

ISSN 0023-1118

# ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

**KHIMICHESKIE VOLOKNA**  
POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

[www.khimvol.su](http://www.khimvol.su)

  
2021

УДК 661.185.3 + 541.6 + 504.06

## НОВЫЕ ПОЛИАМФОЛИТЫ И ИХ СПОСОБНОСТЬ К КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ С АМФОТЕРНЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

В.А. Липин, Т.А. Суставова, Т.Е. Горкина

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

*Получены полиамфолиты на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов без использования иницилирующей системы. Установлено, что полиамфолиты обладают высокой устойчивостью к рН и ионному составу среды. Отличительной чертой полиамфолитов на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов является выделение твердой фазы в водном растворе при рН=4.1. Полученные полиамфолиты способны образовывать поликомплексы с кокамидопропилбетаином двух типов. Их можно использовать в качестве материалов для удаления поверхностно-активных веществ из сточных вод.*

Полиамфолиты, содержащие имеющие в своей структуре кислотные и основные функциональные группы, проявляют свойства линейных полиэлектролитов; кроме того, они обладают специфическими свойствами, что обусловлено присутствием в макромолекуле групп различной природы. Благодаря наличию в их структуре одновременно положительно и отрицательно заряженных групп полиамфолиты могут вести себя в зависимости от рН среды и как поликислоты, и как полиоснования [1, 2]. Полимеры амфотерного типа могут применяться в качестве флокулянтов на водоочистных сооружениях предприятий, например, целлюлозно-бумажной промышленности, в биомедицине, в составе полимерных композиционных материалов в качестве связующего и др. [3-5].

Полиамфолиты способны образовывать поликомплексы с металлами переходной валентности и поверхностно-активными веществами (ПАВ), эффективно удаляя их из водных растворов. Полиамфолит-металлические комплексы используются в качестве катализатора в различных процессах, а комплексные системы полиамфолит – ПАВ широко применяются в косметической, фармацевтической, пищевой и лакокрасочной отраслях промышленности [6-8]. Однако разработанные ранее способы получения полиамфолитов довольно сложные и дорогие, требуют многостадийного синтеза исходных мономеров и использования инициатора для получения конечного продукта [9].

Целью работы было получение полиамфолитов на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов по более простой технологии без использования иницилирующей системы, исследо-

вание влияния рН и ионного состава на конформацию макромолекул полимеров и способности к образованию комплексов с амфотерным ПАВ.

Были синтезированы полимеры амфотерного типа на основе полиакриловой кислоты (ПАК) и алифатических диаминов [(этилендиамин (ЭДА), 1,3-диаминопропан (ПДА)] [10]. Высокая химическая активность функциональных групп алифатических диаминов позволяет проводить синтез без использования инициатора.

Качественный анализ полученных образцов полиамфолитов проводили на ИК-спектрометре IRTracer 100 на приставке НПВО с кристаллом ZnSe (рис.1). Вязкость растворов полиамфолитов определяли с помощью вискозиметра Уббе-лоде ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0.53 мм.

В работе сравнивали ИК-спектры исходной полиакриловой кислоты и полученных полиамфолитов для подтверждения успешного проведения реакции полимер-аналогичного превращения.

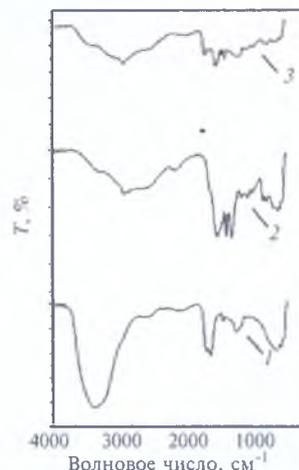


Рис. 1. ИК-спектры ПАК (1), ЭДА (2) и ПДА (3).

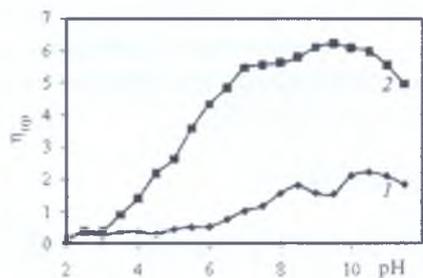


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости ( $\eta_{пр}$ ) водного раствора полиамфолита ЭДА в водном (1) и водно-солевом (2) растворе (0.1 н. NaCl).

На ИК-спектре (рис.1) полиакриловой кислоты (1) присутствуют колебания группы  $-\text{COOH}$  ( $3375.86 \text{ см}^{-1}$ ). На ИК-спектрах полиамфолитов (2, 3) наблюдаются колебания оставшейся группы  $-\text{COOH}$  ( $3000-3100 \text{ см}^{-1}$ ), симметричные колебания группы  $-\text{NH}_2$  ( $2920.66 \text{ см}^{-1}$ ) и полоса поглощения вторичного амида  $-\text{NH}$  (амид II) при  $1529.99 \text{ см}^{-1}$  [12]. Таким образом, ИК-спектр подтверждает амфотерную структуру полученных полимеров.

Используя данные о вязкости, можно судить о конформационном состоянии макромолекулы полимера. Полиамфолит ЭДА проявляет «антиполиэлектrolитный» характер (рис. 2). В присутствии сильного электролита макромолекула разворачивается сильнее, чем в бессолевом растворе, что связано с экранированием одноименно заряженных ионов.

Снижение вязкости водного раствора полиамфолита на основе ПДА в присутствии сильного электролита в широком интервале значений pH свидетельствует о том, что макромолекула полимера находится в полиэлектроном режиме (рис. 3). Вероятнее всего, это связано с увеличением константы основности ( $pK_B$ ) и, соответственно, основности в гомологическом ряду алифатических диаминов.

Из рис 2 и 3 следует, что при  $\text{pH}=2$  макромолекула полиамфолитов находится в свернутом

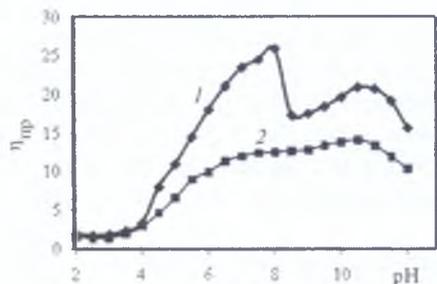


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости ( $\eta_{пр}$ ) водного раствора полиамфолита ПДА в водном (1) и водно-солевом (2) растворе (0.1 н. NaCl).

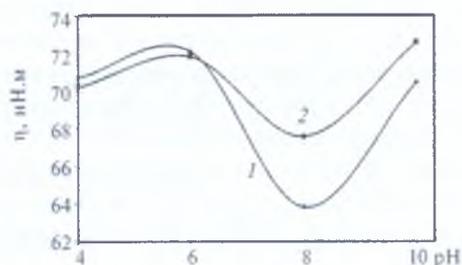


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) растворов полиамфолитов ЭДА (1) и ПДА (2) от pH кокамидопропилбетаина.

конформационном состоянии, так как полностью ионизованные группы  $\text{NH}_3^+$  не дают проникать растворителю внутрь полимерной матрицы (рис. 2 и 3).

Отличительной чертой полиамфолитов на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов является выделение твердой фазы в водном растворе при  $\text{pH}=4.1$ . При дальнейшем изменении pH твердая фаза растворяется и образуется гомогенный водный раствор. Такая гидрофобизация системы возникает из-за образования внутриионных «мостиков» между макромолекулами полиамфолита.

В кислой и сильнощелочной среде поверхностная активность на границе жидкость – газ практически отсутствует (рис. 4). Резкое снижение поверхностного натяжения при  $\text{pH} = 8$  свидетельствует об образовании поверхностно-активного поликомплекса аполиамфолит-ПАВ из-за ионизации карбоксильных групп полиамфолитов. Наибольшей способностью к ассоциации с кокамидопропилбетаином (КАПБ) обладает полиамфолит на основе ЭДА, что, вероятнее всего, связано наименьшим углеродным радикалом в цепи алифатического диамина в данном гомологическом ряду и, соответственно, с уменьшением гид-

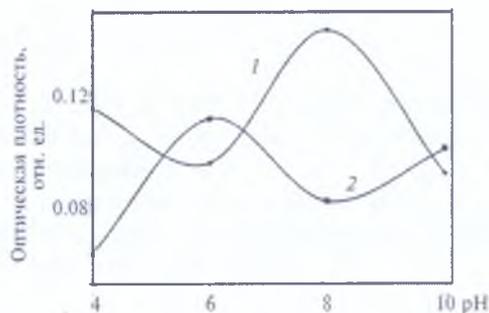


Рис. 5. Зависимость оптической плотности растворов полиамфолитов ЭФА (1) и ПДА (2) от pH кокамидопропилбетаина.

рофобного эффекта между углеводородными частями ПАВ и полиамфолита. Согласно исследованиям зависимости поверхностного натяжения от рН при рН=8 функциональные группы полиамфолитов связываются с единичными ионами КАПБ, а в других значениях рН комплексы образуются путем внутримолекулярного взаимодействия между полиамфолитами и ПАВ.

На рис. 5 представлены результаты исследования оптической плотности растворов в зависимости от рН. По-видимому, наличие максимумов на кривых связано с образованием нескольких видов комплексов в системе полиамфолит-ПАВ.

— Получены полиамфолиты на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов по более простой технологии без использования иницирующей системы.

— Полученные полиамфолиты устойчивы к действию рН, за исключением рН=2, в котором происходит частичная гидрофобизация полимеров.

— Установлено, что полиамфолит на основе ЭДА обладает большей устойчивостью к действию ионной силы по сравнению с полиамфолитом ПДА, который проявляет полиэлектролитный характер.

— Показано, что полиамфолиты на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов способны к образованию поликомплексов с поверхностно-активными веществами.

#### Библиографический список

1. Kudaibergenov S.E. //Adv. in Polym. Sci. 1999. № 144. — P. 115-197.
2. Липин В.А., Сустановова Т.А., Горкина Т.Е. //Изв. СПбГТИ (ТУ). 2020. № 52. — С. 36.
3. Kudaibergenov S.E., Tatykhanova G.S., Klivenko A.N. // J. Appl. Polymer Sci. 2016. № 133.— P. 43784.
4. Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S. e. a. //Macromol. Chem. Phys. 1995. № 196. — P. 2203 -2209.
5. Harutyunyan L.R., Harutyunyan R.S. e. a. //Colloids a. Surfaces A. 2019. № 578. — P. 123622.
6. Meka V.S., Singe M. K.G. e. a. // Drug Discovery Today. 2017. № 22. — P. 1697-1706.
7. Kudaibergenov S.E., Sadakbayeva Zh.K. e. a. // Macromol. Symp. 2012. № 317-318. — P. 7-17.
8. Aidarova S., Sharipova A. e. a. //Adv. in Colloid a. Interface Sci. 2013. № 205. — P. 87-93.
9. Agbovi H.K., Wilson L.D. //Carbohydrate Polymers. 2018. № 189. — P. 360-370.
10. Липин В.А., Сустановова Т.А. и др. //Пат. РФ 2714670. 2020.