



УДК 541.64:544.726

Свойства водных дисперсий сетчатых полимеров на основе N-винилкапролактама

Кущев П.О.¹, Кузнецов В.А.¹, Шаталов Г.В.¹, Вережников В.Н.¹,
Слепцова О.В.¹, Благодатских И.В.²

¹ФГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

²Учреждение российской академии наук институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Поступила в редакцию 25.06.2014 г.

Гетерофазной полимеризацией синтезированы водные дисперсии наночастиц сетчатых полимеров на основе N-винилкапролактама, стабилизированных гидрофобномодифицированным полиакриламидом. Изучено влияние концентрации неорганических солей на агрегативную устойчивость синтезированных дисперсий, которая определяется структурно-механическим и электростатическим факторами.

Ключевые слова: гетерофазная полимеризация, поли-N-винилкапролактан, гидрофобномодифицированный полиакриламид, агрегативная устойчивость.

Aqueous dispersions properties of cross-linked polymers based on N-vinylcaprolactam

Kushchev P.O.¹, Kuznetsov V.A.¹, Shatalov G.V.¹, Verezhnikov V.N.¹,
Sleptsova O.V.¹, Blagodatskih I.V.²

Voronezh State University, Voronezh

Nanoparticles of cross-linked poly-N-vinylcaprolactam, stabilized by high molecular emulsifier - hydrophobically modified polyacrylamide monohelic type in oil-in-water emulsion were synthesized. Particle sizes of obtained water dispersion were defined by dynamic light scattering and transmission electronic microscopy. It was found that synthesized dispersions are stable in time. Electrokinetic potential were measured by laser Doppler microelectrophoresis method, it have negative value, which indicates on negative charge of nanoparticle surface, caused by hydrolysis of amide groups to carboxylic. Wherein electrokinetic potential depends on pH medium. It was established, the influence of inorganic salts concentration on synthesized dispersions aggregative stability. It was shown, that threshold of rapid coagulation is much higher than in polymer dispersions synthesized with low-molecular emulsifiers. It was found that the stability factors are structure-mechanical and electrostatic barriers.

Keywords: heterophase polymerization, poly-N-vinylcaprolactam, hydrophobically modified polyacrylamide, aggregative stability.

Введение

В настоящее время водные дисперсии привлекают к себе внимание многих исследователей вследствие возможности их использования в производстве

саморегулирующихся систем вывода лекарственных препаратов. Отвечая требованиям практического применения, для связывания лекарственных веществ, ионов металлов необходимы чувствительные полимерные частицы, устойчивые в растворах разных электролитов. Устойчивость чувствительных водных дисперсий в растворах электролитов изучена при использовании поли-N-изопропилакриламида (ПИПААм) и поли-N-изопропилметакриламида (ПИПМААм) [1,2].

Заметное место в этом ряду полимеров занимает поли-N-винилкапролактан (ПВК), который обладает рядом свойств, позволяющих использовать его в биотехнологии, косметологии, производстве лекарственных препаратов и др. Среди них необходимо выделить высокую способность к комплексообразованию к белкам, ферментам, красителям; биосовместимость и способность к термоосаждению в физиологическом интервале температур [3]. Основным способом получения таких дисперсий является гетерофазная полимеризация. Исследование гетерофазной полимеризации на сегодняшний день проведено лишь на примере ограниченного круга мономеров и в присутствии низкомолекулярных ПАВ [4-6]. Методы синтеза сшитых частиц поли-N-винилкапролактан (ПВК), устойчивых при вводе электролитов, пока изучены недостаточно [7]. Как известно, использование высокомолекулярных ПАВ позволяет получать дисперсии с большей агрегативной устойчивостью, что связано с необратимостью их адсорбции на межфазной поверхности. Однако, литературных данных об использовании высокомолекулярных ПАВ в качестве стабилизаторов эмульсий полимеров недостаточно.

Целью настоящего исследования было изучение агрегативной устойчивости водных дисперсий сетчатого ПВК, стабилизированного гидрофобномодифицированным полиакриламидом (ГМПААм), в растворах различных электролитов.

Эксперимент

Водные дисперсии сетчатого ПВК получены в условиях гетерофазной полимеризации по методике описанной в работе [8], с использованием гидрофобномодифицированного полиакриамида монокислотного типа в качестве стабилизатора, который синтезирован по методике [9]. В коническую колбу помещают водный раствор гидрофобномодифицированного полиакриамида и прибавляют раствор N-винилкапролактама (ВК) и N,N-метилден-бис-акриламида (МБААм) в толуоле. Затем проводят ультразвуковое диспергирование на приборе УЗД 1-0.1/22 в течение 10 мин на максимальной мощности. Полученную дисперсию переливают в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, через раствор барботируют Ag . Смесь нагревают при интенсивном перемешивании до 70°C , и в реакционную массу вводят водный раствор персульфата калия, и выдерживают в этих условиях в течение 5 часов. Затем нагревание убирают, и не прекращая перемешивания, охлаждают до комнатной температуры. Полученную дисперсию подвергают диализу в динамических условиях через целлофановую мембрану, предварительно вымоченную в растворе ZnCl_2 .

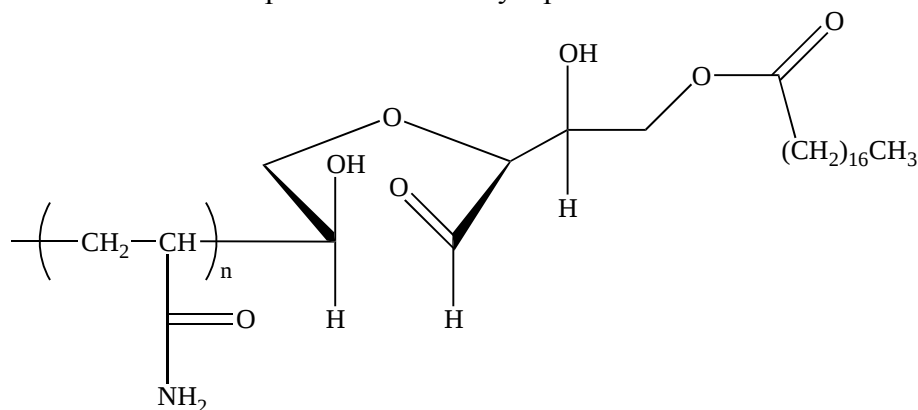
Электрокинетический потенциал измерен на приборе Malvern Zetasizer Nano, методом лазерного доплеровского микро-электрофореза. Порог быстрой коагуляции (ПБК) определен по величине минутной мутности на нефелометре НФМ.

Размер частиц определен с помощью спектрометра Photocor Complex при длине волны 647 нм и мощности 25 мВт под углом 90° градусов, время измерения 60 секунд. Диализ проведен в статических условиях с применением целлюлозной

мембраны.

Обсуждение результатов

Проведено изучение гетерофазной полимеризации ВК, который обладает биосовместимостью и нетоксичностью. В качестве эмульгатора использовали ГМПААм монокхелового типа с различной молекулярной массой.



ГМПААм

Полимеризацию ВК в присутствии в качестве сшивающего агента N,N-метиленабисакриламида проводили в прямой эмульсии с использованием инициатора радикального процесса персульфата калия. Установлено влияние молекулярной массы и концентрации ГМПААм на размер и агрегативную устойчивость образующихся полимерных частиц в водной дисперсии. Найдено, что величина молекулярной массы ГМПААм в интервале 300-1600 кДа заметного влияния на размер частиц полимерной дисперсии не оказывает, однако, с увеличением молекулярной массы при одинаковых концентрациях сомономеров и высокомолекулярного стабилизатора увеличивается доля коагулюма. Это связано, по-видимому, с тем что при значительном увеличении молекулярной массы ГМПААм, число его макромолекул в адсорбционном слое уменьшается и в непрерывной фазе остается некоторое количество макромолекул ГМПААм, которое благодаря их высокой склонности к ассоциации [10] происходит их взаимодействие за счет образования водородных связей с полимерными частицами, включающими в адсорбционном слое макромолекулы ГМПААм, что приводит к снижению агрегативной устойчивости полимерных частиц и их коагуляции. В то же время с уменьшением концентрации ГМПААм при одинаковой молекулярной массе наблюдается уменьшение количества коагулюма и при концентрации вблизи или ниже ККМ образуются практически монодисперсные системы (рис.1). На рисунке 2 показано ПЭМ-изображение полученных полимерных частиц, которое свидетельствует о форме близкой к сфере.

Известно [11], что при использовании в качестве эмульгаторов высокомолекулярных ПАВ основным фактором устойчивости является структурно-механический барьер. Для выявления возможности вклада других факторов в суммарную устойчивость дисперсии ПВК определено значение электрокинетического потенциала (ζ), которое имеет отрицательное значение, что свидетельствует об отрицательном заряде исследованных полимерных частиц (табл.1). Это может быть объяснено тем, что в процессе синтеза при иницировании

полимеризации персульфатом калия в кислой среде происходит частичный гидролиз амидных групп полиакриламидного фрагмента ГМПААм.

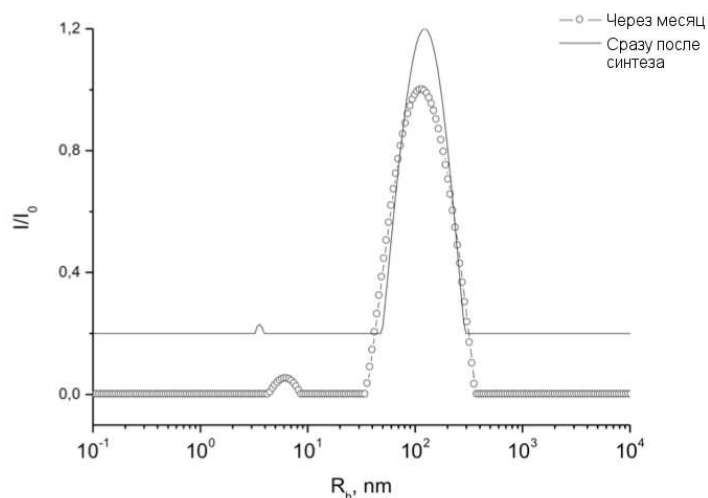


Рис. 1. Кривые распределения размера частиц полимерной дисперсии (ГМПААм 500 кДа)

Причем значение ζ зависит от pH среды. Найденные различие в величинах ζ связано с тем, что при $\text{pH} < 4$ $-\text{COOH}$ группы находятся преимущественно в карбокси форме. При $\text{pH} > 4$ происходит смещение равновесия в сторону ациформы.

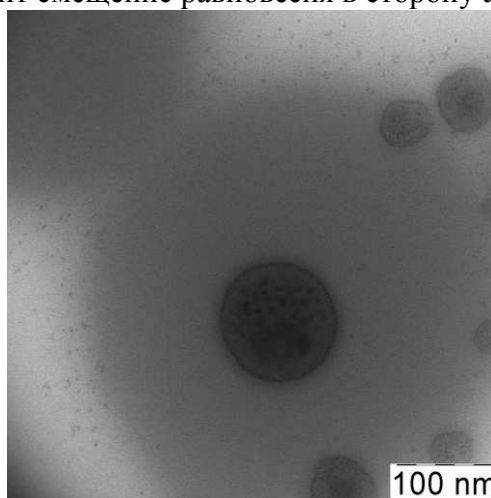


Рис.2. ПЭМ-изображение полимерных частиц

Таблица 1. Электрокинетические характеристики синтезированной полимерной дисперсии на основе ПВК и ГМПААм

Латекс	ζ , mV	Mob, $\mu\text{mcm/Vs}$	Cond, mS/cm
Диализованный (pH=6.7)	-21.1	-1.652	0.0547
Недиализованный (pH=2.3)	-2.67	-0.2091	1.96

Исследование влияния природы и содержания неорганических солей на агрегативную устойчивость водных дисперсий сетчатого ПВК, стабилизированных ГМПААм проведено на примере NaCl , CaCl_2 и LaCl_3 . Зависимость минутной мутности дисперсий от концентрации солей представлен на рис.3-5.

Анализ полученных значений ПБК (табл.2) показывает, что минимальные концентрации солей, необходимых для наступления быстрой коагуляции

существенно больше, чем для коллоидных систем с электростатическим фактором устойчивости. Это подтверждает то, что преобладающим фактором является структурно-механический барьер, т.е. значительная часть электролита после нейтрализации поверхностного заряда частиц ПВК расходуется на его взаимодействие с макромолекулами ГМПААм, приводящее к коагуляции вследствие высаливания. Это проявляется на примере NaCl и CaCl₂.

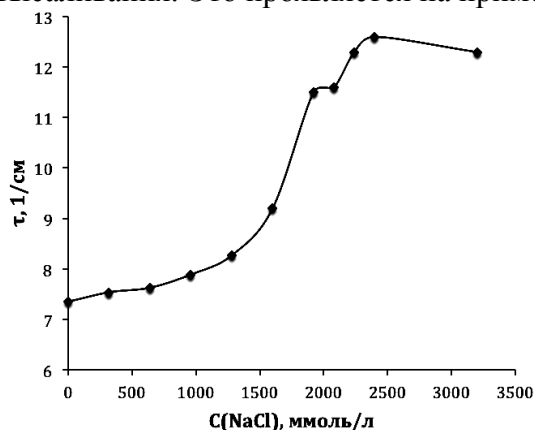


Рис. 3. Зависимость минутной мутности дисперсии сетчатого ПВК синтезированного на ГМПААм (pH=6.7) от концентрации NaCl

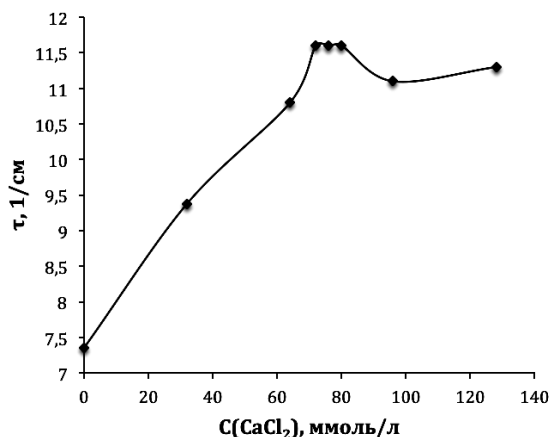


Рис. 4. Зависимость минутной мутности дисперсии сетчатого ПВК синтезированного на ГМПААм (pH=6.7) от концентрации CaCl₂

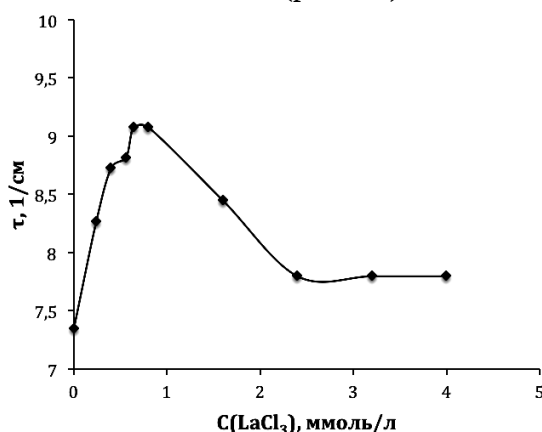


Рис. 5. Зависимость минутной мутности дисперсии сетчатого ПВК синтезированного на ГМПААм (pH=6.7) от концентрации LaCl₃

Таблица 2. Значения ПВК дисперсий полимерных частиц

Электролит	ПВК дисперсий сетчатого ПВК, стабилизированного ГМПААм ($\zeta=-21,1$ мВ), ммоль/л	ПВК полистирольных латексов, стабилизированных низкомолекулярными ПАВ (ζ от -20 до -30 мВ), ммоль/л
NaCl	2400	500-900
CaCl ₂	76	10-30
LaCl ₃	0.6	0.6-1.2

В случае же LaCl₃ происходит агрегация частиц ПВК при концентрациях электролита соизмеримых с ПВК характерными для коллоидных систем с электростатическим фактором устойчивости. Однако, дальнейшее добавление LaCl₃

приводит к разрушению агрегатов, о чем свидетельствует резкое снижение величины мутности (рис.5). Выявленная обратимая коагуляция в случае LaCl_3 вызвана, очевидно, избыточной сорбцией многозарядного иона La^{3+} на нейтрализованной поверхности полимерных частиц [12], приводящих к перезарядке частиц и, как следствие, к электростатическому отталкиванию.

Заключение

В результате проведенного исследования определены оптимальные условия синтеза наноразмерных частиц сетчатого ПВК гетерофазной полимеризацией при использовании в качестве высокомолекулярного стабилизатора гидрофобномодифицированного полиакриламида монокислотного типа. Установлено, что устойчивость синтезированных полимерных дисперсий сетчатого ПВК определяется совокупным структурно-механическим и электростатическим факторами, с преобладанием первого.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 1296.

Список литературы

1. Lowe T.L., Tenhu H. Interactions of thermally responsive polyelectrolyte latices with low molar mass organic molecules studied by light scattering // *Macromolecules*. 1998. V. 31. pp. 1590.
2. Lowe T.L., Virtanen J., Tenhu H. Hydrophobically modified responsive polyelectrolytes // *Langmuir*. 1999. V. 15. pp. 4259.
3. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды М. Наука, 1998. 252 с.
4. Gritskova I.A., Papkov V.S., Krashennnikova I.G. et al. Heterophase Polymerization of Styrene in the Presence of Organosilicon Compounds of Various Natures // *Polymer Science Series A*. 2007. V. 49. No 3. pp. 235-241.
5. Gritskova I.A., Kopylov V.M., Simakova G.A. et al. Polymerization of styrene in the presence of organosilicon surfactants of various natures // *Polymer Science Series B*. 2010. V. 52. No 9-10. pp. 542-548.
6. Prokopov N.I., Gritskova I.A., Kiryutina O.P. et al. The mechanism of surfactant-free emulsion polymerization of styrene // *Polymer Science Series B*. 2010. V. 52. No 5-6. pp. 339-345.
7. Laukkanen A., Wiedmer S.K., Varjo S. et al. Stability and thermosensitive properties of various poly-N-vinylcaprolactam microgels // *Colloid Polym Sci*. 2002. V. 280. pp. 65-70.
8. Куцев П.О., Кузнецов В.А., Благодатских И.В. Тез. докл. VI Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2014» М. 2014. Т. 1. С.112.
9. Иванова Е.М. Синтез гидрофобно модифицированного полиакриламида в обратных миниэмульсиях: дис. канд. хим. Наук, ИНЭОС РАН. Москва, 2007. 116 с.
10. Blagodatskikh I., Tikhonov V., Ivanova E. et al. New Approach to the Synthesis of Polyacrylamide in Miniemulsified Systems // *Macromol. Rapid Commun*. 2006. V. 27. pp. 1900-1905
11. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Л. 1981. 252 с.
12. Нейман Р.Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов – . Воронеж. изд-во ВГУ. 1980. 236 с.

References

1. Lowe T.L., Tenhu H. Interactions of thermally responsive polyelectrolyte latices with low molar mass organic molecules studied by light scattering, *Macromolecules*, 1998, V. 31, pp. 1590.
2. Lowe T.L., Virtanen J., Tenhu H. Hydrophobically modified responsive polyelectrolytes, *Langmuir*, 1999, V. 15, pp. 4259.
3. Kirsh Yu.E. Poli-N-vinilpirrolidon i drugie poli-N-vinilamidy, M. Nauka, 1998, 252 p.
4. Gritskova I.A., Papkov V.S., Krashenninnikova I.G. et al. Heterophase Polymerization of Styrene in the Presence of Organosilicon Compounds of Various Natures, *Polymer Science Series A.*, 2007, V. 49, No 3, pp. 235-241.
5. Gritskova I.A., Kopylov V.M., Simakova G.A. et al. Polymerization of styrene in the presence of organosilicon surfactants of various natures, *Polymer Science Series B.*, 2010, V. 52, No 9-10, pp. 542-548.
6. Prokopov N.I., Gritskova I.A., Kiryutina O.P. et al. The mechanism of surfactant-free emulsion polymerization of styrene, *Polymer Science Series B.*, 2010, V. 52, No 5-6, pp. 339-345.
7. Laukkanen A., Wiedmer S.K., Varjo S. et al. Stability and thermosensitive properties of various poly-N-vinylcaprolactam microgels, *Colloid Polym Sci.*, 2002, V. 280, pp. 65-70.
8. Kushhev P.O., Kuznecov V.A., Blagodatskih I.V. Tez. dokl. VI Vserossiiskoj Karginskoj konferencii «Polimery-2014» M. 2014, V. 1, pp. 112.
9. Ivanova E.M. Sintez gidrofobno modifitsirovannogo poliakrilamida v obratnykh miniemul'siyakh: dis. kand. khim. nauk; INEOS RAN, Moskva, 2007, pp.116.
10. Blagodatskih I., Tikhonov V., Ivanova E. et al. New Approach to the Synthesis of Polyacrylamide in Miniemulsified Systems, *Macromol. Rapid Commun.*, 2006, V. 27, pp. 1900-1905
11. Abramzon A.A. Poverhnostno-aktivnye veshchestva, L., 1981, 252 p.
12. Nejman R.Je. Ocherki kolloidnoj himii sinteticheskikh lateksov, Voronezh. izd-vo VGU, 1980, 236 p.

Куцев Петр Олегович – магистр, химический факультет Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (473)2208956

Кузнецов Вячеслав Алексеевич – д.х.н., проф. кафедры химии высокомолекулярных соединений и коллоидов Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (473)2208956

Благодатских Инэса Васильевна - д.х.н., в.н.с. ИНЭОС РАН, Москва

Шаталов Геннадий Валентинович - д.х.н., проф., заведующий кафедрой химии высокомолекулярных соединений и коллоидов Воронежского государственного университета, Воронеж

Вережников Виктор Николаевич - д.х.н., проф. кафедры химии высокомолекулярных соединений и коллоидов Воронежского государственного университета, Воронеж

Слепцова Ольга Валентиновна – к.х.н., доц. кафедры химии высокомолекулярных соединений и коллоидов Воронежского государственного университета, Воронеж

Kushchev Petr O. – master of chemistry, chemical faculty of Voronezh State University, Voronezh, e-mail: peter.kushev@gmail.com

Kuznetsov Vyacheslav A. - Dr. Sci., professor of chair of polymer sciences and colloids, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: kuznets@comch.ru

Blagodatskih Inesa V. - Dr. Sci., lead scientific fellow of A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow

Shatalov Gennady V. - Dr. Sci., head of chair of polymer sciences and colloids, Voronezh State University, Voronezh

Verezhnikov Victor N. - Dr. Sci., professor of chair of polymer sciences and colloids, Voronezh State University, Voronezh

Sleptsova Olga V. – Ph.D., associative professor of chair of polymer sciences and colloids, Voronezh State University, Voronezh