

В.Н. Кисленко, Л.П. Олейник, О.С. Курта

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА И ИОНОВ МЕТАЛЛА НА СТОЙКОСТЬ ПЛЕНКИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ**

Исследована стойкость пленок, приготовленных на основе полиакриловой кислоты и ее сополимеров с бутилакрилатом, в воде и водных растворах солей металлов в широком диапазоне концентраций и pH. Показано, что стойкость пленок увеличивается с ростом заряда иона металла и гидрофобности полимера пленки. Показано, что стойкость пленки зависит от концентрации иона металла в воде и может быть описана линейной зависимостью в полулогарифмических координатах; рассчитаны константы для этих зависимостей.

Исследование проницаемости мембран и пленок, образованных карбоксилсодержащими полимерами, играет важную роль для понимания механизмов биологических процессов с участием клеточных мембран. Добавки солей многовалентных металлов к карбоксилсодержащим латексам увеличивают прочность полученных пленок и снижают их набухаемость в воде и водопроницаемость [1]. Это обусловлено образованием солей или комплексов функционального полимера с ионами металла. Стабильности комплексов функциональных полимеров с ионами металлов посвящено большое количество работ [2—5]. Найдено, что в присутствии ионов переходных металлов молекулярная масса полиметакриловой кислоты увеличивается за счет образования мостиков между цепями полимера [2, 3]. В зависимости от природы металла и концентрации карбоксильных групп в полимере возможно образование от одной до четырех связей между ионом металла и карбоксильными группами полимера [4, 5]. Следует отметить, что растворимость солей полиакриловой и полиметакриловой кислот зависит от отношения концентраций карбоксильных групп полимера к концентрации ионов переходного металла в системе и природы ионов металла [6, 7]. Однако механизм диффузии ионов металлов в пленку из водного раствора и влияние их концентрации в воде на прочность таких пленок мало изучено.

Цель данного исследования — изучение влияния концентрации ионов металлов различной природы в водном растворе на прочность пленок, образованных карбоксилсодержащими полимерами с различной гидрофобностью.

Для исследований использовали полиакриловую кислоту и ее сополимеры с бутилакрилатом, полученные радикальной полимеризацией в растворе или эмульсии мономеров в отсутствие эмульгатора.

Молекулярная масса, измеренная вискозиметрическим методом для растворов полимеров в диметилформамиде, оказалась равной  $8.2 \cdot 10^5$ ,  $6.8 \cdot 10^5$  и  $7.3 \cdot 10^5$  для полиакриловой кислоты (ПАА) и сополимеров акриловой кислоты с бутилакрилатом ПАБ-2 и ПАБ-3 соответственно. Концентрацию карбоксильных групп в сополимере определяли потенциометрическим титрованием раствора полимера в диметилформамиде 0.1 н раствором гидроксида натрия. Содержание карбоксильных групп в сополимерах ПАБ-2 и ПАБ-3 составляло 11 и 6.4 ммоль/г. Характеристическую вязкость полиакриловой кислоты и ее солей в воде или растворах хлорида натрия измеряли на вискозиметре Бишофа при 25 °С. Объем макромолекулы полимера в растворах полиакриловой кислоты с разной степенью нейтрализации и концентрацией хлорида натрия рассчитывали по формуле:

$$V_m = [\eta]M_p/N_A, \quad (1)$$

где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость полиакриловой кислоты в данной среде;  $M_p$  — молекулярная масса полиакриловой кислоты;  $N_A$  — число Авогадро.

Пленки из растворов полимеров получали, погружая предварительно обезжиренную и взвешенную полипропиленовую сетку с размерами ячейки 0.4×0.4 мм в раствор или дисперсию полимера с концентрацией 20—25 % и высушивая адсорбированный полимер при комнатной температуре в течение суток. При наличии пустых ячеек в сетке процедуру повторяли дважды. После высушивания сетку повторно взвешивали и измеряли площадь поверхности, покрытую полимером. Влажность полимера, определенная после высушивания воздушно сухой сетки при 110 °С в течение 4 ч, во всех случаях не превышала 4 %. Толщину

пленки рассчитывали по формуле:

$$h = m_p / (cS), \quad (2)$$

где  $m_p$  — масса воздушно сухого полимера;  $\rho$  — плотность полимера;  $S$  — площадь поверхности сетки, покрытая полимером.

Полученные сетки приклеивали к стеклянной трубке диаметром 2,5 см и в трубку заливали воду или раствор соли высотой 1 см. Измеряли время, через которое первая капля раствора проникнет через пленку. При низкой концентрации соли металла в воде в этот момент пленка разрушается и практически весь раствор соли металла протекает через сетку. Исследования показали, что раствор, прошедший через пленку, во всех случаях содержит полимер. При толщине пленки полимера в диапазоне 0,1—0,5 мм отношение времени проникновения капли через пленку к толщине пленки ( $t/h$ ) — постоянная величина. Ошибка эксперимента составляла не более 12%. Следовательно, величина  $t/h$  может выражать стабильность пленки под растворами солей металлов.

Разрушение пленки, сформированной из полиакриловой кислоты и ее сополимеров, в воде и водных растворах солей металлов происходит в результате набухания и частичного растворения или редиспергирования полимера. В результате этих процессов снижается прочность и толщина пленки и ее разрыв.

Исследования показали, что pH воды в диапазоне от 2 до 8 мало влияет на скорость разрушения пленки (рис. 1). При этом наблюдается частичное растворение полиакриловой кислоты над пленкой и редиспергирование сополимеров бутилакрилата с акриловой кислотой. Очевидно, пленки сформированы таким образом, что оболочки

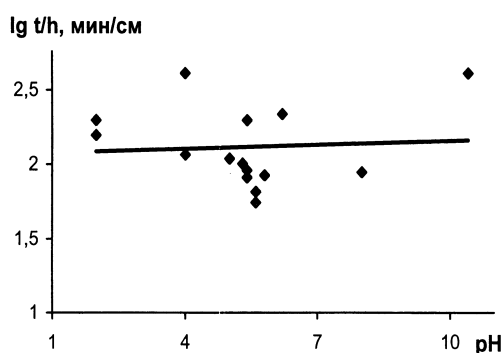


Рис. 1. Зависимость логарифма отношения времени проникновения капли воды через пленку к толщине пленки из полиакриловой кислоты от pH воды над пленкой.

частиц, содержащие высокую концентрацию карбоксильных групп, образуют связи между гидрофобными ядрами с низкой концентрацией карбоксильных групп и преобладанием звеньев бутилакрилата. Гидрофобные ядра частиц практически не принимают участия в образовании связей между частицами латекса в пленке.

Для выяснения влияния конформационных изменений макромолекул в пленках под действием pH среды и растворов солей было исследовано изменение вязкости водных растворов полиакриловой кислоты с различной степенью нейтрализации в водном растворе хлорида натрия и рассчитан объем макромолекул полимера в различных условиях. Как видно из рис. 2, увеличение степени нейтрализации карбоксильных групп полиакриловой кислоты приводит к значительному росту объема макромолекул в растворе. Возрастание концентрации хлорида натрия (рис. 3) также ведет к изменению конформации макромолекул и уменьшению их объема. Однако такие конформацион-

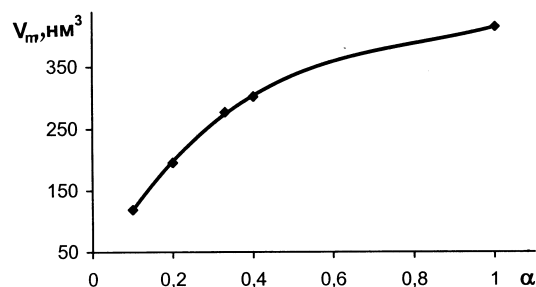


Рис. 2. Изменение объема макромолекулы полиакриловой кислоты от степени ее нейтрализации гидроксидом натрия в водном растворе.

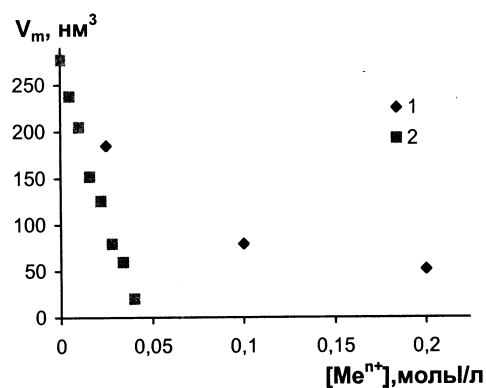


Рис. 3. Зависимость объема макромолекулы полиакриловой кислоты со степенью нейтрализации 0,4 от концентрации ионов натрия (I) и меди (II) (2) в растворе.

ные изменения практически не влияют на скорость разрушения пленок, что позволяет предположить, что на их прочность не оказывает значительного влияния конформация макромолекул в равновесных условиях в воде и водных растворах солей щелочных металлов. Определяющим фактором скорости разрушения является скорость диффузии воды в пленку.

В присутствии водного раствора хлорида кальция прочность пленок полиакриловой кислоты незначительно увеличивается с повышением концентрации соли в растворе (рис. 4, а). Следует отметить, что для пленок из сополимеров акриловой кислоты с бутилакрилатом наблюдается редиспергирование полимера. Это свидетельствует о незначительной сшивающей способности ионов кальция для исследованных полимеров.

Значительное влияние на прочность пленок оказывают ионы двухвалентных металлов (Cu (II) и Co (II)), образующих комплексы с карбоксильными группами полимера. Увеличение концентрации солей этих металлов в воде над пленкой приводит к значительному повышению прочности пленок. О значительной сшивающей способности ионов меди также свидетельствует существенное снижение объема макромолекул полиакриловой кислоты с увеличением концентрации ионов меди в растворе (рис. 3). При концентрации ионов меди в системе выше 0.05 моль/л комплексы полиакриловой кислоты с ионами меди становятся нерастворимыми в воде и выпадают в осадок. Следует отметить, что увеличение гидрофобности пленки, обусловленное использованием

сополимеров бутилакрилата с акриловой кислотой, также приводит к росту прочности пленки (рис. 4, б). Очевидно, снижение концентрации карбоксильных групп в участках пленки между гидрофобными ядрами частиц приводит к уменьшению скорости диффузии воды через пленку и к увеличению скорости сшивки за счет образования связей между карбоксильными группами различных частиц полимера.

Прочность пленок возрастает более значительно в присутствии ионов трехвалентных металлов (рис. 4, а), что, очевидно, обусловлено, с одной стороны, увеличением количества связанных карбоксильных групп одним ионом, а с другой — увеличением прочности этих связей. Следует отметить, что в данном случае прочность пленок зависит от pH раствора соли. Возрастание pH раствора, как правило, приводит к повышению прочности пленок. 0.5 %-й раствор хлорида алюминия при pH 2 приводит к разрушению пленок в течение 15—40 мин в зависимости от природы полимера, в то время как при pH раствора 4.5 пленка не разрушается в течение 4-х суток. Свежеприготовленный 0.5%-й раствор сульфата железа (III) при pH 3 также не разрушает пленки, полученные из полимеров различной природы.

Как видно из рис. 4, зависимость прочности пленки из полиакриловой кислоты и ее сополимеров от концентрации солей в растворе над пленкой можно описать линейной зависимостью в полулогарифмических координатах:

$$\ln t/h = \ln t_w/h + K[Me^{n+}], \quad (5)$$

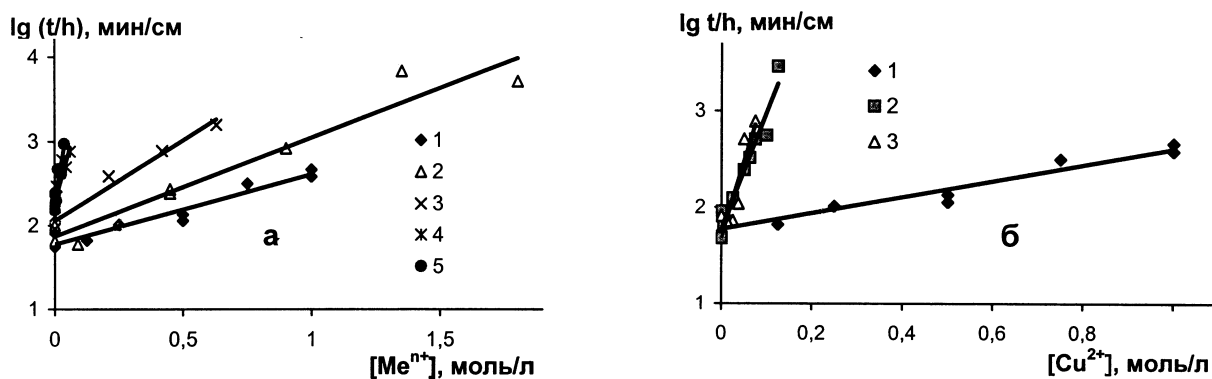


Рис. 4. Зависимость логарифма отношения времени проникновения капли раствора соли металла через пленку к толщине пленки из полиакриловой кислоты: а — от концентрации соли металла над пленкой для сульфата меди (II) (1), хлорида кальция (2), хлорида кобальта (II) (3), хлорида алюминия (4) и нитрата хрома (III) (5) при pH 4.5 (1–3) и 2 (4, 5); б — от концентрации сульфата меди (II) над пленкой для полиакриловой кислоты (1) и сополимеров акриловой кислоты с бутилакрилатом ПАБ-2 (2) и ПАБ-3 (3).

Коэффициенты корреляции ( $R$ ) прямых и величины  $K$  для ионов металлов и полимеров различной природы

Полимер	$R$	$\text{Na}^+$ (4.5)*	$R$	$\text{Ca}^{2+}$ (4.5)	$R$	$\text{Cu}^{2+}$ (4.5)	$R$	$\text{Cr}^{3+}$ (2.0)	$R$	$\text{Al}^{3+}$ (2.0)
ПАА	0.88	0	0.92	1.2	0.98	0.9	0.92	18.2	0.98	10.9
ПАБ-2	0.94	0	0.89	0.1	0.96	14.8	—	—	0.94	15.1
ПАБ-3	0.86	0	0.94	0.9	0.94	20.9	0.97	41.7	0.97	338

\* В скобках приведен рН.

где  $t$  и  $t_w$  — время, через которое раствор соли и вода проникают через пленку;  $h$  — толщина пленки;  $K$  — константа, описывающая зависимость прочности пленки от концентрации соли металла.

Значения коэффициентов корреляции прямых и констант  $K$  для различных ионов металлов и полимеров с различной гидрофобностью приведены в таблице. Величина  $K$  увеличивается при переходе от ионов щелочных и щелочно-земельных металлов к ионам металлов, образующих комплексы с карбоксильными группами полиакриловой кислоты и ее сополимеров. Наибольшая величина  $K$  наблюдается для ионов трехвалентных металлов. Увеличение гидрофобности пленки приводит к росту величины  $K$  для ионов металлов, способных образовывать комплексы с карбоксильными группами.

РЕЗЮМЕ. Досліджено стійкість плівок, утворених з поліакрилової кислоти та її кополімерів з бутилакрилатом, в широкому діапазоні концентрацій водних розчинів солей металів та рН середовища. Показано, що стійкість плівок збільшується із зростанням заряду йона металу та гідрофобності плівок. Показано, що стійкість плівок залежить від концентрації йона металу в

воді і може бути описана лінійною залежністю в напівлогарифмічних координатах; розраховані деякі константи для цих залежностей.

SUMMARY. Stability of films formed from polyacrylic acid and copolymers of acrylic acid with butylacrylate in water in wide range of concentrations of metal salts in water and of medium pH has been investigated. Stability of films increases at the increase of charge of metal ion and film hydrophobity. Dependence of film stability on metal ion concentration in water can be described by linear dependence in semilogarithmic coordinates and some constants for these dependences were calculated.

1. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. -М.: Химия, 1980.
2. Kalawole E.G., Mathieson S. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. -1979. -17, № 9. -P. 573—578.
3. Marinski J.A., Ansapach W.M. // J. Phys. Chem. -1975. -№ 5. -P. 439—443.
4. Kalawole E.G., Mathieson S. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. -1977. -15, № 10. -P. 2291—2295.
5. David C., Panw A.D., Geuskens G. // J. Polym. Sci. Pt. A. C-4. -1968. -№ 22. -P. 319—323.
6. Кисленко В.Н., Олійник Л.П. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 8. -С. 67—71.
7. Кисленко В.Н., Олійник Л.П. // Там же. -2007. -73, № 2. -С. 77—82.