

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ЙОДУ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ ТА БІЛКОМ

О.Є. Вороніна¹, Н.В. Гузенко²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
²Інститут хімії поверхні Національної Академії наук України,
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164

Проведені дослідження впливу модифікування високодисперсного кремнезему полівінілпіролідоном (ПВП) на його адсорбційні властивості щодо йоду. Встановлено, що адсорбція молекул йоду на поверхні кремнезему в результаті її модифікування полівінілпіролідоном зростає у кілька разів. Оцінено роль структурних факторів в утворенні комплексів йоду з макромолекулами. На прикладі ПВП та бичачого сироваткового альбуміну (БСА) показано, що структура модифікуючого шару на поверхні кремнезему залежить від природи полімера та визначає механізм наступної адсорбції малих молекул.

The effect of modification by polyvinylpyrrolidone (PVP) on the interaction of fumed silica with iodine has been investigated by UV spectroscopy method. It has been found that modification with PVP increases sorption capacity with respect to iodine molecules. The role of structural factors on the formation of iodine complexes with macromolecules such as PVP and BSA has been estimated. It has been shown that structure of modifying layer on the silica surface depends on polymer nature and governs the mechanism of small molecules adsorption.

Вступ

Синтетичні високомолекулярні сполуки, які здатні до специфічних взаємодій, утворюють комплекси з різноманітними високо- та низькомолекулярними речовинами. Велику групу становлять продукти нековалентних взаємодій полімерів з низькомолекулярними сполуками – молекулярні комплекси полімерів. Вони часто мають усі ознаки індивідуальних речовин і характеризуються рядом унікальних властивостей, відмінних від властивостей компонентів, з яких вони складаються [1-4].

Комплекси водорозчинних полімерів з малими молекулами – це типові фармацевтичні системи, тому вони являють значний теоретичний і практичний інтерес. Так, дуже важливим для практики є фазовий розподіл при включенні полімера в композиції типу емульсій, а також зміни ефективності лікарських препаратів в результаті утворення комплексів з полімерами. В деяких випадках повільний розпад комплексу полімер-низькомолекулярна сполука може бути дуже корисним для зниження фізіологічного шоку і зменшення дози, що застосовується [5].

Серед водорозчинних полімерів особливе місце посідає полівінілпіролідон, який має унікальну зв'язуючу здатність стосовно різноманітних низькомолекулярних сполук. Наприклад, полівінілпіролідон зв'язує галогени з утворенням комплексів, які мають сильні дезінфікуючі властивості. Особливе значення набув комплекс ПВП з йодом. ПВП утворює з йодом у водному розчині червонувато-коричневий комплекс, що не має запаху. При дії крохмалю на цю сполуку синє забарвлення не з'являється, при додаванні

тіосульфату відбувається руйнування комплексу [6]. В комплексі з полівінілпіролідом йод втрачає токсичність і властивість обпикати тканини, але зберігає високу бактерицидну активність. Це дозволило розширити області застосування йоду як антисептичного засобу. Комплекс ПВП-йод використовується при лікуванні хвороб шкіри, застудних та інших захворювань [7].

Модифікування поверхні дисперсних оксидів водорозчинними полімерами дає змогу одержувати сорбенти медичного призначення з новими фізико-хімічними властивостями. Тому метою даної роботи було дослідження впливу модифікування кремнезему глобулярними (білки) і лінійними (ПВП) полімерами на його адсорбційні властивості щодо молекул йоду.

Експериментальна частина

Величину адсорбції йоду на поверхні високодисперсного кремнезему (аеросил А-300, $S_{\text{пит.}}=300 \text{ м}^2/\text{г}$) визначали як різницю його вихідної і рівноважної концентрацій в розчині після контакту з сорбентом за формулою:

$$A=(C_0-C_p)V/m,$$

де C_0 і C_p – відповідно початкова і рівноважна концентрації йоду у розчині, мг; V – об'єм розчину, мл; m – маса зразка сорбента, г.

Рівноважну концентрацію йоду у розчині визначали методом йодометричного титрування. УФ-спектри розчинів і суспензій записували на спектрофотометрі Spесord M40 (Німеччина).

Результати та їхнє обговорення

Із літературних джерел відомо, що на поверхні кремнезему йод сорбується дуже слабо [8]. У випадку аеросилу А-300 величина адсорбції йоду складає приблизно 0,10-0,12 ммоль/г (рис. 1, крива 1). Модифікування полівінілпіролідом призводить до підвищення сорбційної активності кремнезему щодо молекул йоду. При наявності ПВП на поверхні кремнезему у кількості 50 мг/г, адсорбція йоду збільшується майже до 0,3 ммоль/г (крива 2). У випадку вмісту ПВП 100 мг/г, йод сорбується на поверхні кремнезему в кількості більше 0,4 ммоль/г (крива 3).

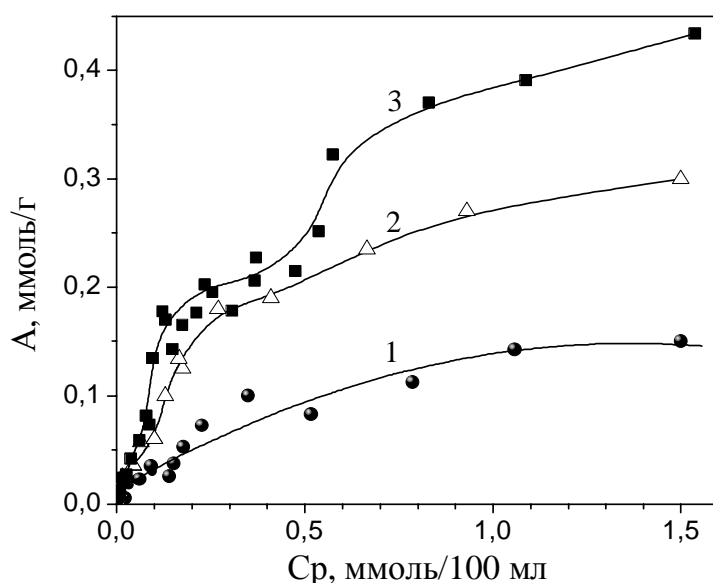


Рис. 1. Адсорбція йоду на поверхні вихідного (1) і модифікованих полімером аеросилів: 50 (2) і 100 мг/г ПВП (3).

Йод є досить легкою речовиною і його розчини з часом знебарвлюються. Очевидно, що утворення сполук з сорбентом повинно призвести до зменшення леткості йоду і стабілізації його водних розчинів. Дійсно, було встановлено, що десорбція йоду з водного розчину за 5 годин при стоянні на відкритому повітрі у 2-2,5 рази перевищувала десорбцію з суспензії кремнезему, модифікованого полівінілпіролідом, тобто утворення поверхневих сорбційних комплексів сповільнює процес десорбції.

Із літературних даних відомо, що комплекси йод-ПВП – це полімерні сполуки включення – клатрати. В комплексі з ПВП на 1 моль полімера припадає 0,033 моль молекулярного йоду, що становить приблизно 7-8% мас. S-подібний характер ізотерми комплексоутворення вказує на те, що молекули йоду, які приєднуються першими, ініціюють взаємодію з наступними молекулами внаслідок поляризаційних ефектів. Припускається, що зв'язок у комплексі здійснюється за рахунок сил ван-дер-ваальсівського типу. Така структура може існувати в розчині або в твердому стані [1-4].

Адсорбція на поверхні кремнезему призводить до значних змін конфігурації макромолекул полівінілпіролідону [9]. Логічно припустити, що такі зміни можуть вплинути на характер взаємодії йоду з ПВП.

В літературі зазначається, що в УФ-спектрі розчину йоду присутні дві смуги поглинання з максимумами в області 290-295 нм та 350-370 нм; утворення комплексів з ПВП викликає зсув цих смуг поглинання [2, 4]. Таким чином, метод УФ-спектроскопії дозволяє ідентифікувати комплекси йоду з полімером, причому як у розчині, так і на поверхні кремнезему.

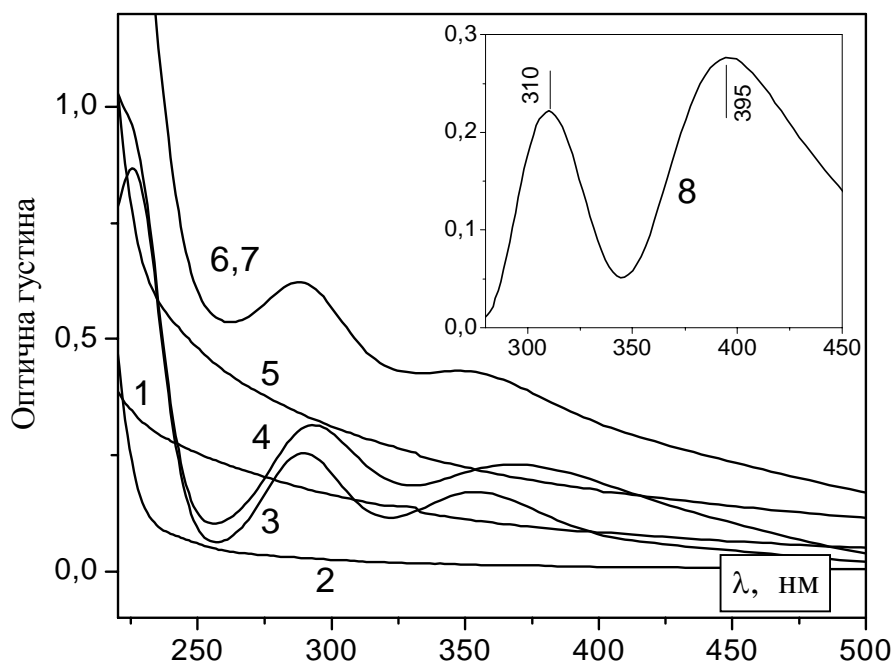


Рис. 2. УФ-спектри: 1 – 1% суспензії А-300, 2 – 0,1% розчину ПВП, 3 – 0,01% розчину I_2 , 4 – розчину ПВП (0,1%) і I_2 (0,01%), 5 – суспензії А-300 після адсорбції ПВП, 6 – суспензії А-300, модифікованого ПВП, після адсорбції I_2 , 7 – суспензії А-300 після адсорбції комплексу ПВП- I_2 , 8 – комплексу ПВП- I_2 .

На рис. 2 наведені УФ-спектри аеросилу, ПВП та йоду в різноманітних комбінаціях. З рисунка видно, що кремнезем та ПВП не мають власних смуг поглинання. Молекулярний йод має смуги поглинання з максимумами 290 та 357 нм. Утворення комплексів йод-ПВП у розчині зсуває ці смуги поглинання відповідно до 300 та 370 нм. Йод і йод-ПВП у водному розчині утворюють рівноважну систему, в якій в залежності від умов утворюються різноманітні сполучення її компонентів (йод-ПВП, I , IO^- , I_3^- , $nH_2O \cdot [I^+ \cdots I^-]$), що значною мірою позначається на спектрах поглинання розчину [4]. Шляхом віднімання від спектру рівноважної системи (крива 5) спектру чистого йоду (крива 4) були виділені смуги поглинання, які характеризують саме комплекс йод-ПВП (крива 8). Таким чином, було встановлено, що комплекс йод-ПВП має смуги поглинання з максимумами 308 та 392 нм.

З рис. 2 видно, що УФ-спектр поверхневого сорбційного комплексу йод-ПВП-кремнезем, на відміну від комплексу йод-ПВП у розчині, тотожний сумі окремих спектрів йоду, ПВП і аеросилу (крива 6). Це означає, що характер взаємодії між йодом та полімером у розчині та на поверхні кремнезема є різним. Очевидно, це пов'язано з тим, що в розчині макромолекули ПВП знаходяться у вигляді пухкого статистичного клубка [10], а на поверхні кремнезему – досить плаского зигзагоподібного ланцюга [9]. Необхідно також зазначити, що структура поверхневих комплексів йод-ПВП-кремнезем, яка була визначена методом УФ-спектроскопії, не залежить від послідовності їх утворення. Було встановлено, що УФ-спектри поверхневих комплексів, одержаних послідовною адсорбцією на кремнеземі полімера та йоду, ідентичні спектрам поверхневих сполук, що утворюються при адсорбції на кремнеземі вже готового комплексу йод-ПВП. Це означає, що взаємодія ПВП з кремнеземом сильніша, ніж з йодом. Тому при адсорбції на поверхні комплекс йод-ПВП зазнає значних структурних перетворень.

Аби оцінити роль структурних факторів в утворенні комплексів йоду з макромолекулами, сорбованими на поверхні, було досліджено також систему кремнезем-білок-йод. Використовували бичачий сироватковий альбумін з молекулярною масою 68000. Цей білок сорбується на поверхні кремнезему практично без зміни своєї конформації [11].

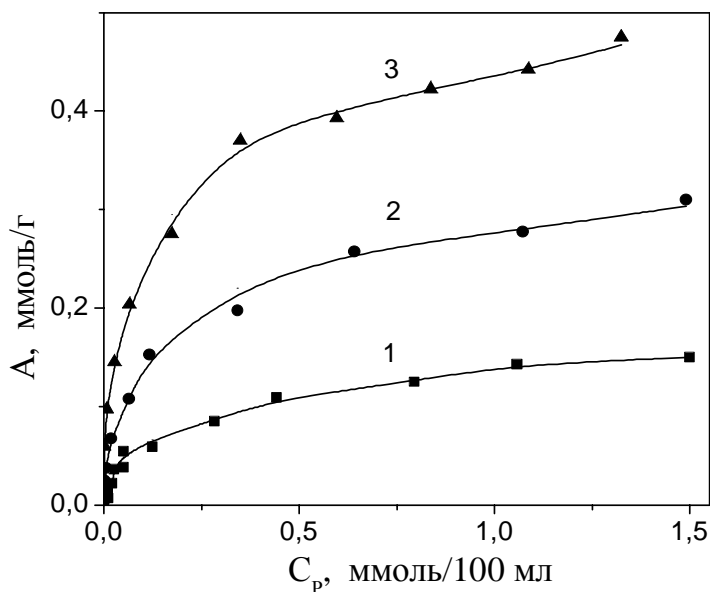


Рис. 3. Ізотерми адсорбції йоду на поверхні вихідного (1) і модифікованих альбуміном аеросилів: 100 (2) і 250 мг/г БСА (3).

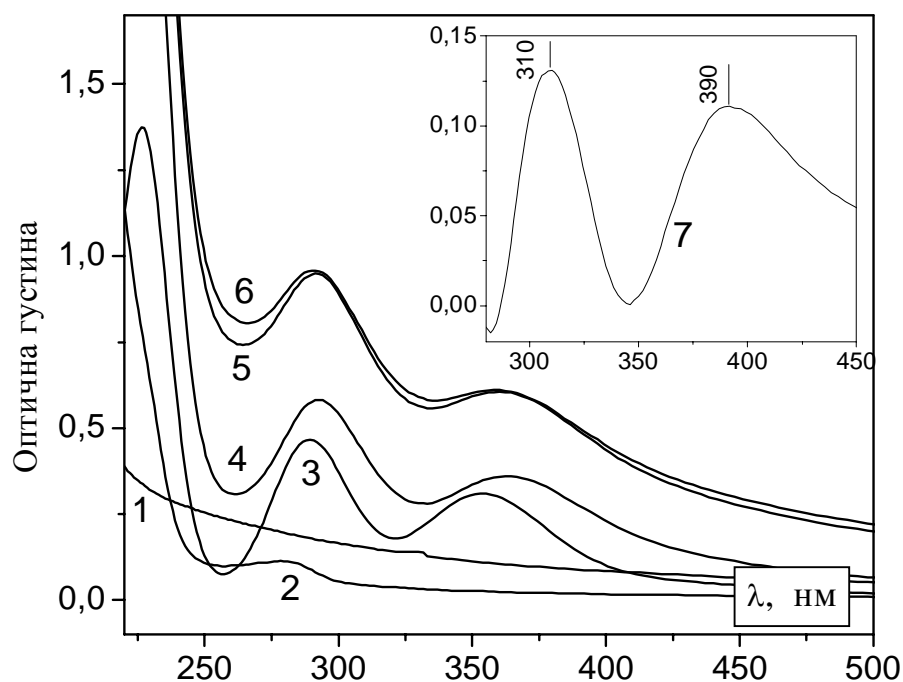


Рис. 4. УФ-спектри: 1 – 1% суспензії А-300, 2 – 0,1% розчину БСА, 3 – 0,01% розчину I_2 , 4 – розчину БСА (0,1%) і I_2 (0,01%), 5 – суспензії А-300, модифікованого БСА, після адсорбції I_2 , 6 – суспензії А-300 після адсорбції комплексу БСА- I_2 , 7 - комплексу БСА- I_2 .

На рис. 3 наведені ізотерми адсорбції йоду на поверхні аеросилу А-300, модифікованого альбуміном в кількості 100 та 250 мг/г. Як і у випадку з ПВП, зі зростанням вмісту на поверхні білку адсорбція йоду збільшується. Взаємодія йоду з альбуміном, як і з ПВП, зсуває максимуми його смуг поглинання в УФ-спектрі з 290 та 357 нм до відповідно 300 та 370 нм (рис. 4, криві 3, 4). Комплекси йод-БСА також характеризуються смугами 308 та 392 нм (крива 7). В той же час спостерігається істотна відмінність від системи йод-ПВП. Було встановлено, що комплекси йод-БСА, що утворюються на поверхні кремнезему, ідентичні комплексам, які знаходяться у розчині (рис. 4, криві 4-6). Це підтверджує висновок про те, що молекула альбуміну сорбується на поверхні кремнезему без будь-яких помітних змін своєї конфігурації. Слід також зазначити, що шляхи формування такого поверхневого комплексу не впливають на його структуру (криві 5, 6).

Висновки

Природа взаємодії йоду з високомолекулярними сполуками у розчині і на поверхні кремнезему може як відрізнитися, так і залишатися незмінною. Це визначається здатністю макромолекул полімера зберігати чи, навпаки, змінювати свою конфігурацію при адсорбції на поверхні кремнезему. Однак, в усіх випадках модифікування кремнезему дослідженими полімерами впливає на його адсорбційні властивості щодо йоду.

Література

1. Бектуров Е.А., Бакаюва З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. - Алма-Ата: Наука, 1981. - 248 с.
2. Бектуров Е.А., Легкунец Р.Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. - Алма-Ата: Наука, 1983. - 208 с.
3. Бектуров Е.А., Бимендинова Л.А. Интерполимерные комплексы. - Алма-Ата: Наука, 1977. - 264 с.
4. Бектуров Е.А., Хамзамулина Р.Э., Бакаюва З.Х., Легкунец Р.Е., Бимендинова Л.А. Молекулярные комплексы полимеров. - Алма-Ата: Наука, 1988. - 176 с.
5. Полимеры в фармации// Под ред. А.И.Тенцовой, М.Т.Алюшина. - М.: Медицина, 1985. - 256 с.
6. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. - М.: Наука, 1970. - 146 с.
7. Тринус Ф.П. Фармакотерапевтический справочник. - К.: Здоровье, 1988. - 640 с.
8. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение// Под ред. Б.Н. Ласкорина. - М: Атомиздат, 1977. - 304 с.
9. Гузенко Н.В., Пахлов Е.М., Липковская Н.А., Воронин Е.Ф. Адсорбционное модифицирование высокодисперсного кремнезема поливинилпирролидоном// Журн. прикл. химии. - 2001. - Т.74, №12. - С.1957-1961.
10. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М.: Химия, 1968. - 544 с.
11. Voronin E.F., Guzenko N.V., Pakhlov E.M., Mironyuk I.F., Malysheva M.L., and Vlasova N.N. IR-spectral study of adsorption of macromolecules onto pyrogenic silicas with different surface textures// Abstracts of the VI Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application». - Odessa, 2001. - P.276.