

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 544.23.022.03:544.353

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-429-433>

Поступила в редакцию 27.05.2020

Received 27.05.2020

Е. В. Воробьёва

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ПОЛИКИСЛОТ

Аннотация. Методами вискозиметрии и потенциометрии изучено взаимодействие полиакриламида и поликислот с различной гидрофобностью (полиакриловая, полиметакриловая, сополимер метакриловой кислоты с α -пиненом) в кислой среде (рН 2,5–3,5) и определен состав образующихся полимерных комплексов. Показана зависимость солюбилизирующей способности полимерных комплексов от гидрофобности поликислот, концентрации полимеров и типа солюбилизиата.

Ключевые слова: полимерный комплекс, солюбилизация, солюбилизиат, дифильность молекул, ассоциаты, гидрофобное взаимодействие

Для цитирования. Воробьёва, Е. В. Физико-химические и солюбилизирующие свойства водорастворимых комплексов на основе полиакриламида и поликислот / Е. В. Воробьёва // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 429–433. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-429-433>

E. V. Vorobieva

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

PHYSICO-CHEMICAL AND SOLUBILIZING PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE COMPLEXES BASED ON POLYACRYLAMIDE AND POLYACIDS

Abstract. Using the methods of viscometry and potentiometry, the interaction of polyacrylamide and polyacids with different hydrophobicity (polyacrylic, polymethacrylic, copolymer of methacrylic acid with α -pinene) in an acidic medium (pH 2.5–3.5) was studied and the composition of polymer complexes formed was determined. The dependence of the solubilizing ability of polymer complexes on the hydrophobicity of polyacids, polymer concentration, and the type of solubilize was described.

Keywords: polymer complex, solubilization, solubilize, molecule difilinity, associates, hydrophobic interaction

For citation. Vorobieva E. V. Physico-chemical and solubilizing properties of water-soluble complexes based on polyacrylamide and polyacids. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 429–433 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-429-433>

Введение. Полимерные комплексы (ПК), образующиеся в водных растворах при взаимодействии химически и структурно комплементарных макромолекул, стабилизированы системой ионных и (или) водородных связей [1, 2]. Необходимым условием образования ПК является полимерная природа взаимодействующих компонентов. При использовании в качестве одного из компонентов низкомолекулярного аналога (например, если вместо поликарбоновой кислоты использовать уксусную) или в случае, когда длина цепи меньше необходимой для кооперативного связывания компонентов, образования ПК не происходит. Взаимодействие макромолекул носит кооперативный характер, т. е. одновременное возникновение достаточно большого количества связей между комплементарными макромолекулами происходит в узком интервале изменения молекулярной массы компонентов, состава растворителя, рН [3, 4].

Особый интерес представляет изучение ПК, стабилизированных кооперативной системой водородных связей. Такие полимерные комплексы образуются в водных растворах при взаимодействии поликарбоновых кислот с неионными полимерами (полиэтиленгликоль, поли-N-винилпирролидон, поливиниловый спирт, полиакриламид и др.). Повышение концентрации полимеров в растворе, молекулярной массы поликарбоновой кислоты, ионной силы раствора, а также добавление поверхностно-активного вещества способствуют взаимодействию компонентов ПК. Переход от полиакриловой кислоты к полиметакриловой также сопровождается усилением ком-

плексообразующей способности за счет дополнительной стабилизации формируемого поликомплекса гидрофобными взаимодействиями с участием α -метильных групп ПМАК [5, 6].

Результатом гидрофобных взаимодействий является самопроизвольный переход системы в состояние, когда контакты между гидрофобными частицами и полярной средой минимальны, в процессах мицеллообразования, солюбилизации, коагуляции, при конформационных превращениях (глобулизации) макромолекул полимеров в воде вследствие их ассоциации при образовании полимерных комплексов [7, 8]. Значительный интерес представляют работы по изучению гидрофобных взаимодействий методом солюбилизации добавок в водных растворах ПАВ за счет перехода углеводородного радикала дифильных молекул из водной среды в неполярную фазу, в частности при мицеллообразовании – в фазу углеводородного ядра мицеллы [9]. Солюбилизирующая способность полимерных комплексов, характеризующая ассоциацию полимеров за счет гидрофобных взаимодействий, практически не изучалась, хотя исследования такого рода представляют интерес в связи с возможностью эффективного использования ПК в различных областях.

В настоящей работе приведены результаты исследования физико-химических свойств и солюбилизующей способности полимерных комплексов на основе полиакриламида и поликарбоновых кислот с различной гидрофобностью.

Экспериментальная часть. В работе использовали полиакриловую (ПАК), полиметакриловую (ПМК) кислоты, сополимер метакриловой кислоты с терпеном скипидара (α -пинен) (СМК–П) с молекулярной массой (ММ) $0,4 \cdot 10^5$, полиакриламид (ПАА) с ММ $0,9 \cdot 10^7$ (Sigma-Aldrich). Показатель гидрофобности, характеризующий долю неполярных групп в макромолекулах поликарбоновых кислот, рассчитанный по результатам определения кислотного числа полимеров [10] и выраженный в относительных единицах для ПАК, ПМК и СМК–П, составляет соответственно 1,0; 1,3 и 1,8.

В качестве солюбилизаторов использовали гептан и алифатические спирты (гептиловый, октиловый, дециловый). Изучение солюбилизующей способности водных растворов ПК проводили рефрактометрическим методом [10] при температуре $20 \pm 0,5$ °С. Равновесные значения солюбилизации достигались через 24 ч. Эффективность солюбилизации (E , %) рассчитывали как относительное увеличение солюбилизации добавки раствором поликислоты (S_{Π}) после введения ПАА ($S_{\Pi+ПАА}$):

$$E = (S_{\Pi} - S_{\Pi+ПАА} / S_{\Pi}) \cdot 100.$$

Вискозиметрические измерения водных растворов полимеров проводили, используя капиллярный вискозиметр Уббелюде с диаметром капилляра 0,86 мм. Время истечения раствора измеряли с точностью до 0,1 с; раствор термостатировали с точностью до 0,5 °С.

Результаты и их обсуждение. Взаимодействие полимеров в водных растворах может быть обнаружено сравнением свойств индивидуальных компонентов и их смесей. В смешанных водных растворах поликарбоновых кислот и полиакриламида наличие в макромолекулах поликислот недиссоциированных карбоксильных групп при низких значениях pH обеспечивает возможность образования водородных связей с участием функциональных групп ПАА. Взаимодействие гидрофильных групп полимеров в растворе сопровождается изменением pH, приводит к гидрофобизации глобулизации макромолекул, что в свою очередь приводит к изменению вязкости системы.

Для объективной оценки изменений, происходящих в системе, концентрации исходных полимеров в растворах подбирались таким образом, чтобы значения их вязкости были достаточно близкими. В таком случае при смешивании растворов полимеров с одинаковой вязкостью изменение данного показателя свидетельствует о наличии взаимодействия между полимерами в смеси. Исследование изменений pH растворов при титровании поликарбоновых кислот вторым компонентом смеси проводили в режиме сравнения, когда поликислоту заменяли на низкомолекулярную кислоту с аналогичными значениями pH.

Как видно из рис. 1, 2, вязкость и pH смешанных растворов полимеров меняются по сравнению с растворами поликислот в индивидуальном состоянии и зависят от мольного соотношения компонентов и гидрофобности поликислот.

Введение полиакриламида в раствор поликислоты приводит к увеличению pH (рис. 2), что является следствием уменьшения количества несвязанных карбоксильных групп поликислот

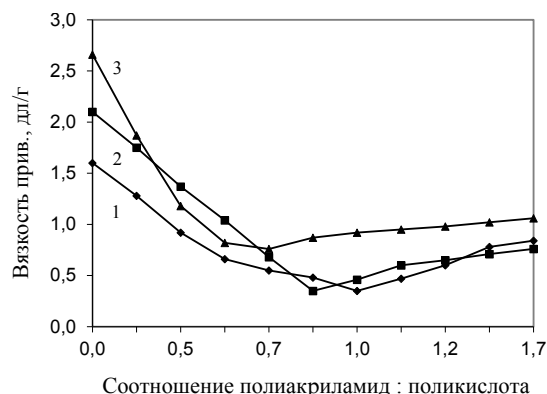


Рис. 1. Вязкость смесей водных растворов полиакриламида и ПМК (1), СМК–П (2), ПАК (3) при различных мольных соотношениях компонентов

Fig. 1. The viscosity of aqueous solution mixtures of polyacrylamide and PMA (1), CMA–P (2), PAA (3) vs. molar ratios of the components

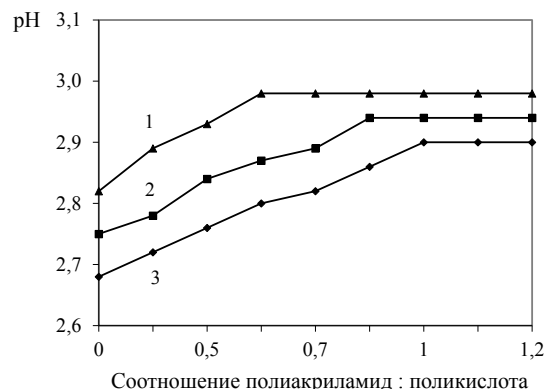


Рис. 2. pH смешанных водных растворов полиакриламида и СМК–П (1), ПМК (2), ПАК (3) в зависимости от мольного соотношения компонентов

Fig. 2. pH of mixed aqueous solutions of polyacrylamide and CMA–P (1), PMA (2), PAA (3) vs. molar ratio of components

и свидетельствует о взаимодействии между карбоксильными группами поликислоты и амидными группами ПАА [2, 11].

Точки перегиба (минимум вязкости, излом pH) на кривых (рис. 1, 2) наблюдаются для исследованных систем при определенных соотношениях компонентов, соответствующих составам комплексов. В случае ПАК и ПМК составы близки к эквимольному, тогда как в системе, содержащей сополимер, полимерный комплекс заметно обогащен им. Следствием избытка ионогенных карбоксильных групп по отношению к амидным в полимерном комплексе, содержащем СМК–П, является его более высокая вязкость по сравнению с комплексами на основе полиакриловой и полиметакриловой кислот.

Увеличение pH раствора, содержащего поликислоту, приводит к ионизации карбоксильных групп. ПК, образованный в водном растворе посредством водородных связей между недиссоциированными карбоксильными группами поликислоты и амидными группами ПАА, при повышении pH разрушается на исходные компоненты вследствие ионизации карбоксильных групп. Появление в системе полимеров, не связанных в комплекс, сопровождается увеличением приведенной вязкости растворов, поскольку вязкость полимеров в индивидуальном состоянии выше, чем смеси. Наиболее низкое значение pH (3,6), при котором вязкость начинает расти, обнаружено нами для комплекса, в состав которого входит полиакриловая кислота (ПАА:ПАК = 1:1). Полимерный комплекс на основе ПМК (ПАА:ПМК = 0,9:1,0) разрушается на исходные компоненты при pH 4,1. Для ПК с сополимером СМК–П (ПАА:СМК–П = 0,6:1,0) увеличение вязкости, свидетельствующее о разрушении комплекса, начинается при pH 4,3 (рис. 3). Тот факт, что вязкость полимерных комплексов на основе поликислот с более высокой гидрофобностью начинает увеличиваться при более высоких значениях pH, свидетельствует о более высокой их прочности.

Водорастворимые комплексы на основе полиметакриловой кислоты и СМК–П с ПАА по сравнению с индивидуальными компонентами более эффективны в отношении солюбилизации гептана, децилового, октилового и гептилового спиртов, что подтверждается сравнением эффективности солюбилизации (E) полимерных комплексов и поликислот в индивидуальном состоянии (рис. 4). Видно, что солюбилизация ПК выше, чем поликислот при одинаковой их концен-

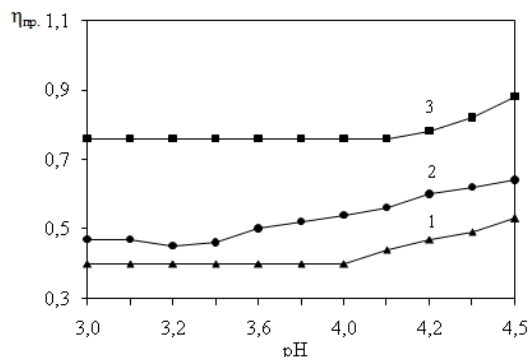


Рис. 3. Вязкость (η_{sp} , дл/г) смешанных водных растворов полиакриламида, СМК–П (1), ПМК (2), ПАК (3) при изменении pH

Fig. 3. Viscosity (η_{red} , dl/g) of mixed aqueous solutions of polyacrylamide, CMA–P (1), PMA (2), PAA (3) vs. pH

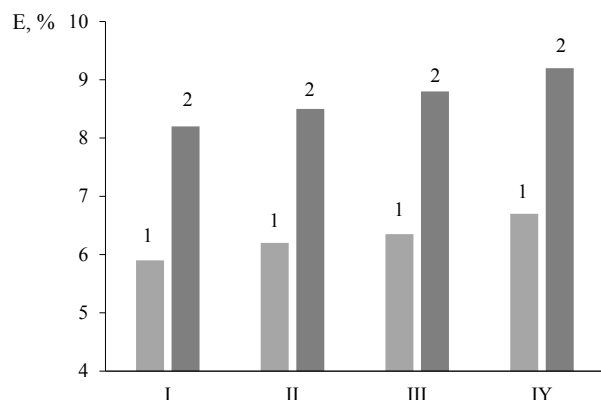


Рис. 4. Эффективность солюбилизации гептана (I), децилового (II), октилового (III), гептилового (IV) спиртов полимерным комплексом на основе полиакриламида и ПМК (1), СМК–П (2)

Fig. 4. The solubilization efficiency of heptane (I), decyl (II), octyl (III), heptyl (IV) alcohols by polymer complex based on polyacrylamide and PMA (1), CMA-P (2)

трации, эффективность солюбилизации возрастает с увеличением гидрофобности поликислоты и при переходе от неполярного солюбилизата (гептан) к полярным добавкам.

В случае гептана солюбилизация меньше по сравнению с полярными олеофильными жидкостями (спиртами), что обусловлено различным механизмом растворения органических веществ в гидрофобных областях, образованных полимерными ассоциатами. Согласно [12, 13], неполярные углеводороды растворяются в ядре мицеллы, полярные органические вещества (спирты, амины) располагаются в мицеллах так, что их полярные группы обращены к воде, а неполярные ориентированы в гидрофобных областях между неполярными фрагментами макромолекул полимеров. Возможен также способ включения солюбилизата в гидрофобные области неионогенных ПК, когда полярные мо-

лекулы солюбилизата не проникают внутрь гидрофобных областей, а закрепляются на их поверхности, располагаясь между изогнутыми полимерными цепями [12, 14].

В исследованных полимерных системах с увеличением длины радикала вводимого спирта солюбилизация уменьшается. Так, коллоидная растворимость гептилового спирта выше, чем октилового и децилового, что связано наряду со стерическими явлениями с повышением гидрофобизирующего действия спиртов с большей длиной цепи на полимер-полимерные ассоциаты, и предельная солюбилизация достигается при меньшем их содержании.

Таким образом, наибольшей солюбилизующей способностью обладают системы с наиболее гидрофобным компонентом (СМК–П). Предельная солюбилизация добавок в исследованных системах на основе СМК–П линейно возрастает с ростом его концентрации, что объясняется повышением вероятности контактирования гидрофобных участков макромолекул, увеличивающим размер гидрофобных областей связывания солюбилизатов.

Выводы. Состав и свойства полимерных комплексов, образующихся в смешанных водных растворах поликарбоновых кислот и полиакриламида, зависят от гидрофобности поликислот. Переход от полиакриловой кислоты к полиметакриловой и к сополимеру метакриловой кислоты с α -пиненом сопровождается усилением комплексообразующей способности за счет дополнительной стабилизации формируемого поликомплекса гидрофобными взаимодействиями с участием метильных групп поликислот.

Солюбилизирующая способность полимерных комплексов возрастает при переходе от полиметакриловой кислоты к сополимеру и с увеличением концентрации водных растворов поликислот. Гидрофобное действие солюбилизатов полимерными ассоциатами зависит от природы органической добавки, в частности, гептан характеризуется меньшей растворимостью по сравнению с алифатическими спиртами. Увеличение длины радикала вводимых в полимерные системы спиртов приводит к снижению их солюбилизации.

Список использованных источников

1. Кабанов, В. А. Полиэлектrolитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе / В. А. Кабанов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 5–23.
2. Бектуров, Е. А. Интерполимерные комплексы / Е. А. Бектуров, Л. А. Бимендина. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 264 с.
3. Инагамов, С. Я. Интерполимерные комплексы на основе натрийкарбоксиметилцеллюлозы – носители наночастиц / С. Я. Инагамов, Ф. С. Каюмходжаева, А. А. Абзалов // Науч. обозрение. Биол. науки. – 2017. – № 2. – С. 71–74.
4. Алексина, О. А. Матричная полимеризация ионогенных мономеров и модельные полиэлектролитные комплексы. Автореферат дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук. – М.: Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, 1972. – 18 с.

5. Khutoryanskiy, V. V. Hydrogen-bonded interpolymer complexes as materials for pharmaceutical applications / V. V. Khutoryanskiy // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2007. – Vol. 334, N 1-2. – С. 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.01.037>
6. Хуторянский, В. В. Современные методы исследования полимерных комплексов в водных и органических растворах / В. В. Хуторянский, Р. Ю. Смыслов, А. В. Якиманский // *Высокомолекулярное соединение. Сер. А*. – 2018. – Т. 60, №. 5. – С. 357–383. <https://doi.org/10.1134/s2308112018050085>
7. Сумм, Б. Д. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии / Б. Д. Сумм, Н. И. Иванова // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69, № 11. – С. 995–1007.
8. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М.: Высш. школа, 2004. – 445 с.
9. Межмолекулярные взаимодействия, определяющие сольubilизацию в мицеллах полиалкиленоксидных поверхностно-активных веществ / Б. С. Бугрин [и др.] // *Высокомолекулярное соединение. Сер. А*. – 2007. – Т. 49, № 4. – С. 701–712.
10. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю. Г. Фролова [и др.]. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
11. Dragan, S. Influence of low-molecular-weight salts on the formation of polyelectrolyte complexes based on polycations with quaternary ammonium salt groups in the main chain and poly(sodium acrylate) / S. Dragan, M. Cristea // *European Polymer Journal*. – 2001. – Vol. 37, N 8. – P. 1571–1575. [https://doi.org/10.1016/s0014-3057\(01\)00025-8](https://doi.org/10.1016/s0014-3057(01)00025-8)
12. Русанов, А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: монография / А. И. Русанов, А. К. Щекин. – СПб.: Лань, 2016. – 612 с.
13. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. – М.: Бинум, Лаб. знаний, 2007. – 528 с.
14. Русанов, А. И. Детализация теории мицеллообразования неионного ПАВ на основе закона действия масс / А. И. Русанов // *Коллоид. журн.* – 2016. – Т. 78, № 3. – С. 371–377. <https://doi.org/10.1134/s1061933x16030133>

References

1. Kabanov V. A. Polyelectrolyte complexes in solution and in the condensed phase. *Russian Chemical Reviews*, 2005, vol. 74, no. 1, pp. 3–20. <https://doi.org/10.1070/rc2005v074n01abeh001165>
2. Bekturov E. A., Bimendina L. A. *Interpolymer complexes*. Alma-Ata: Nauka Publ., 1977. 264 p. (in Russian).
3. Inagamov S. Ya., Kayumkhodzhaeva F. S., Abzalov A. A. Interpolymer complexes based on sodiumcarboxymethylcellulose – carriers of nanoparticles. *Nauchnoe obozrenie. Biologicheskije nauki = Scientific Review. Biological sciences*, 2017, no. 2, pp. 71–74 (in Russian).
4. Aleksina O. A. *Matrix polymerization of ionogenic monomers and model polyelectrolyte complexes*. Moscow, Mosc. state un-t them. M. V. Lomonosov, 1972. 18 p. (in Russian).
5. Khutoryanskiy V. V. Hydrogen-bonded interpolymer complexes as materials for pharmaceutical applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 2007, vol. 334, no. 1-2, pp. 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.01.037>
6. Khutoryanskiy V. V., Smyslov R. Yu., Yakimanskiy A. V. Modern methods for the study of polymer complexes in aqueous and organic solutions. *Polymer Science. Series A*, 2018, vol. 60, no. 5, pp. 553–576. <https://doi.org/10.1134/s0965545x18050085>
7. Summ B. D., Ivanova N. I. The use of Objects and methods of colloid chemistry in nanochemistry. *Russian Chemical Reviews*, 2000, vol. 69, no. 11, pp. 911–923. <https://doi.org/10.1070/rc2000v069n11abeh000616>
8. Schukin E. D., Pertsov A. V., Amelina E. A. *Colloid chemistry*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004. 445 p. (in Russian).
9. Bugin V. S., Kozlov M. Yu., Baskin I. I., Melik-Nubarov N. S. Intermolecular interactions governing solubilization in micelles of poly(alkylene oxide) surfactants. *Polymer Science. Series A*, 2007, vol. 49, no. 4, pp. 463–472. <https://doi.org/10.1134/s0965545x07040141>
10. Frolov Yu. G. (ed.). *Laboratory work and tasks in colloid chemistry*. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p. (in Russian).
11. Dragan S., Cristea M. Influence of low-molecular-weight salts on the formation of polyelectrolyte complexes based on polycations with quaternary ammonium salt groups in the main chain and poly(sodium acrylate). *European Polymer Journal*, 2001, vol. 37, no. 8, pp. 1571–1575. [https://doi.org/10.1016/s0014-3057\(01\)00025-8](https://doi.org/10.1016/s0014-3057(01)00025-8)
12. Rusanov A. I., Shchekin A. K. *Micelle formation in solutions of surfactants*. St. Petersburg, Lan' Publ., 2016. 612 p. (in Russian).
13. Holmberg K., Jansson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. Moscow, Binom, Laboratoriya znaniy Publ., 2007. 528 p. (in Russian).
14. Rusanov A. I. Details of the theory of micelle formation of a non-ionic surfactant based on the law of mass action. *Colloid Journal*, 2016, vol. 78, no. 3, pp. 371–377. <https://doi.org/10.1134/s1061933x16030133>

Информация об авторе

Воробьева Елена Викторовна – д-р хим. наук, доцент, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Information about the author

Elena V. Vorobieva – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by