

ISSN 0023-1118

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA
POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

www.khimvol.su



2023

УДК 661.185.3 + 541.6 + 504.06

ВЛИЯНИЕ ЛЕГКОЛЕТУЧЕГО ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ НА КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИАМФОЛИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНДИАМИНА

В.А. Липин, Т.А. Пошвина, Т.Е. Горкина, Д.Д. Эрнандес Гарсиа

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

Изучено влияние этилового спирта как водоотнимающего средства для высаливания на конформационное состояние полиамфолита на основе полиакриловой кислоты и алифатического диамина. Установлено, что при содержании этилового спирта в растворе 15% (об.) макромолекула полиамфолита начинает сворачиваться и переходит в конформационное состояние глобулы. При содержании этилового спирта в растворе 90% (об.) полиамфолит полностью выделяется в отдельную фазу.

Благодаря наличию в структуре положительно и отрицательно заряженных групп полиамфолиты могут проявлять себя как полиоснования, так и как поликислоты в зависимости от pH среды [1-3]. Синтетические полимерные системы, в том числе на основе полиамфолитов, могут использоваться в молекулярных сборках, текстильных и других материалах, которые функционально аналогичны природным системам [4]. Полиамфолиты используются в качестве флокулянтов, связующих в полимерных композиционных и медицинских материалах, покрытиях, способных взаимодействовать с окружающей средой и реагировать на нее [5], тканях, тонких пленках и др. [6]. Полиамфолиты также способны образовывать поликомплексы с переходными металлами и поверхностно-активными веществами, которые могут использоваться в косметической, фармацевтической, пищевой, лакокрасочной и других отраслях промышленности [7,8].

Параметры растворимости полимеров позволяют прогнозировать их химическую стойкость и проницаемость, совместимость с другими полимерами или твердыми наполнителями. Целенаправленным подбором состава растворителя можно, например, эффективно выделять полимеры из растворов, получая при этом пленки и волокна, имеющие

самый широкий спектр практического применения [9-11]. Высаливающими свойствами для выделения полиэлектролитов из растворов могут быть легколетучие органические соединения. Выделение полимера происходит при коагуляции макромолекул в агрегаты, которое происходит при сворачивании макромолекул в клубок гидрофильными группами внутрь. Для того чтобы установить необходимое количество высаливающего соединения, нужно иметь представление о конформационном состоянии макромолекулы полиамфолита в растворе.

Целью работы было изучение влияния этилового спирта на конформационное состояние полиамфолита в водном растворе.

Исходные соединения – 98%-ную акриловую кислоту (АО “Вектон” и 99.5%-ный этилендиамин (ООО “ChemicalLine”) – использовали без дополнительной очистки. Инициатором полимеризации принят персульфат калия (АО “Вектон”). Полиакриловая кислота была получена полимеризацией акриловой кислоты в растворе в присутствии инициатора. К 20%-ному водному раствору акриловой кислоты добавляли 0.5% (масс.) инициатора. Реакцию осуществляли в течение 3 ч при поддержании температуры 60 °С в режиме постоянного перемешивания [12].

Полиамфолит был синтезирован на основе полиакриловой кислоты (ПАК) и этилендиамина (ЭДА) [13]. Качественный ана-

E-mail: t.e.gorkina@mail.ru

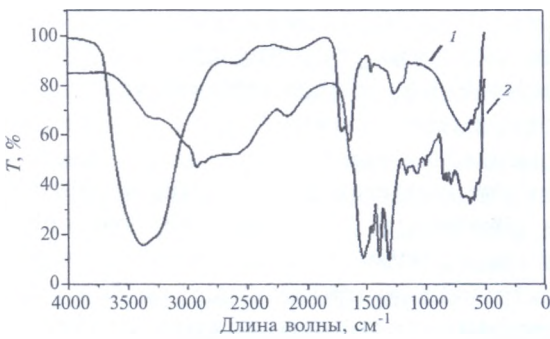


Рис. 1. ИК-спектры полиакриловой кислоты (1) и полиамфолита на основе ПАК и ЭДА (2).

лиз полученного образца полиамфолита проводили на ИК-спектрометре «IRTracer 100» на приставке НПВО с кристаллом ZnSe.

На ИК-спектре полученной ПАК присутствуют колебания групп $-\text{COOH}$ (3275.57 см^{-1} [14]). На ИК-спектрах полиамфолита происходит перекрывание полос поглощения остаточных карбоксильных групп и симметричных колебаний группы $-\text{NH}_2$ (2920.66 см^{-1} [14]). На ИК-спектре полиамфолита присутствуют асимметричные колебания группы $-\text{NH}_2$ (1626.43 см^{-1} [14]) (рис. 1).

Были приготовлены 0.1%-ные растворы полиамфолита в растворителе с концентрацией этилового спирта от 0 до 90% (об.). У полученных растворов были измерены приведенная вязкость и оптическая плотность, а также электропроводность.

Вязкость растворов полиамфолита определяли с помощью вискозиметра Уббелоде ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0.53 мм. Для измерения оптической плотности использовали фотометр КФК-3. Исследования проводили на фотометре КФК-3 «ЗОМЗ» в кюветах с рабочей длиной 30 мм при длине волны 320 нм. Электропроводность изучаемых растворов измеряли с помощью кондуктометра Эксперт-002-2-6-п.

Из данных о зависимости приведенной вязкости раствора полиамфолита от концентрации этилового спирта можно сделать вывод о конформационном состоянии макромолекулы полиамфолита (рис. 2). Уже при концентрации 15% (об.) этилового спирта в растворе полиамфолита вязкость его равна почти нулю, что свидетельствует о нахождении макромолекулы в свернутом конформа-

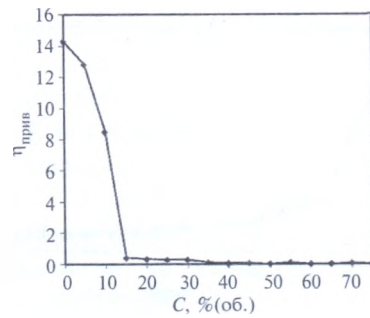


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{\text{прив}}$) водного раствора полиамфолита от концентрации этилового спирта (C) в растворе.

ционном состоянии. В дальнейших экспериментах при увеличении концентрации этилового спирта вязкость раствора оставалась практически неизменной. При концентрации этилового спирта 50% (об.) и выше в полученных растворах появлялась взвесь, что свидетельствует о том, что при добавлении «плохого» растворителя (этилового спирта) к «хорошему» (воде) [11] растворимость полимера уменьшается.

Оптическая плотность раствора полиамфолита с увеличением концентрации этилового спирта возрастает (рис. 3), поскольку этиловый спирт является «плохим» растворителем для полиамфолита и увеличение его концентрации приводит к выделению частиц полиамфолита из раствора. По данным оптической плотности также видно, что при концентрации этилового спирта 15% (об.) в полиамфолите повышаются конформационные изменения, а при 50% (об.) в растворе начинает образовываться взвесь за счет коагуляции макромолекул

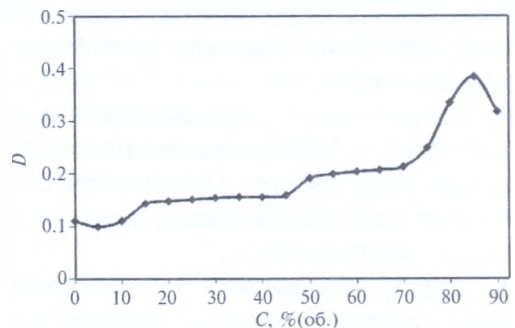


Рис. 3. Зависимость оптической плотности (D) водного раствора полиамфолита от концентрации этилового спирта (C) в растворе.

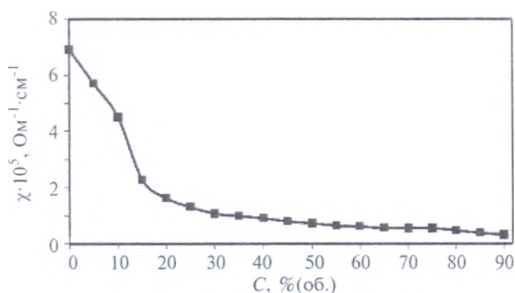


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности (χ) водного раствора полиамфолита от концентрации этилового спирта (С) в растворе.

полиамфолита. При дальнейшем увеличении концентрации этилового спирта происходит увеличение оптической плотности раствора, что свидетельствует об образовании более крупных агрегатов, приводящее при 90% (об.) этилового спирта к осаждению полиамфолита в растворе.

Из зависимости удельной электропроводности водного раствора полиамфолита от концентрации этилового спирта в растворе (рис.4) видно, что добавление этилового спирта уменьшает способность полиамфолита проводить электрический ток. Уменьшение удельной электропроводности полиамфолита происходит при 10-15%(об.) этилового спирта в растворе, возможно, вызванное сворачиванием макромолекулы в глобулу.

Зависимость электропроводности от концентрации этилового спирта позволяет сделать вывод о том, что при концентрации от 0 до 10 %(об.) макромолекулы находятся в развернутом состоянии и электропроводность системы обеспечена амфолитом за счет его диссоциации; при более высоких концентрациях этилового спирта, начиная с 15%(об.), происходит сворачивание макромолекул в клубок с возможным образованием коллоидных частиц, при этом электропроводность системы начинает в основном обеспечиваться проводимостью растворителя.

Поскольку при низких концентрациях этилового спирта в системе раствор имеет кислую реакцию [15], то наибольшую активность проявляют карбоксильные группы, на фоне которых химической активностью amino- и иминогрупп можно пренебречь.

При увеличении содержания этилового спирта в системе увеличивается pH [15] и, соответственно, возрастает химическая активность amino- и иминогрупп, активность карбоксильных групп при этом снижается, так как уменьшается поляризующая способность растворителя, поскольку этиловый спирт имеет намного меньшую, чем вода, диэлектрическую проницаемость. При концентрации этилового спирта от 15 до 90%(об.) полимерная цепь переходит в состояние глобулы.

Выделяемые из растворов с помощью этилового спирта как высаливающего агента полиамфолитные пленки и волокна могут использоваться в технологии производства оболочек для лекарственных препаратов, волокон текстильных и композитных материалов и др.

– Из зависимостей приведенной вязкости, оптической плотности и электропроводности от концентрации этилового спирта в растворе полиамфолита на основе полиакриловой кислоты и этилендиамина установлено, что в условиях эксперимента при 15%(об.) этилового спирта в растворе полиамфолита начинается сворачивание макромолекулы в клубок гидрофильными группами внутрь.

– При концентрации этилового спирта в растворе от 20 до 85%(об.) происходит коагуляция макромолекулярных клубков, а при 90%(об.) полиамфолит выделяется в отдельную фазу.

Библиографический список

1. Липин В.А., Сустановова Т.А., Горкина Т.Е. //Изв. СПбГТИ(ТУ). 2020. № 52(78). –С.36-40. DOI: 10.36807/1998-9849-2020-52-78-36-40
2. Kudaibergenov S.E. //Materials Today: Proceedings.2022. V.71. – P.31-37. DOI:10.1016/j.matpr.2022.07.187
3. Ouerghehmi S., Dimassi S., e.a. // Carbohydrate Polymers. 2018. V.196. –P.8-17. DOI:10.1016/j.carbpol.2018.05.025
4. Hoffman A.S.// J. Control. Release. 2008. V. 132(3).– P.153-163. DOI: 10.1016/j.jconrel.2008.08.012
5. Luzinov I., Minko S., Tsukruk V.V.// Soft Matter. 2008. V. 4(4). – P.714-725. DOI: 10.1039/b718999k
6. Anker J.N., Hall W.P., e. a.//Nature Mater. 2008. V. 7(6). –P.442-453. DOI: 10.1038/nmat2162
7. Khavani M., Batys P., e. a. //Macromolecules. 2022. V. 55(8).

– P.3140-3150. DOI:10.1021/acs.macromol.1c02533

8. *Lipin V.A., Sustavova T.A., Gorkina T.E.* // *Fibre Chem.* 2021. V. 53(2). – P.73-75. DOI:10.1007/s10692-021-10242-w

9. *Villmow T., John A., e. a.* // *Polymer.* 2012. V. 53(14). – P.2908-2918. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.04.050

10. *Lebouille J.G.J.L., Stepanyan R., e. a.* // *Coll. a. Surfaces A: Physicochem.a. Eng. Aspects.* 2014. V. 460. – P.225-235. DOI:10.1016/j.colsurfa.2013.11.045

11. *Allegra G., Ganazzoli F., Bontempelli S.* // *Comput.a.Theor. Polymer Sci.* 1998. V. 8(1-2). – P.209-218. DOI: 10.1016/s1089-3156(98)00038-5

12. *Перистый В.А., Чуев В.П., Никитченко В.М.* Способ получения полиакриловой кислоты. Пат. РФ 2266918. 2006. Б.И. № 28.

13. *Липин В.А., Суставова Т.А. и др.* Способ получения полиамфолита. Пат. РФ 2714670.2020. Б.И. № 5.

14. *Mayo D.W., Miller F.A., Hannah R.W.* Course notes on the interpretation of infrared and raman spectra. -New Jersey:John Wiley & Sons, Inc. 2003. –600 p. DOI:10.1002/0471690082

15. *Deleebeeck L., Snedden A., e. a.* // *Sensors.* 2021. V. 21. – P. 3935. DOI: 10.3390/s21113935