

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

КНИМЧЕСКИЕ ВОЛОКНА
POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

УДК 544.723.21 + 773.432

ПОЛИАМФОЛИТНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

В.А. Липин, Т.А. Суставова, Ю.А. Петрова

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики

Исследованы полиамфолитные гидрогели, полученные на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов (этилендиамина и 1,3-диаминопропана) с различным соотношением исходных компонентов. Установлено, что полиамфолиты, полученные из сильного основания и слабой кислоты, теряют свою чувствительность к рН и ионному составу водных растворов. Степень набухания полученных полиамфолитных гидрогелей увеличивается в интервале 40-60°C, дальнейшее повышение температуры приводит к началу термодеструкции полимеров.

Полиамфолитные гидрогели представляют собой трехмерную химически или физически сшитую полимерную сетку, содержащую противоположно заряженные группы [1, 2]. Их получают из слабого основания/слабой кислоты, сильного основания/сильной кислоты или сильного основания/слабой кислоты и наоборот [3-5]. Полиамфолитные гидрогели используются в биомедицине в качестве эффективных сорбентов для удаления красителей и тяжелых металлов из сточных вод, например, целлюлозно-бумажных предприятий, а также в составе полимерных композиционных материалов. Обладая высокой термоустойчивостью и механической прочностью в высококонцентрированном солевом растворе, они также могут использоваться в нефтедобыче и в составе растворов для бурения [6].

Особенностью полиамфолитов является наличие изоэлектрической точки, в которой при определенном значении рН происходит компенсация положительных и отрицательных зарядов, что приводит к сжатию полимерной сетки [7-11].

Обычно полиамфолитные гидрогели получают путем сополимеризации анионного мономера (например, метакриловой кислоты) и катионного мономера (четвертичного аммониевого основания) с использованием иницилирующей системы и сшивающего агента [12]. Такой процесс требует высокой чистоты исходных реагентов, большой продолжительности синтеза и дополнительной очистки продуктов реакции от непрореагировавших веществ.

Целью работы явилось получение полиамфолитных гидрогелей на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов с различным соотношением исходных веществ

и исследование влияния рН, ионного состава и температуры водных растворов на степень набухания.

Полиамфолитные гидрогели получали взаимодействием частично гидролизованного полиакриламида (ПАА), этилендиамина (ЭДА) и 1,3-диаминопропана (ПДА) при соотношениях исходных компонентов 1:0.1; 1:0.25 и 1:0.5. Степень замещения частично гидролизованного полиакриламида составила 60%. Обладая высокой химической активностью, аминогруппы алифатического диамина образуют сильные межцепные связи, служащие постоянными химическими сшивками.

Для подтверждения структуры полученных полиамфолитных гидрогелей проводили его качественный анализ методом ИК-спектроскопии

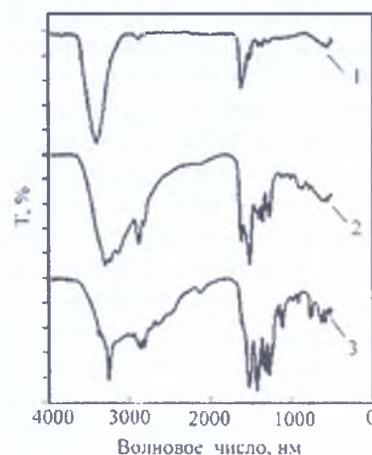


Рис. 1. ИК-спектры полученных полиамфолитных гидрогелей:

1 – частично гидролизованный полиакриламид; 2 – 1,3-диаминопропан, 3 – этилендиамин.

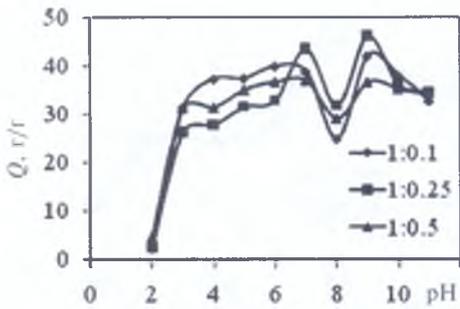


Рис. 2. Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей на основе 1,3-диаминопропана с разным соотношением исходных компонентов от pH водного раствора.

на ИК-спектрометре IR Tracer 100 на приставке НПВО с кристаллом ZnSe.

На полученном ИК-спектре (рис.1) гидролизованного ПАА (1) видны колебания $-\text{COOH}$ групп ($1680 - 1650 \text{ см}^{-1}$), колебания первичной амидной группы $-\text{CO}-\text{NH}_2$ ($3480 - 3540 \text{ см}^{-1}$), а на ИК-спектрах ПДА и ЭДА (2, 3) видны симметричные колебания $-\text{NH}_2$ групп ($3370 - 3330 \text{ см}^{-1}$), колебания $-\text{CONHR}$ групп ($1450 - 1600 \text{ см}^{-1}$), из которых видно, что произошло замещение карбоксильных групп, и колебания остаточной $-\text{COOH}$ группы частично гидролизованного ПАА ($1640.49 - 2000 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, ИК-спектроскопия подтверждает наличие кислотных и основных функциональных групп в структурах полученных полиамфолитных гидрогелей.

В результате изучения влияния pH среды на поведение синтезированных полимеров (рис. 2, 3) было установлено, что полиамфолитные гидрогели на основе ЭДА вне зависимости от соотношения исходных компонентов при $\text{pH}=8$ обладают изоэлектрической точкой (ИЭТ), в которой полимерная сетка

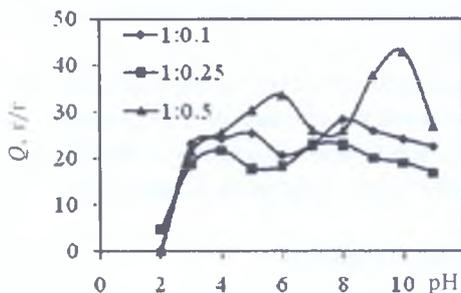


Рис. 3. Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей на основе этилендиамина с разным соотношением исходных компонентов от pH водного раствора.

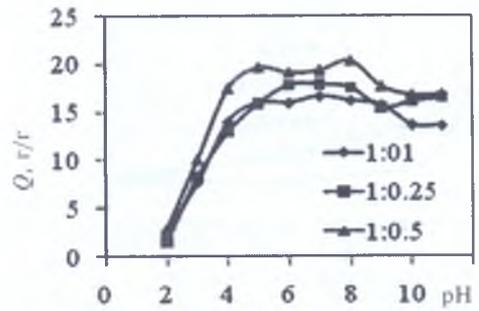


Рис. 4. Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей на основе 1,3-диаминопропана с разным соотношением исходных компонентов от pH 0.01 н. водного раствора NaCl.

начинает сжиматься. Однако у гидрогелей на основе ПДА ИЭТ проявляется только у полимера с соотношением 1:0,5. При $\text{pH} = 2$ полимерная сетка полиамфолитных гидрогелей на основе ЭДА и ПДА стремится к состоянию коллапса за счет того, что полное протонирование групп NH_3^+ не дает проникать растворителю внутрь гидрогелей.

Поведение полиамфолитного гидрогеля на основе ЭДА в присутствии сильного электролита незначительно отличается от поведения в бессолевом растворе (рис. 4, 5). Однако гидрогели на основе ПДА проявляют полиэлектролитный характер, что связано с несбалансированностью противоположных зарядов полимерной сетки. Несмотря на снижение степени набухания полиамфолитных гидрогелей в водно-солевых растворах, они слабо зависят от pH ионной силы в водных растворах, что позволяет использовать их в различных обла-

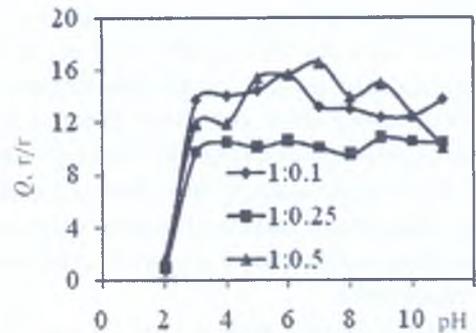


Рис. 5. Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей на основе этилендиамина с разным соотношением исходных компонентов от pH 0.01 н. водного раствора NaCl.

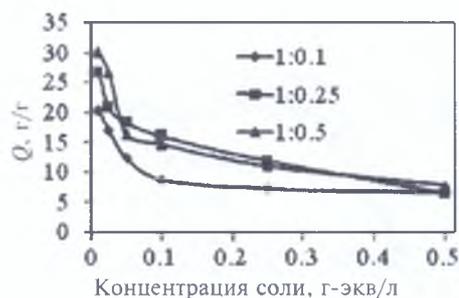


Рис. 6. Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей на основе 1,3-диаминопропана с разным соотношением исходных компонентов от концентрации NaCl.



Рис. 7. Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей на основе этилендиамина с разным соотношением исходных компонентов от концентрации NaCl.

стях промышленности. При $pH=2$ также проявляется гидрофобный эффект полиамфолитных гидрогелей.

Повышение содержания функциональных групп алифатических диаминов не приводит к существенным различиям в поведении полиамфолитных гидрогелей.

Несбалансированные полиамфолитные гидрогели на основе слабой кислоты и сильного основания обладают высокой устойчивостью к действию солей. При соотношении 1:0.1 и 1:0.25 (рис. 6, 7) происходит резкое снижение степени набухания из-за снижения осмотического давления внутри полимерной сетки. Но выше концентрации 0.1 н. происходит стабилизация системы, некое равновесие между ионами хлорида натрия и функциональными группами полиамфолитных гидрогелей.

Наибольшей степени набухания гидрогели достигают при 60 °С, а в интервале 70-100 °С степень набухания резко уменьшается (рис. 8). Такая заметная зависимость объема полимеров может быть вызвана несколькими причинами.

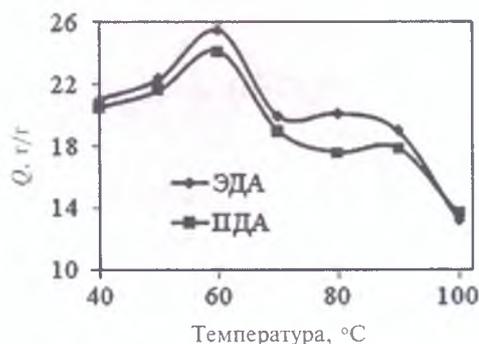


Рис. 8. Зависимость степени набухания полиамфолитных гидрогелей на основе этилендиамина и 1,3-диаминопропана от температуры.

Полимерные сетки в отсутствие растворителя находятся в сжатом состоянии, так как в этом случае имеет место наиболее «упорядоченная» конформация структуры. Проникновение растворителя внутрь полимерной сетки гидрогелей обуславливает их расширение, что соответствует росту неупорядоченных фрагментов. Однако при температуре выше 60 °С начинается процесс деструкции полимерной сетки, что приводит к снижению степени набухания, и структура полиамфолитных гидрогелей становится более жесткой.

– Получены полиамфолитные гидрогели на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов.

– Показано, что полученные полиамфолитные гидрогели обладают устойчивостью к pH и ионному составу раствора вне зависимости от соотношения исходных веществ.

– Показано, что несбалансированность полиамфолитных гидрогелей за счет различного содержания положительно и отрицательно заряженных функциональных групп приводит к появлению устойчивости к действию солей.

– Установлено, что степень набухания полиамфолитных гидрогелей увеличивается в интервале температур 40-60 °С, дальнейшее повышение температуры приводит к началу термодеструкции полимеров.

Библиографический список

1. Everaers R., Johner A., Joanny J. // *Macromolecules*. 1997. № 30. — P. 8478-8498.
2. Ladika M., Kalantar T. e. a. // *J. Appl. Polymer. Sci.*

2013. № 131. – P. 1-13.
3. *Billing M., Elter J.K, Schacher F.H.* //Polymer. 2016. № 104. – P. 40-48.
4. *Kudaibergenov S.E.* //Advances in Polymer Sci. 1999. № 144. – P.115-197.
5. *Gunasekaran S.* Whey Processing, Functionality and Health Benefits. – Iowa: Copyright John Wiley Sons., 2008. – P. 227-284.
6. *Toleutay G., Dauletbekova M.* //Macromolecular Symposia. 2019. № 385. – P. 1-7.
7. *Alfrey T.Jr, Fuoss R.M. e. a.* //JACS. 1952. № 74. – P. 438-441.
8. *Ezell R.G., Charles L., Cormick Mc.* //J. Appl. Polym. Sci. 2006. № 104. – P. 2812-2821.
9. *Hubbe M., Rojas O.J. e. a.* //Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects. 2007. № 30. – P. 23-32.
10. *Sezaki T., Hubbe M.A. e. a.* //Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects. 2006. № 281. – P. 74-81.
11. *Tsitsilianis C., Stavrouli N. e. a.* //Polymer. 2008. № 49. – P. 2985-3186.
12. *Morisada Sh., Suzuki H. e. a.* //J. Appl. Polym. Sci. 2010. № 119. – P. 2968–2973.