

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С Cu(II)

Липин В.А., Пошвина Т.А., Федорова К.А.*, Фадин А.Ф.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

*ksuchayka@mail.ru

Исследована комплексообразующая способность полиамфолитов, синтезированных на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов, по отношению к тяжелому металлу Cu(II). Структура образованных полиамфолит-металлических комплексов подтверждалась методом ИК-спектроскопии. Расчёты показали, что по мере увеличения длины углеводородной цепи алифатического диамина происходит уменьшение энергии смешения полиамфолита и растворителя, наибольшее термодинамическое сродство между растворителем и полиамфолитом на основе ЭДА. Установлено, что устойчивость комплексов не изменяется в гомологическом ряду. Методом термогравиметрии показано, что процесс разложения комплексов происходит трёхступенчато и заканчивается при 380–390 °С.

Ключевые слова: полиамфолиты, алифатические диамины, тяжелые металлы, комплексообразование, термодеструкция.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLYAMPHOLYTES BASED ON POLYACRYLIC ACID AND ALIPHATIC DIAMINES AND THEIR COMPLEXES WITH Cu(II)

Lipin V.A., Poshvina T.A., Fedorova K.A., Fadin A.F.

St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design

The complexing ability of polyampholytes synthesized on the basis of polyacrylic acid and aliphatic diamines with respect to heavy metal Cu(II) has been studied. The structure of the formed polyampholyte-metal complexes was resolved by IR spectroscopy. The calculated data showed that as the length of the hydrocarbon chain of the aliphatic diamine increases, the mixing energy of the polyampholyte and the solvent decreases, and the highest thermodynamic affinity is between the solvent and the EDA-based polyampholyte. It has been established that the stability of the complexes does not change in the homologous series. It has been shown by thermogravimetry that the process of decomposition of complexes occurs in three stages and ends at 380–390 °C.

Keywords: polyampholytes, aliphatic diamines, heavy metals, complex formation, thermal degradation.

Введение

Полиамфолиты представляют собой полиэлектролиты, имеющие в своем составе как катионные, так и анионные функциональные группы [1]. В зависимости от pH среды полиамфолиты могут проявлять себя либо как поликислоты, либо как полиоснования. Специфической особенностью полимеров амфотерного типа является наличие изоэлектрической точки (ИЭТ) – такое значение pH, при котором происходит сворачивание макромолекулы и полная компенсация заряда полимерной цепи [2].

В разбавленных бессолевых водных растворах кулоновское отталкивание между одноименными зарядами вдоль полиэлектролитной цепи приводит к расширению гидродинамического объема полиэлектролитного клубка. При добавлении электролитов, таких как NaCl, в раствор полиамфолита в разбавленном режиме гидродинамический объем полимерного клубка увеличивается за счет экранирования внутримолекулярного заряд-зарядового притяжения, что позволяет перейти от конформации глобулы к клубку. Низкомолекулярная соль сначала уменьшает электростатическое притяжение противоположно заряженных звеньев, при этом растворимость полимера повышается. Тем не менее, при достижении некоторой концентрации соли наблюдается экранирование зарядов цепи, что влечёт за собой осаж-

дение полимера [3]. Такое поведение раствора известно как антиполиэлектролитный эффект и проявляется в увеличении гидродинамического объема полимера и вязкости раствора [4].

Водорастворимые и набухающие в воде полиамфолиты проявляют чувствительность к внешним воздействиям, термостойкость, солеустойчивость, а также другие свойства, которые обеспечивают широкий спектр их использования в очистке сточных вод [5, 6], доставке лекарств [7, 8], а также в буровых растворах [9], в химико-механических системах, накопителях энергии и др. [10].

Целью работы являлось изучение устойчивости полиамфолит-металлических комплексов, определение их физико-химических параметров и анализ полученных данных.

Экспериментальная часть

Полиамфолиты были синтезированы с использованием полиакриловой кислоты и алифатических диаминов (этилендиамин (ЭДА), 1,3-диаминопропан (ПДА), 1,4-диаминобутан (БДА)) [11]. Структура полиамфолитов и полиамфолит-металлических комплексов были доказаны методом ИК-спектроскопии на спектрометре ФСМ 2201, спектры снимали в таблетках калий брома. Потенциометрическое титрование 1 %-го раствора полиамфолита проводилось 0,1 Н раствором HCl, по результатам которого рассчитывалась энергия смешения полиамфолит – растворитель. Получение полиамфолит-металлических комплексов осуществлялось при взаимодействии раствора полиамфолита с CuSO₄ с концентрацией 0,25 Н. Термическое поведение образцов было исследовано на приборе Shimadzu DTG-60A методом синхронного термического анализа, выполненного в режиме ДТА-ТГ в интервале температур 25–800 °С в атмосфере воздуха [12]. Подъем температуры осуществлялся со скоростью 10 °С/мин.

Обсуждение результатов

В результате синтеза были получены полиамфолиты на основе ЭДА, ПДА и БДА.

На ИК-спектрах полученных полиамфолитов (рис. 1) видны валентные колебания –NH₂ группы (3425 см⁻¹). Наличие полосы поглощения, соответствующей колебаниям группы –CONHR (1578 см⁻¹), соответствует замещению гидроксильных групп на аминные, поэтому ИК-спектроскопия подтверждает амфотерную структуру синтезированных полимеров [13].

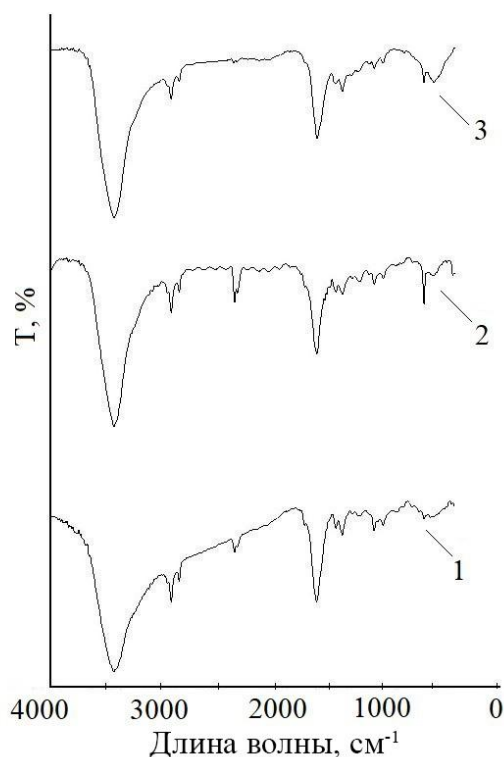


Рис. 1. ИК-спектры полиамфолита полиакриловой кислоты и этилендиамина (1), полиамфолита полиакриловой кислоты и 1,3-диаминопропана (2), полиамфолита полиакриловой кислоты и 1,4-диаминобутана (3)

Для определения термодинамических особенностей характера поведения полученных полимеров в растворе по теории Флори-Хаггинса, применяемой для разбавленных растворов [14], вычислялась

энергия взаимодействия полимера с растворителем или так называемая энергия смешения. Результаты расчёта представлены в *табл. 1*.

Таблица 1

Энергии смешения полимеров при взаимодействии с водой по теории Флори-Хаггинса

Полиамфолит	$-\Delta G_{см.},$ Дж/моль
ЭДА	106,12
ПДА	98,67
БДА	92,47

Поскольку значения энергии смешения положительные, можно сделать вывод что процесс растворения полимера в низкомолекулярной жидкости осуществляется самопроизвольно, при этом увеличение цепи углеводородного радикала способствует уменьшению энергии смешения.

В результате взаимодействия растворов полиамфолитов с $Cu(II)$ были получены полимерные комплексные соединения, представляющие собой синие кристаллические вещества, нерастворимые в воде и в органических растворителях.

На ИК-спектрах образцов полиамфолит-металлических комплексов после высушивания на воздухе наблюдались полосы поглощения в области $450-500\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям связи $Cu-O$ в комплексных соединениях металл-органика (*рис. 2*). Деформационные колебания $-NH_2$ группы смещаются в область около 1610 см^{-1} за счёт создания комплекса между ионом $Cu(II)$ и группой $-NH_2$. Также наблюдалось исчезновение полос поглощения при 990 и 900 см^{-1} , что указывает на формирование связей между карбоксильной группой полиамфолита и ионом меди.

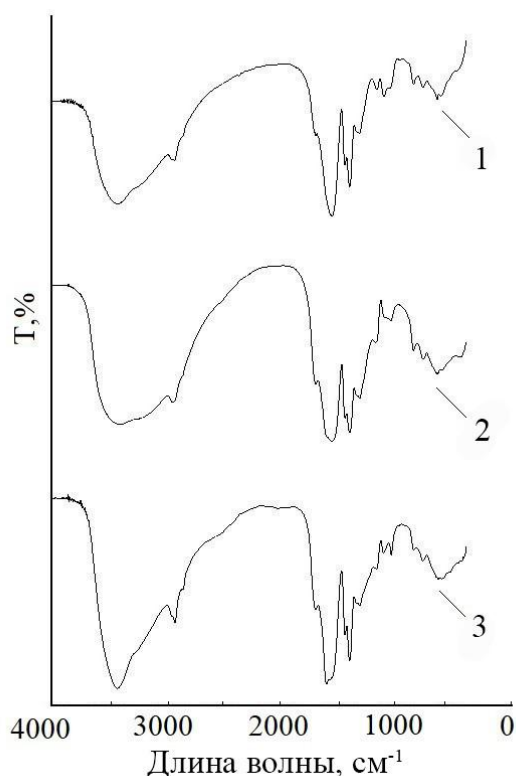


Рис. 2. ИК-спектры полиамфолита полиакриловой кислоты и этилендиамина после взаимодействия с $Cu(II)$ (1), полиамфолита полиакриловой кислоты и 1,3-диаминопропана после взаимодействия с $Cu(II)$ (2), полиамфолита полиакриловой кислоты и 1,4-диаминобутана после взаимодействия с $Cu(II)$ (3)

Для вычисления константы устойчивости β для полученных полиамфолит-металлических комплексов проводилось потенциметрическое титрование раствора полиамфолита, по результатам которого были вычислены соответствующие значения по методу Бьеррума (*табл. 2*) [15]. Расчёт координационных чисел и констант устойчивости осуществлялся по следующим формулам:

$$n = \left\{ C_{HL} - [L] \left(\frac{[H^+]}{q_D} + 1 \right) \right\} \frac{1}{C_M},$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0,058 \cdot \lg[Me^{n+}],$$

$$\lg \frac{C_{Me^{n+}}}{[Me^{n+}]} = r \cdot \lg C_L - \lg K,$$

$$\beta = \frac{1}{K},$$

где C_{HL} – общая концентрация лиганда, моль/л, $[L]$ – равновесная концентрация лиганда, моль/л, $[H^+]$ – концентрация ионов водорода, моль/л, C_M – концентрация Cu(II), моль/л, q_D – концентрация, предварительно вычисленная из результатов аналогичного титрования, моль/л, $[Me^{n+}]$ – равновесная концентрация ионов металла, моль/л, K – константа нестойкости, ε – измеренный потенциал, В, ε_0 – стандартный электродный потенциал, В, r – угловой коэффициент прямой.

Таблица 2

Координационные числа и константы устойчивости комплексов полиамфолитов с ионами переходных металлов

Полиамфолит	n	β
	Cu(II)	
ЭДА	0,4 ± 0,1	13,4
ПДА	0,4 ± 0,1	13,89
БДА	0,4 ± 0,1	13,31

где n – координационное число, β – константа устойчивости.

Для изучения физико-химических изменений в структуре полиамфолит-Cu(II) комплексов, происходящих по мере увеличения температуры нагрева в аппарате, использовался термогравиметрический анализ (ТГ). Также были сняты термограммы исходных полимеров.

Из полученных термограмм полиамфолитов (рис. 3) можно сделать вывод, что разложение образцов происходит одностадийно, при этом потеря массы в интервале температур (70–210 °С) вызвана удалением связанной влаги из структуры полиамфолита.

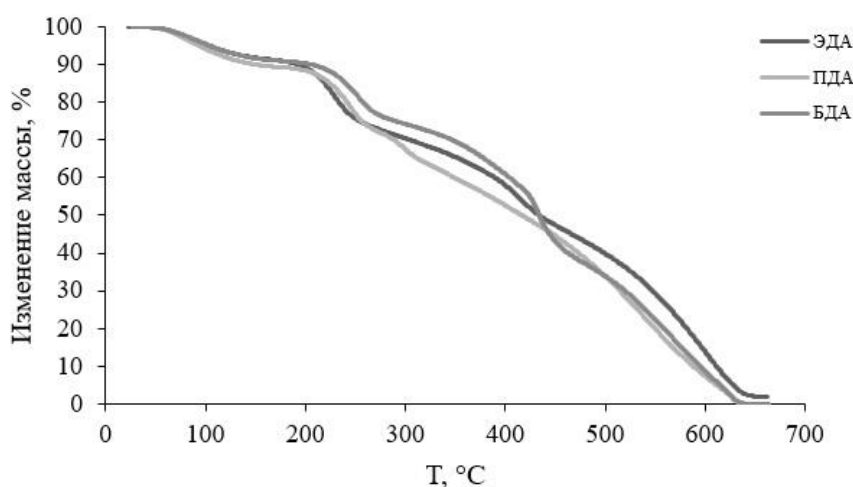


Рис. 3. Термограмма полиамфолитов на основе ЭДА, ПДА и БДА

В то же время разложение комплексов «полиамфолит-Cu(II)» на основе ЭДА, ПДА и БДА соответственно рис. 4 происходит трёхступенчато.

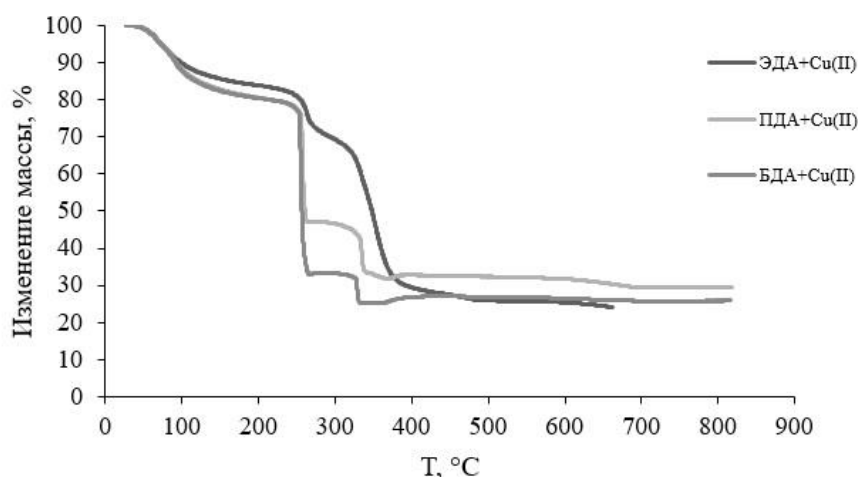


Рис. 4. Термограмма полиамфолит-металлических комплексов на основе ЭДА, ПДА и БДА

На первой ступени происходит дегидратация связанной влаги (до 202 °С), которая появляется из-за образования аквакомплекса полиамфолита с медью.

Вторая ступень разложения исследуемого образца полиамфолит-металлического комплекса (229–265 °С) соответствует разрушению хелатного комплекса металла и формированию углекислого газа, диоксида азота, а также воды.

Третья ступень термодеструкции (299–372 °С) соответствует полному разрушению полиамфолит- Cu(II) комплекса и образованию CuO .

Термоокислительная деструкция полиамфолит-медных комплексов заканчивается при 380–390 °С, а наибольшая потеря массы равняется 76 %.

Заключение

Синтезированные полимеры амфотерного типа на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов способны образовывать комплексные соединения с переходными металлами, при этом длина углеводородной цепи алифатических диаминов не оказывает влияния на значения координационных чисел и константы устойчивости полиамфолит-металлических комплексов. Энергия смешения растворителя с полиамфолитом уменьшается по мере увеличения углеводородного радикала в цепи полимера от 106 до 92 Дж/моль. Термогравиметрический анализ полученных полиамфолит-медных комплексов показал, что деструкция образцов происходит трёхступенчато, при этом потеря массы составляет 70–76 %.

Библиография

1. Meriläinen K. Master's Programme in Materials Research. Synthesis and solution properties of block polyampholyte. Helsinki: University of Helsinki, 2020. 49 p.
2. Kudaibergenov S.E., Nuraje N. Intra- and Interpolyelectrolyte Complexes of Polyampholytes // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 1146–1180.
3. Балашова О.А., Павлов А.С., Халатур П.Г. Изучение влияния соли на полиамфолитные растворы методом стохастической динамики // *Высокомолекулярные соединения А*. 2007. Т. 49, № 3. С. 481–488.
4. Gaukhar T. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy (PhD). Specialty – Chemical technology of organic substances. Physico-chemical, complexation, and catalytic properties of linear and crosslinked polyampholytes. Almaty: Satbayev University, 2019. 138 p.
5. Ahmed S., Hayashi F., Nagashima T., Matsumura K. Protein cytoplasmic delivery using polyampholyte nanoparticles and freeze concentration // *Biomaterials*. 2014. V. 35 (24). P. 6508–6518.
6. Guillermo J. Copello, Luis E. Diaz, Viviana Campo Dall'Orto Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto a one step-synthesized polyampholyte: kinetics and equilibrium studies // *Journal Hazardous Materials*. 2012. V. 217–218. P. 374–381.
7. Stala Ł., Ulatowska J., Polowczyk I. Copper(II) ions removal from model galvanic wastewater by green one-pot synthesised amino-hypophosphite polyampholyte // *Journal Hazardous Materials*. 2022. V. 436. P. 129047.

8. Phan Q.T., Patil M.P., Tu T.T.K., Le C.M.Q., Kim G-D, Lim K.T. Polyampholyte-grafted single walled carbon nanotubes prepared via a green process for anticancer drug delivery application // *Polymer*. 2020. V. 193. P. 122340.
9. Men Y., Peng S., Yang P., Jiang Q., Zhang Y., Shen B., Dong P., Pang Z., Yang W. Biodegradable Zwitterionic Nanogels with Long Circulation for Antitumor Drug Delivery // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018. V. 10 (28). P. 23509–23515.
10. Kudaibergenov S.E. Interpolymer Complexes of Synthetic, Natural and Semi-Natural Polyampholytes: A Review // *Materials Today: Proceedings*. 2022. V. 65 (9). P. 3921–3941.
11. Патент РФ № 2714670 Способ получения полиамфолита / В.А. Липин, Т.А. Сустановова, А.Н. Евдокимов, Т.Е. Горкина. 2020. Бюл. № 5.
12. Тестишева Е.И., Мельников И.П., Сладковский Д.А. Олигомеризация олефинов C₄ на поверхностно-модифицированных цеолитах ZSM-5 и ВЕТА // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2018. № 47 (73). С. 16–22.
13. Федорова К.А., Сустановова Т.А., Липин В.А. Исследование устойчивости комплексов на основе полиамфолитов и двухвалентных металлов // *Сборник материалов X Межвузовской конференции-конкурса (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина, 17 ноября 2021 года. СПб., 2021. С. 74–76.*
14. Didem Z.I., Jozef L.K. Examination of the validity of the Flory-Huggins solution theory in terms of miscibility in dextran systems // *Carbohydrate Polymers*. 2007. V. 68 (1). P. 59–67.
15. Агасян П.К., Николаева Е.Р. Основы электрохимических методов анализа: Потенциометрический метод. М.: МГУ, 1986. 192 с.