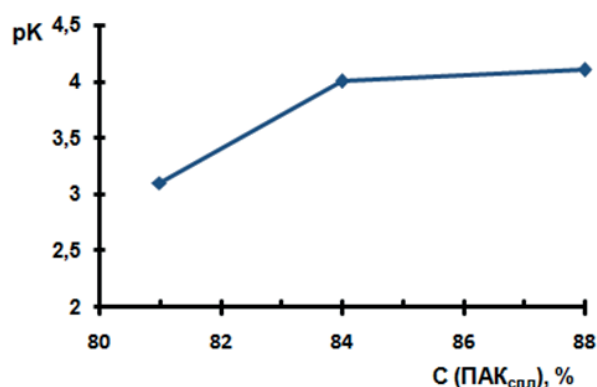
$$pK = pH - \lg \alpha / (\alpha - 1).$$

Для нахождения степени диссоциации ( $\alpha$ ) принимали, что в отсутствие щелочи степень диссоциации кислоты равна нулю, в точке эквивалентности  $\alpha = 1$  и между количеством добавленной щелочи и  $\alpha$  существует прямая зависимость. Экстраполяцией зависимости константы диссоциации (рК) от  $\alpha$  для поликислоты к  $\alpha = 0$  определяли рК<sub>0</sub> поликислоты.

Вискозиметрическим методом были определены показатели динамической вязкости, скорости сдвига



**Рисунок 1** – Зависимость константы диссоциации (рК) от молекулярной массы (ММ) ПАК



**Рисунок 2** – Зависимость константы диссоциации (рК) от содержания ПАК в составе МЦ-g-ПАК

растворов привитых сополимеров МЦ-g-ПАК и метилцеллюлозы на микровискозиметре с падающим шариком Lovis 2000M/ME (Anton Paar, Австрия) в температурном интервале от 5 до 60°C и рН среды, равной 3, 5, 7, 9. Концентрации растворов сополимеров МЦ-g-ПАК составляли 0,001; 0,2; 0,1; 0,3; 0,5%. В работе использовались капилляры диаметром 1,59; 1,8 и 2,1 м.

### 3. Результаты и обсуждение

Полиакриловая кислота (ПАК) является электролитом, обладающим способностью к значительным конформационным изменениям благодаря гибкости цепей и большой плотности заряда в ионизированном состоянии [3]. В связи с этим в работе определена способность привитых цепей к электролитической диссоциации. С этой целью на основании кривых потенциометрического титрования были определены константы диссоциации различных полимергомологов ПАК и привитых сополимеров МЦ-g-ПАК. Судя по данным, представленным на рисунке 1, закономерность изменения степени диссоциации ПАК от молекулярной массы незначительна, так, для образцов с  $ММ=2 \times 10^3$  этот показатель составил 3,7; для  $ММ=10^5$   $K=3,9$ ; а для  $ММ=4,5 \times 10^5$  и  $7,5 \times 10^5$   $K=4,0$  и 4,4, соответственно. С увеличением ММ наблюдается закономерное снижение силы поликислоты.

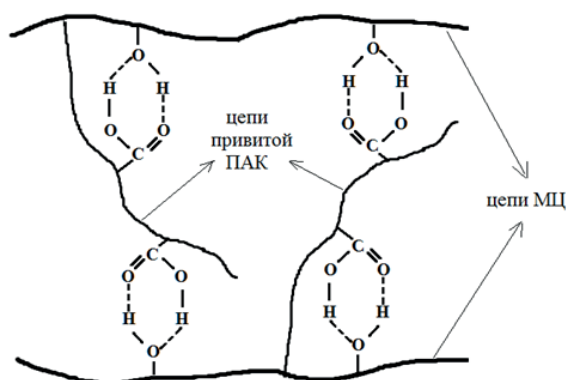
Привитые цепи полиакриловой кислоты в составе сополимера МЦ-g-ПАК сохраняют кислотные свойства, о чем свидетельствуют кривые потенциометрического титрования. Для образцов сополимеров различного состава этот показатель изменяется в определенной закономерности (рисунок 2).

Так, сополимер с массовым содержанием ПАК 81% имеет константу диссоциации 3,3. Сравнивая данное значение с константами диссоциации индивидуальной ПАК, можно сделать вывод о том, что привитые на полисахарид цепи короткие и их

молекулярная масса должна быть меньше 2000. С увеличением содержания ПАК в сополимере константа диссоциации повышается, например, для образцов сополимеров с массовым содержанием ПАК 84% и 88%, этот показатель достигает значения 4,1 и 4,0, соответственно. Таким образом, можно полагать, что повышение содержания ПАК в привитом сополимере связано с увеличением длины привитых цепей.

Об олигомерной природе привитых цепей ПАК свидетельствует также тот факт, что буферные растворы (ацетатный и фосфатный) неустойчивы при добавлении сополимеров МЦ-g-ПАК. Так, при приготовлении ацетатного буфера с рН=3, 4, 5, 6 и растворении в нем навески сополимера было обнаружено падение рН до значений 3,7; 4,3; 4; 5, соответственно, а для фосфатного буфера с рН=7 и 8 уменьшение рН происходило еще значительнее и составило 4 и 4,5, соответственно. Таким образом, регулирование рН среды сополимеров МЦ-g-ПАК возможно только в результате частичной нейтрализации, с применением более сильных щелочей и кислот. Кроме того, можно сделать вывод о том, что уменьшение константы диссоциации с ростом содержания звеньев ПАК в составе сополимера, связано не только с увеличением молекулярной массы, но также и с усилением взаимодействий между основной и привитыми цепями, в результате формирования внутри- и межмолекулярного комплексов за счет системы водородных связей, согласно рисунку 3.

Как показано в работах [4, 5], при варьировании рН среды возможно изменение в физико-химических характеристиках подобных систем. В работе было изучено влияние состава сополимера на вязкостные характеристики водных растворов. Для образцов с массовым содержанием ПАК 81, 84, 88% определена динамическая вязкость при изменении рН среды и температуры, а также изучены фазовые переходы в интервале температур от 5 до 65°C с различными концентрациями растворов сополимеров МЦ-g-ПАК.

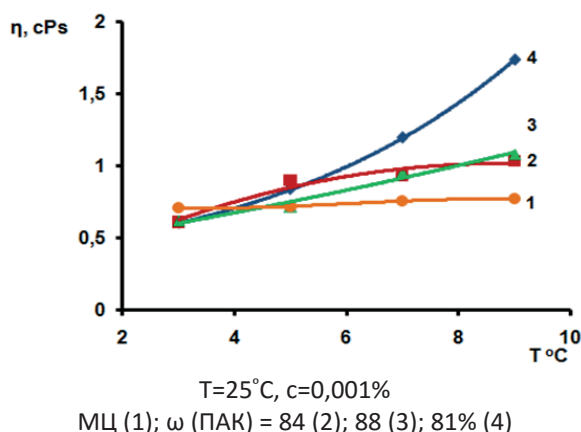


**Рисунок 3** – Схема взаимодействия между основной и привитой цепями в макромолекулах МЦ-g-ПАК

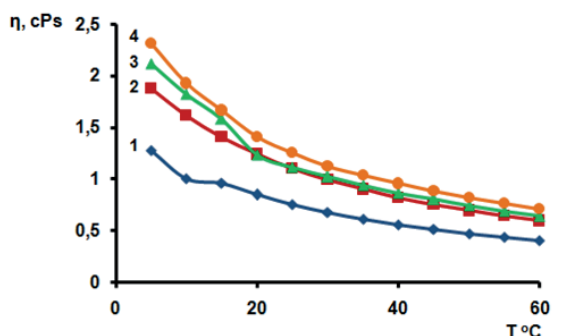
Установлено, что для водного раствора МЦ характерно сохранение значений динамической вязкости в широком диапазоне рН среды, что является закономерным для неионогенных полимеров. Прививка ПАК на цепь полисахарида позволяет создать рН-зависимую систему, что выражается в возрастании вязкости раствора сополимера с

повышением рН среды (рисунок 4). Наблюдаемое явление обусловлено диссоциацией кислотных групп в щелочной среде.

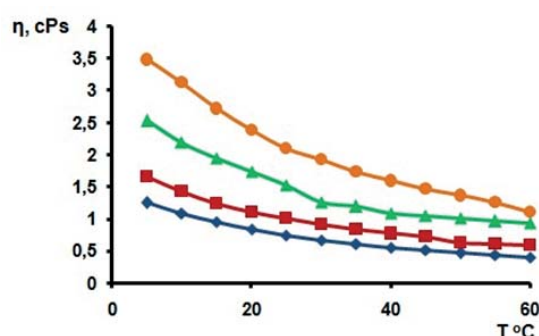
Стоит также отметить, что при высоких значениях температуры для систем характерно низкое значение вязкости в широком интервале температур и не наблюдается резких изменений вязкости, что



**Рисунок 4** – Зависимость динамической вязкости растворов МЦ и сополимеров МЦ-g-ПАК от рН среды

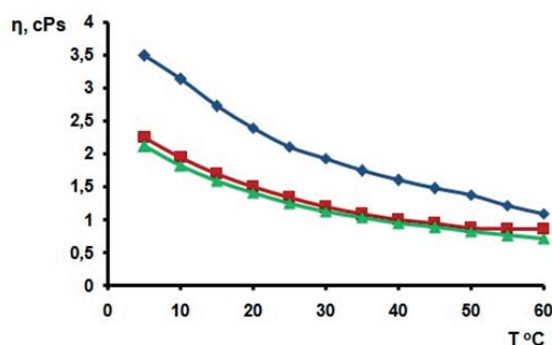


C (МЦ-g-ПАК) = 0,001%; рН = 3 (1); 5 (2); 7 (3); 9 (4)  
МЦ-g-ПАК с массовой долей звеньев ПАК ω=84% при различных рН среды



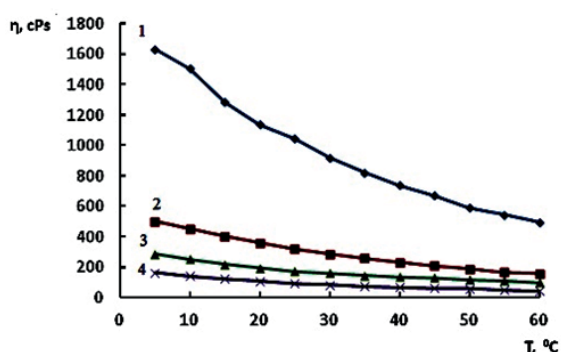
C (МЦ-g-ПАК) = 0,001%; рН = 3 (1); 5 (2); 7 (3); 9 (4)  
МЦ-g-ПАК с массовой долей звеньев ПАК ω=81% при различных рН среды

**Рисунок 5** – Влияние температуры на динамическую вязкость растворов сополимера

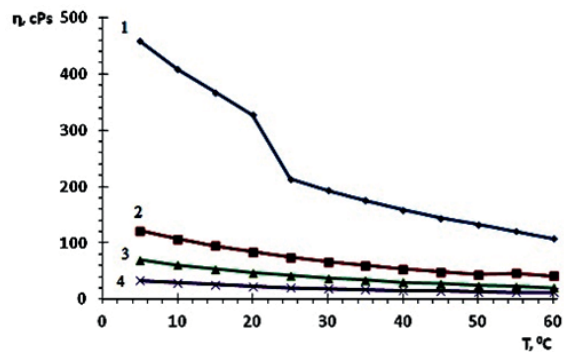


pH=9; C (МЦ-g-ПАК) = 0.001%; ω (ПАК) = 81 (1); 84 (2); 88% (3)

Рисунок 6 – Зависимость динамической вязкости растворов сополимера МЦ-g-ПАК от температуры



pH = 7; c = 0,5 (1); 0,3 (2); 0,2 (3); 0,1 % (4)  
МЦ-g-ПАК с массовой долей звеньев ПАК ω=81%



pH=7; c = 0,5 (1); 0,3 (2); 0,2 (3); 0,1 % (4)  
МЦ-g-ПАК с массовой долей звеньев ПАК ω=84%

Рисунок 7 – Зависимость динамической вязкости растворов сополимеров МЦ-g-ПАК от температуры

свидетельствует об устойчивости системы за счет усиления гидрофобных взаимодействий (рисунок 5).

Ранее было показано, что повышение концентраций МЦ и ПАК в водных растворах сопровождается усилением процесса межмакромолекулярного взаимодействия [6]. Аналогичные результаты были получены в данной работе и для образцов сополимеров МЦ-g-ПАК: повышение доли акриловых звеньев в сополимере ведет к повышению сродства между основной и привитой цепями. В области щелочных сред (pH=9) с увеличением содержания звеньев ПАК вязкость уменьшается (рисунок 6).

Однако следовало ожидать, что увеличение доли ионогенного компонента в составе сополимера будет сопровождаться формированием более развернутой конформации (полиэлектrolитный эффект набухания), и, как следствие, повышением вязкости системы. Известно, что более короткие цепи подвержены сильной диссоциации, что приводит к разрушению системы водородных связей. В кислой же среде для всех образцов характерно эффективное образование системы водородных связей и формирование компактной структуры. Поэтому в данных условиях решающую роль в определении

гидродинамических свойств играет молекулярная масса сополимера, которая выше для образца с большим содержанием ПАК.

Как известно, для индивидуальной ПАК характерно аномальное явление полиэлектролитного набухания [7]. Однако, для растворов сополимеров МЦ-g-ПАК данный эффект не наблюдался. Согласно данным, приведенным на рисунке 7, закономерное понижение концентрации растворов сополимера ведет к понижению вязкости, что характеризует его как неионогенный полимер, а значит, решающее влияние на реологические свойства все-таки имеет основная цепь МЦ. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о том, что звенья ПАК в составе сополимера находятся в комплексно-связанном с основной цепью неионном состоянии.

#### 4. Заключение

Таким образом, методом потенциометрического титрования были изучены кислотные свойства различных полимергомологов ПАК, а также сополимеров МЦ-g-ПАК разных составов. Установлено, что увеличение содержания звеньев

ПАК в сополимере ведет к понижению значений констант диссоциации, то есть к ослаблению кислотных свойств. Закономерности процессов внутри- и межмолекулярных взаимодействий основной и привитой цепей изучены методом вискозиметрии. Прививка ПАК на цепь полисахарида позволяет создать pH-зависимую систему, что выражается в возрастании вязкости раствора сополимера с повышением pH среды.

### Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка технологии получения новых мукоадгезивных лекарственных форм на основе гидрофильных полимеров и их смесей» при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

### Список литературы

- 1 Gulten G., Shokat S. Cellulose graft copolymers: synthesis, properties and applications. In: Polysaccharide based graft copolymers. Springer, 2013. – P.15-57.
- 2 Нурпеисова Ж.А., Мангазбаева Р.А., Шайхутдинов Е.М., Хуторянский В.В. Получение привитых сополимеров с участием ионов церия (IV) // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2013. – №2(70). – С.27-33.
- 3 Гаврилин М.В. Применение полимеров и сополимеров производных акриловой кислоты и этиленоксидаза в фармации // Химико-фармацевтический журнал. – 2001. – Т.35. – №1. – С.33.
- 4 Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Mangazbaeva R.A. Complexes formation of methylcellulose with polyacrylic acid // Polymer International. – 2000. – Vol.49. – P.867-870.
- 5 Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Interpolymer complexes of water – soluble nonionic polysaccharides with Polycarboxylic acids and their applications // Macromolecular Bioscience. – 2003. – Vol.3. – P.283-295.
- 6 Khutoryanskiy V.V., Cascone M.G., Lazzeri L., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Mangazbaeva R.A. Phase behaviour of methylcellulose – poly(acrylic acid) blends and preparation of related hydrophilic films // Polymer International. – 2003. – Vol.51. – P.1-7.
- 7 Мангазбаева Р.А., Омарова М.М., Хуторянский В.В. Комплексообразование гидроксипропил метилцеллюлозы с полиакриловой кислотой в водных растворах // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2001. – №2(22). – С.258-259.

### References

- 1 Gulten G, Shokat S (2013) Cellulose graft copolymers: synthesis, properties and applications. In: Polysaccharide based graft copolymers. Springer, Germany. P.15-57. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-36566-9\\_2](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-36566-9_2)
- 2 Nurpeissova ZhA, Mangazbaeva RA, Shaikhutdinov EM, Khutoryanskiy VV (2013) Chemical Bulletin of Kazakh National University 2:27-33. (In Russian). [http://dx.doi.org/10.15328/chemb\\_2013\\_227-33](http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2013_227-33)
- 3 Gavrilin MV (2001) Chemical Pharmaceutical Journal [Himicheskiy pharmaceuticheskiy zhurnal] 35:33. (In Russian)
- 4 Nurkeeva ZS, Mun GA, Khutoryanskiy VV, Mangazbaeva RA (2000) Polym Int 49:867-870. [http://dx.doi.org/10.1002/1097-0126\(200008\)48:8<867](http://dx.doi.org/10.1002/1097-0126(200008)48:8<867)
- 5 Nurkeeva ZS, Mun GA, Khutoryanskiy VV (2003) Macromol Biosci 3:283-295. <http://dx.doi.org/10.1002/mabi.2003900337>
- 6 Khutoryanskiy VV, Cascone MG, Lazzeri L, Nurkeeva ZS, Mun GA, Mangazbaeva RA (2003) Polym Int 52:62-67. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1004>
- 7 Mangazbaeva RA, Omarova MM, Khutoryanskiy VV (2001) Chemical Bulletin of Kazakh National University 2:258-259. (In Russian)