

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И РАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. В. С. Виноградов^а, А. С. Озерин^{а, *}, Ф. С. Радченко^а, И. А. Новаков^а

^а Волгоградский государственный технический университет

40005 Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28

*e-mail: asozerin@vstu.ru

Поступила в редакцию 29.05.2024 г.

После доработки 29.10.2024 г.

Принята в печать 12.11.2024 г.

Изучены особенности образования интерполиэлектrolитных комплексов между макромолекулами полиакриловой кислоты и разветвленного полиэтиленимина в водном растворе. Установлено, что pH среды оказывает существенное влияние как на растворимость стехиометричного интерполиэлектrolитного комплекса, так и на возможность образования растворимого нестехиометричного комплекса. Показано, что растворимость стехиометричного комплекса и возможность образования растворимого нестехиометричного комплекса зависят от степени ионизации свободных не связанных в комплекс карбоксильных групп полиакриловой кислоты.

DOI: 10.31857/S2308113924040015, EDN: MNLSXI

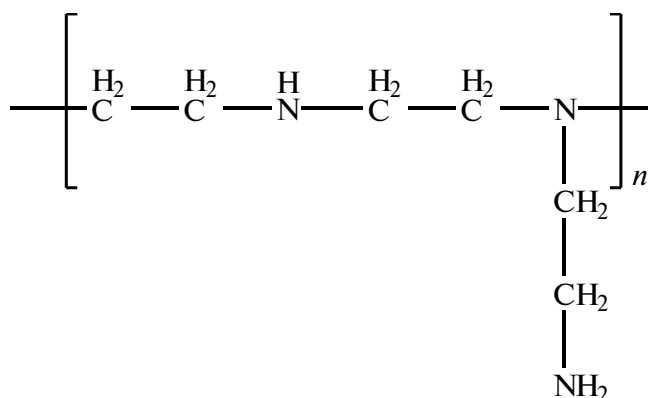
Исследованию закономерностей образования интерполиэлектrolитных полимерных комплексов (ИПЭК), представляющих собой продукты электростатических взаимодействий между противоположно заряженными функциональными группами поликатионов и полианионов, посвящено большое количество работ [1–11]. Наиболее известными на сегодняшний день являются комплексы полиэлектrolитов, у которых заряженные функциональные группы расположены либо в основной, либо в боковых цепях. В последнее время появились работы прикладного характера, в которых были использованы ИПЭК на основе разветвленного полиэтиленимина и полиакриловой кислоты [12–17], однако в них не установлены закономерности образования самих ИПЭК. Таким образом, изучение закономерностей образования ИПЭК, где хотя бы один из компонентов выступает полиэлектrolитом с заряженными функциональными группами в основной и в боковых цепях, в частности разветвленный полиэтиленимин, позволит расширить возможности практического применения ИПЭК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе задействовали разветвленный ПЭИ молекулярной массы 2.5×10^4 и полиакриловую кислоту (ПАК) молекулярной массы 2.4×10^5 фирмы “Aldrich Chemical Co”, HCl 0.1 моль/л стандарт-титр и NaOH квалифи-

кации ч.д.а. Общества с ограниченной ответственностью “Экрос-Аналитика”.

Ранее [18] методом ядерного магнитного резонанса изучали составы некоторых коммерческих разветвленных ПЭИ, в их число входил и используемый в данной работе. Согласно проведенному исследованию, количество первичных, вторичных и третичных аминных групп примерно одинаково, что позволяет представить элементарное звено разветвленного ПЭИ в следующем виде:



В качестве растворителя для приготовления растворов применяли дистиллированную воду, полученную перегонкой при нормальных условиях с последующим пропусканием через установку, чтобы добиться особо чистой воды типа “Водолей” (ООО “НПП Химэлектроника”).

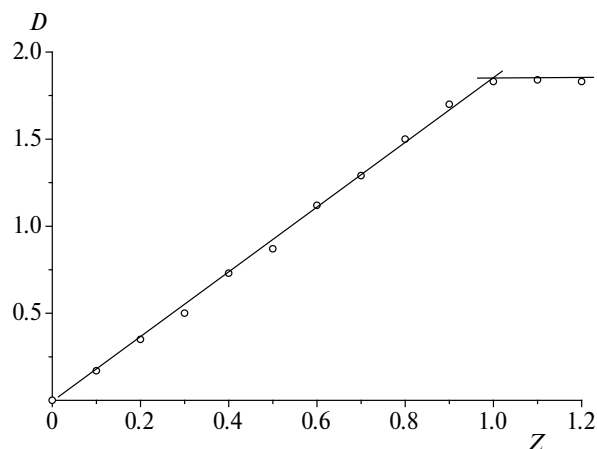


Рис. 1. Зависимость оптической плотности водных растворов смеси полиакриловой кислоты и полиэтиленimina от соотношения реагентов $Z = [\text{ПЭИ}] / [\text{ПАК}]$.

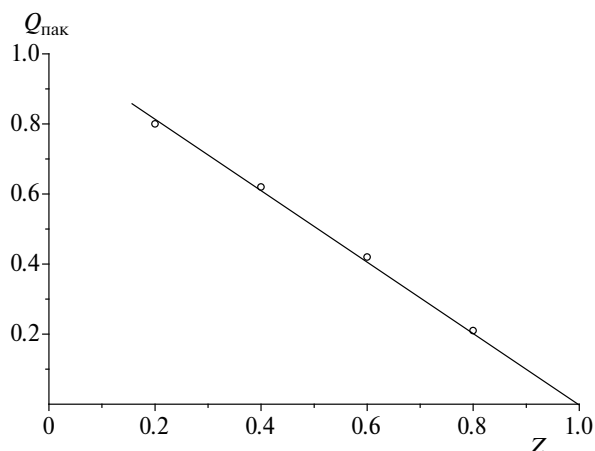


Рис. 2. Зависимость доли полиакриловой кислоты в супернатанте $Q_{\text{ПАК}}$ от состава смеси Z .

Турбидиметрическое титрование при длине волны 540 нм водных растворов смесей полимеров осуществляли с помощью спектрофотометра "Cary 60 UV-Vis" ("Agilent Technologies, Inc.") и кварцевой кюветы с толщиной поглощающего слоя 1.0 см.

Метрическое титрование pH проводили с использованием метра pH 300 ("HANNA Instruments", США) со стеклянным электродом "HI 1131" и перемешивающим магнитным устройством.

Центрифугирование осадков осуществляли с помощью лабораторной универсальной центрифуги "Hermle Z200" (Германия) 6000 об/мин с угловым ротором для пробирок 50 мл.

Размер частиц определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе размера частиц и зета-потенциала "Photocor Compact-Z" (Россия) с диапазоном измерения от 0.5 нм до 10 мкм коэффициентом диффузии 10^{-5} – 10^{-10} см²/с. Измерения вели при угле рассеивания 90° и термостатировании образцов до 23 °С. Обработку данных проводили с помощью программного пакета "Photocor".

Исходные водные растворы полиакриловой кислоты и полиэтиленimina концентрацией 0.1 моль/л готовили растворением исходных полимеров в воде с pH 7.0. Значения pH полученных растворов полиэтиленimina и полиакриловой кислоты составляли 10.5 и 3.6 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе работы было обнаружено, что при титровании водного раствора ПАК раствором разветвленного ПЭИ со степенями полимериза-

ции 3.33×10^3 , 1.93×10^2 и pH 3.6, 10.5 соответственно добавление незначительного количества разветвленного ПЭИ приводит к появлению опалесценции раствора. Зависимость оптической плотности раствора смеси от мольного соотношения функциональных групп полиэлектролитов: $Z = [\text{N}] / [\text{COOH}]$, где $[\text{N}]$ для разветвленного ПЭИ равно сумме концентрации первичных, вторичных и третичных аминных групп показана на рис. 1.

Увеличение содержания разветвленного ПЭИ в растворе смеси до мольного соотношения функциональных групп полиэлектролитов $Z = 1$ сопровождается линейным возрастанием оптической плотности, что может свидетельствовать о накоплении в растворе нерастворимого ин-терполиэлектrolитного комплекса постоянного состава ф. Под составом нерастворимого ИПЭК следует понимать мольное соотношение функциональных групп полиэлектролитов в комплексе: $\varphi = [\text{N}] / [\text{COOH}]$.

Для определения состава нерастворимого ИПЭК были приготовлены смеси ПАК с разветвленным ПЭИ, в которых концентрация ПАК была постоянной (0.005 моль/л), а концентрация разветвленного ПЭИ изменялась таким образом, чтобы получить смеси с $Z = 0.2, 0.4, 0.6$ и 0.8 .

Далее смеси подвергались центрифугированию с целью отделения осадков, а надосадочные жидкости были исследованы методом потенциометрического титрования на оставшуюся в растворе ПАК.

На рис. 2 представлена зависимость доли ПАК, остающейся в супернатанте $Q_{\text{ПАК}}$ от состава смеси Z . Полученная зависимость линейна, что свидетельствует о накоплении в осадке комплекса постоянного состава.

Точка пересечения прямой зависимости с осью абсцисс соответствует такому составу смеси, при котором разветвленный ПЭИ и ПАК связываются количественно и состав смеси Z совпадает с составом нерастворимого ИПЭК – ϕ . В данном случае – $Z = \phi = 1$.

Таким образом, в процессе смешения исходных водных растворов ПАК и разветвленного ПЭИ в интервале $0 < Z \leq 1$ образуется стехиометричный нерастворимый ИПЭК, т.е. получить растворимый нестехиометричный ИПЭК при любом соотношении полиэлектролитов не представляется возможным. Этот результат отличен от результатов работ [19, 20], в которых растворимые ИПЭК на основе линейного ПЭИ и ПАК получали в относительно широком интервале мольных соотношений компонентов.

Влияние pH среды на растворимость и устойчивость стехиометричного ИПЭК было исследовано по изменению фазового состояния раствора, содержащего стехиометричный ИПЭК в процессе поочередного титрования водными растворами HCl и NaOH:

Раствор	Осадок	Зона растворения осадка	Раствор
pH	2.4	5.9	7.5

Полученные результаты демонстрируют, что растворение осадка стехиометричного ИПЭК происходит как в кислой, так и в щелочной среде pH: в кислой – резко в очень узком интервале, а в щелочной – в широком интервале изменения pH среды.

Гомогенные растворы смесей ПАК и разветвленного ПЭИ стехиометричного состава с pH равными 2 и 8, а также индивидуальные растворы ПАК и разветвленного ПЭИ по отдельности с аналогичными значениями pH были изучены методом динамического светорассеяния (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость гидродинамического радиуса макромолекул ПЭИ, ПАК и их смеси с $Z = 1$ от pH среды

pH	$Re_{\text{ПЭИ}}$, нм	$Re_{\text{ПАК}}$, нм	$Re_{\text{смесь}}$, нм
2	28	27	28
8	30	68	43

Автокорреляционные функции для всех исследуемых растворов мономодальны, что свидетель-

ствует о наличии в каждом из них макромолекулярных клубков близкого размера.

В кислой среде во всех трех растворах обнаружены макромолекулярные клубки практически одинакового размера, что не позволяет однозначно свидетельствовать о том, находится ли в растворе смеси полиэлектролитов растворимый ИПЭК стехиометрического состава или два полиэлектролита не связанные друг с другом в комплекс.

В щелочной среде в растворе смеси полиэлектролитов наблюдаются объекты, гидродинамические радиусы которых сильно отличаются от аналогичных величин для индивидуальных растворов разветвленного ПЭИ и ПАК. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что при pH 8 в растворе наблюдается растворимый стехиометричный ИПЭК.

Следует особо отметить, что образование растворимого стехиометричного ИПЭК происходит при значении pH ~ 7.5 , которое, по мнению авторов работы [19], соответствует близкой к единице степени завершенности реакции между противоположно заряженными функциональными группами линейного ПЭИ и ПАК в частицах ИПЭК. В случае линейного ПЭИ должно происходить формирование нерастворимого стехиометричного ИПЭК.

Образование растворимого стехиометричного ИПЭК при использовании разветвленного ПЭИ можно объяснить следующим.

В работе [21] были смоделированы процессы протонирования линейных гребенчатых и сверхразветвленных полиэлектролитов. Если спроецировать результаты моделирования на использованный в работе разветвленный ПЭИ, то можно полагать, что сначала будут протонироваться первичные аминогруппы, находящиеся в боковых ответвлениях, затем вторичные аминогруппы в основной цепи и только потом третичные аминогруппы основной цепи.

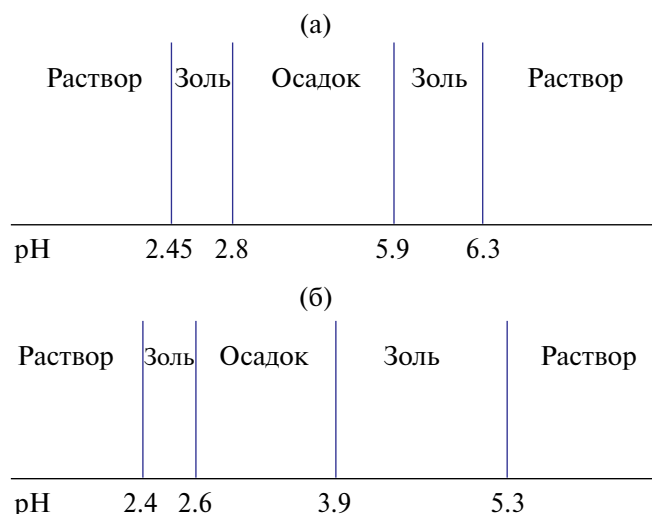
Так, установлено [22], что при титровании водного раствора разветвленного ПЭИ протонирование первичных и вторичных аминогрупп происходит одновременно, т.е. константы их диссоциации имеют близкие значения.

Проведенное титрование используемого в работе разветвленного ПЭИ раствором HCl показало, что в ходе эксперимента протонируется около 2/3 аминогрупп разветвленного ПЭИ, что как раз соответствует суммарному количеству первичных и вторичных аминогрупп.

Таким образом, в частицах стехиометричного ИПЭК не все аминогруппы разветвленного ПЭИ и ПАК образуют солевые связи. Не связанные в ИПЭК звенья ПАК при добавлении щелочи

образуют свободные солевые группы, в результате чего улучшается сродство частиц стехиометричного ИПЭК к растворителю, и он становится растворимым.

Для изучения влияния pH среды на растворимость и устойчивость ИПЭК, полученного при смешении нестехиометричного количества ПАК и разветвленного ПЭИ, было приготовлено два раствора смесей полиэлектролитов с одинаковым $Z = 0.25$, но разными величинами pH среды равными 3.6 (а) и 10.5 (б), что соответствует pH исходных растворов ПАК и ПЭИ. Отметим, что оба раствора смесей оказались прозрачными. Далее растворы подвергались титрованию (раствор с pH 3.6 титровали NaOH, а раствор с pH 10.5 титровали HCl концентрацией 0.1 н), в ходе которого было зафиксировано изменение фазового состояния раствора смеси:



Полученные результаты показывают, что образование нерастворимого ИПЭК наблюдается в широком интервале pH среды. Причем если в кислой среде образование золя и осадка происходит примерно при одинаковых pH, не зависимо от того в кислой или щелочной среде протекает титрование, то в щелочной области значения pH, соответствующие образованию и исчезновению золя и осадка, существенно различаются.

При проведении титрования из каждого раствора смесей были отобраны алиquotы гомогенных растворов при pH 2 и 7, а также алиquotы надосадочных жидкостей при pH 3.5. Надосадочные жидкости подвергались дополнительному центрифугированию и фильтрации через мембранный фильтр с размером пор 450 нм для наиболее полного удаления частиц нерастворимого ИПЭК. Полученные растворы, а также индивидуальные растворы ПАК и разветвленного ПЭИ при аналогичных pH были исследованы методом динамического светорассеяния (табл. 2). Уста-

новлено, что автокорреляционные функции для всех исследуемых растворов мономодальны, что свидетельствует о наличии в каждом из растворов макромолекулярных клубков одного размера.

Таблица 2. Величина гидродинамического радиуса макромолекул разветвленного ПЭИ, ПАК, а также их гомогенных смесей и супернатантов при разных значениях pH среды

pH	Re _{ПЭИ} , нм	Re _{ПАК} , нм	Re _{смеси} , нм
2.0	28	27	28
3.5	29	28	29
7.0	31	68	52

При значении pH 2.0 макромолекулярные клубки разветвленного ПЭИ, ПАК и раствора их смеси имеют близкие гидродинамические радиусы, что не позволяет определить образование растворимого нестехиометричного ИПЭК этим методом.

В случае показателя pH 3.5 гидродинамический радиус макромолекул в супернатанте совпадает с размерами макромолекул ПАК. Однако следует отметить, что величина гидродинамического радиуса макромолекул разветвленного ПЭИ отличается незначительно от аналогичных значений при pH 2.0.

Гидродинамический радиус частиц раствора нестехиометричной смеси при pH 7 существенно отличается от чистых растворов разветвленного ПЭИ и ПАК. При этом учитывая то, что в растворе присутствуют частицы только одного размера, можно сделать вывод об образовании растворимого нестехиометричного ИПЭК с равномерным распределением макромолекул разветвленного ПЭИ по макромолекулам ПАК.

Предварительно отфильтрованные от частиц нерастворимого ИПЭК алиquotы растворов супернатантов, полученных при pH 3.5, были изучены методом потенциометрического титрования. Полученные зависимости соответствуют кривым титрования чистого раствора ПАК, рассчитанная из них концентрация ПАК составляет 3/4 от исходной концентрации ПАК, используемой для приготовления нестехиометричного ИПЭК. Возможно предположить, что в осадке находится стехиометрический ИПЭК, а в супернатанте избыток свободной ПАК.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в случае разветвленного ПЭИ и ПАК на возможность образования растворимого стехиометричного ИПЭК существенное влияние оказывает не только ионная сила раствора, значения степеней полимеризации полиэлектролитов и их соотношение в смеси, но и pH среды. В щелоч-

ной, нейтральной и очень слабокислой области рН образуются растворимые нестехиометричные ИПЭК. При дальнейшем понижении рН растворимость нестехиометричного ИПЭК уменьшается подобно, как это происходит при увеличении ионной силы растворов нестехиометричных ИПЭК [19, 20]. И наконец, при определенном значении рН растворимость становится критической и происходит перераспределение макромолекул разветвленного ПЭИ по макромолекулам ПАК, в результате чего образуется нерастворимый стехиометричный ИПЭК, а в растворе остается свободная избыточная ПАК.

Установленные закономерности комплексообразования исследованных слабых противоположно заряженных полиэлектролитов могут быть применены при разработке реагентов, используемых в качестве структурообразователей почв [23] для предотвращения их водной и ветровой эрозии с одновременным повышением плодородия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0003 на основании соглашения № 075-03-2023-055 от 13.01.2023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зезин А.Б., Луценко В.В., Изумрудов В.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 3. С. 600.
2. Изумрудов В.А. Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2488.
3. Изумрудов В.А., Касаикин В.А., Ермакова Л.Н., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 400.
4. Харенко О.А., Изумрудов В.А., Харенко А.В., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2726.
5. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
6. Tsuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
7. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. Вып. 9. С. 1447.
8. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 90. P. 140.
9. Thunemann A.F., Muller M., Dautzenberg H., Joanny J.-F., Lowen H. // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 166. P. 113.
10. Kabanov V.A. // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74 № 1. P. 3.
11. Oskolkov N.N., Potemkin I.I. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 23. P. 8423.
12. Müller M., Keßler B., Fröhlich J., Poeschla S., Torgler B. // Polymers. 2011. V. 3. P. 762.
13. Demadis K.D., Paspalaki M., Theodorou J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 5873.
14. Giron-Gonzalez M.D., Salto-Gonzalez R., Lopez-Jaramillo F.J., Salinas-Castillo A., Mariano A.B.J., Fernando O. // Bioconjugate Chem. 2016. V. 27. P. 549.
15. Morozov A.S., Bessonov I.V., Davankov V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 7. P. 1382.
16. Malanina A.N., Kuzin Yu.I., Ivanov A.N., Ziyatdinova G.K., Shurpik D.N., Stoikov I.I., Evtugyn G.A. // J. Anal. Chem. 2022. V. 77. P. 185.
17. Solier Y.N., Mocchiutti P., Inalbon M.C., Zanuttini M.A. // Macromol. Mater. Eng. 2022. V. 307. Is. 10. № 202200108.
18. Harpe A., Petersen H., Li Y., Kissel Th. // J. Controll. Release. 2000. V. 69. P. 309.
19. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Изумрудов В.А., Рыжиков С.В. // Докл. АН СССР. Сер. Физическая химия. 1982. Т. 262. № 6. С. 1419.
20. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Рыжиков С.В. // Докл. АН СССР. Сер. Физическая химия. 1982. Т. 267. № 4. С. 862.
21. Koper G.J.M., Borkovec M. // Polymer. 2010. V. 51. P. 5649.
22. Choosakoonkriang S., Lobo B.A., Koe G.S., Koe J.G., Middaugh C.R. // J. Pharmac. Sci. 2003. V. 92. № 8. P. 1710.
23. Smagin A., Panova I., Ilyasov L., Ogawa K., Adachi Y., Yaroslavov A. // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. P. 50754.