

УДК 541(515+64)

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ Li и Cu

Э.И. Фатуллаев¹, Е.Б. Тарабукина², К.А. Абзаева³, А.П. Филиппов²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», г. Санкт-Петербург

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук», г. Санкт-Петербург

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Иркутский институт химии СО РАН им. А. Е. Фаворского», г. Иркутск

Методами статического и динамического рассеяния света исследовано поведение образцов литиевой и двойной литиево-медной неполных солей полиакриловой кислоты в 0.5M NaCl. Определены их характеристические вязкости, средневесовые молекулярные массы, вторые вириальные коэффициенты, радиусы инерции и гидродинамические радиусы макромолекул. Показано, что в растворах двойной соли с Li и Cu формируются надмолекулярные структуры за счет специфических взаимодействий атомов Cu.

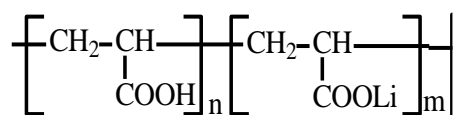
Ключевые слова: полиакриловая кислота, металлическая соль полиакриловой кислоты, молекулярная гидродинамика, светорассеяние.

DOI: 10.26456/vtchem2

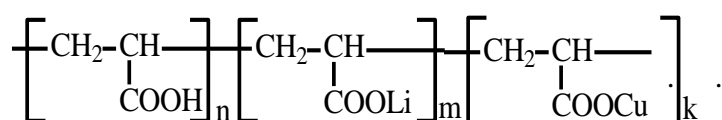
Одной из перспективных тем научных исследований является получение синтетических полимеров с улучшенными биофармацевтическими характеристиками, которые определяют многоплановость их использования в медицине [1–6]. Направленный синтез таких полимеров открывает возможность решения актуальной проблемы – разработки принципиально новых высокомолекулярных материалов, предназначенных специально для взаимодействия с биологической средой. Полимерные комплексы, содержащие в своем составе ионогенные группы, биоэлементы и наночастицы, которые обуславливают многообразие практически значимых свойств, способны к комплементарным конформационным превращениям и кооперативному связыванию, к невалентным взаимодействиям с биологическими объектами. Металлические соли полиакриловой кислоты представляют значительный теоретический и практический интерес благодаря особенностям их структуры и широкому спектру

фармакологического действия [2–6]. Присущие им специфические свойства определяют возможность их использования в качестве принципиально новых высокоэффективных потенциальных лекарственных препаратов. В частности, двойная соль полиакриловой кислоты с Li и Cu обладает чрезвычайно эффективными бактерицидными, фунгицидными, бактериостатическими свойствами и проявляет высокий гемостатический эффект [6].

Несмотря на широкий спектр биологической активности полимерных солей металлов, их поведение в растворах изучено недостаточно. Настоящая работа направлена на исследование молекулярных и конформационных характеристик полиметаллоакрилатов в водно-солевых растворах и влияния на них типа металла. Для решения указанной задачи было изучено поведение в водных растворах неполных солей полиакриловой кислоты (ПАК) с литием (ПАК-Li)



и неполной двойной соли ПАК, содержащей литий и медь (ПАК-Li+Cu),



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПАК-Li и ПАК-Li+Cu были синтезированы согласно методике, описанной в [5; 6], с использованием для модификации образца ПАК с молекулярной массой (ММ) 1 400 000 г/моль. Массовое содержание металлов в полимерах составило 8 – 9 % при равных массовых долях Li и Cu в образце ПАК-Li+Cu.

Исследования полиметаллоакрилатов проводили методами молекулярной гидродинамики и оптики в водных растворах 0.5 М NaCl. Характеристическую вязкость, $[\eta]$, измеряли в вискозиметре Оствальда, время течения растворителя составило 70.4 с. Статическое (СРС) и динамическое рассеяние света (ДРС) изучали на установке Photocor FC с He-Ne лазером Spectra Physic (Россия) (длина волны 632.8 нм). Гидродинамические радиусы рассеивателей R_h рассчитывали методом регуляризации по данным ДРС. Метод СРС использовали для получения средневесовой молекулярной массы M_w , второго вириального коэффициента A_2 и радиуса инерции R_g . Измерения интенсивности рассеянного света I проводили в интервале углов рассеяния от 45 до 135°. Для обработки результатов использовали

теорию Зимма [7], поскольку асимметрия рассеянного света была высокой. Инкремент показателя преломления, dn/dc , измеряли на рефрактометре КЕМ Refractometer RA-620 (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения характеристической вязкости были получены из отрезка, отсекаемого от оси ординат зависимости η_{sp}/c (где η_{sp} – удельная вязкость) от концентрации c (рис. 1). Они составили 360 и 290 $\text{см}^3/\text{г}$ для ПАК-Li и ПАК-Li+Cu соответственно (табл. 1). Величины константы Хаггинса K' имеют значения 0.3 – 0.4, типичные для гибкоцепных полимеров в хороших растворителях.

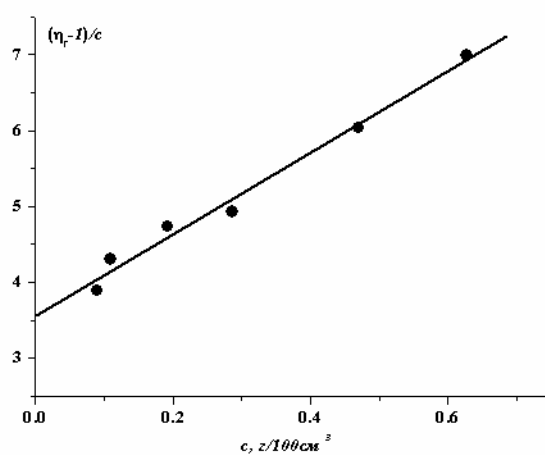


Рис. 1. Зависимость $(\eta_r - 1)/c$ от c для раствора ПАК-Li в 0.5 М NaCl

Диаграмма Зимма для раствора образца ПАК-Li+Cu показана на рис. 2. Определенные из нее величины M_w , A_2 и R_g приведены в табл. 1. Здесь также даны значения этих параметров для ПАК-Li, которые были рассчитаны из аналогичной диаграммы.

Как показал метод ДРС, диффузия в исследуемых растворах солей ПАК характеризуется одной модой. Это иллюстрирует распределение по гидродинамическим размерам, полученное для раствора ПАК-Li (рис. 3).

Значения гидродинамического радиуса увеличивались с разбавлением (рис. 4), вероятно, из-за ослабления гидродинамических взаимодействий в растворах. В табл. 1 приведены величины гидродинамического радиуса R_{h0} , определенные экстраполяцией R_h к нулевой концентрации. Следует отметить большие значения R_{h0} , что соответствует большим M_w .

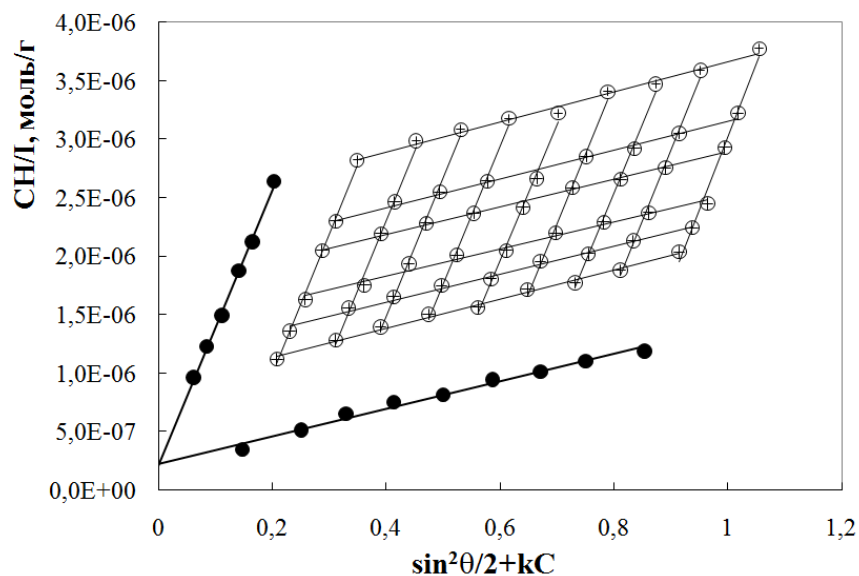


Рис. 2. Диаграмма Зимма для ПАК-Li+Cu в растворе 0.5M NaCl

Таблица 1. Молекулярные и гидродинамические характеристики солей ПАК

Полимер	$[\eta]$, см ³ /г	K'	dn/dc , см ³ /г	M_w , $\times 10^{-6}$	$A_2 \times 10^4$, см ³ моль/г	R_g , нм	R_{h0} , нм	R_g/R_h	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/град/ моль ^{1/3}
ПАК-Li	360	0.43	0.155	1.38	6.7	81	43	1.9	2.90
ПАК-Li-Cu	290	0.29	0.151	4.38	5.9	85	49	1.7	3.50

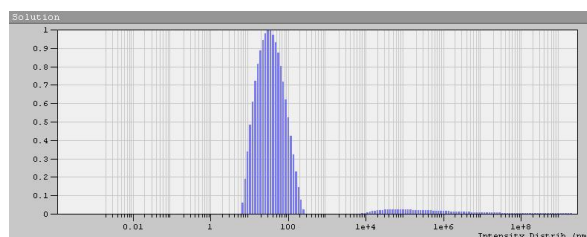


Рис. 3. Распределение $I(R_h)$ для образца ПАК-Li в растворе 0.5M NaCl при концентрации $c = 0.0016$ г/см³ и угле рассеяния 90°

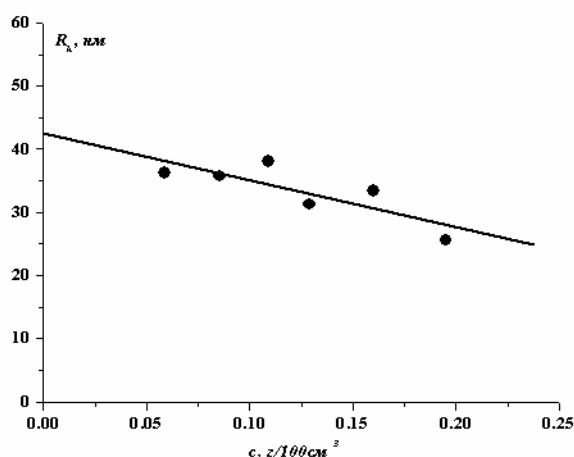


Рис. 4. Зависимость R_h от c для раствора ПАК-Li в 0.5M NaCl

Из табл. 1 можно видеть, что значения гидродинамического инварианта A_0 для исследуемых систем близки к его среднестатистическому значению для гибкоцепных полимеров в конформации гауссова клубка ($3.2 \times 10^{-10} \text{ эрг/град/моль}^{1/3}$) [8]. Отношение R_g/R_{h0} также находится в пределах (1.73–2.05), что характерно для гауссовых клубков [9]. Вместе с тем молекулярная масса ПАК-Li+Cu более чем в 3 раза превышает ММ исходного образца ПАК, в то время как ММ образца ПАК-Li соответствует ММ не модифицированной поликислоты. Таким образом, полученные данные свидетельствуют 000000000000000000

Благодарности. Работа выполнена при финансировании ФАНО Российской Федерации (номер гос. регистрации темы No AAAA-Ф 16-116071450046-9).

Список литературы

1. К.А. Абзаева, М.Г. Воронков, В.А. Лопыров, ВМС. 1997. 39Б, 11. С.1883–1904.
2. К.А. Абзаева, М.Г. Воронков, Л.В. Жилицкая, О.А. Сергеева, С.Г. Малыхина, Т.В. Фадеева. // Докл. акад. наук. 2010. 432, (6). С. 827–829.
3. L.A. Ostrovskaya, D.B. Korman, N.V. Bluhterova, M.M. Fomina, V.A. Rikova, S.A. Abzaeva, L.V. Zhilitskaya, N.O. Yarosh. // Biointerface Research in Applied Chemistry, 2014. V.4, № 4. P.816–819.

4. К.А. Абзаева, Л.Е. Зеленков. // Изв. Академии наук. Сер. Химическая. 2015. № 6. С.1233–1239.
5. М.Г. Воронков, К.А. Абзаева, Л.В. Жилицкая, В.А. Макаров, Г.Г. Белозерская, Л.С. Малыгина, С.Г. Малыгина, О.А. Сергеева // Патент РФ. 2424813 от 03.09.2008, Б.И. № 212011.
6. К.А. Абзаева, Л.В. Жилицкая, В.А. Макаров, Г.Г. Белозерская, Л.С. Малыгина, О.Е. Неведрова, Т.В. Фадеева, Е.Г. Григорьев, Патент РФ, 2 585 366 от 10.06.2014, Бюл. № 15 от 27.05.2016
7. В.Е. Эскин. Рассеяние света растворами полимеров. Л.: Наука, 1986.
8. V.N. Tsvetkov. Rigid-Chain Polymers, New York: Plenum Press. 1989.
9. W. Burchard. Advances in Polymer Science V.143.

HYDRODYNAMIC AND CONFORMATIONAL PROPERTIES OF POLYACRYLIC ACID MODIFIED BY LITHIUM AND COPPER

E.I. Fatullaev¹, E.B. Tarabukina², K.A. Abzaeva³, A.P. Filippov²

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

²Institution of Russian Academy of Sciences, Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg

³The A.E.Favorsky Institute of Chemistry, Irkutsk

The behavior of samples of lithium and double lithium-copper incomplete salts of polyacrylic acid in a 0.5 molar aqueous solution of sodium chloride was studied using static and dynamic light scattering methods. Their intrinsic viscosity, weight average molecular weight, second virial coefficient, radius of gyration and hydrodynamic radius of macromolecules were determined. It was shown that large supramolecular structures formed in solutions of the double salt with Li and Cu, due to coordination interactions of Cu atoms.

Keywords: *polyacrylic acid, metallic salt of polyacrylic acid, molecular hydrodynamics, light scattering.*

Об авторах:

ФАТУЛЛАЕВ Эмиль Илгамович – студент (магистрант) СПбПУ,
e-mail: ximik53@yandex.ru

ТАРАБУКИНА Елена Борисовна – к. ф.-м. н., ст. научный
сотрудник, ИВС РАН, e-mail: len.ta@mail.ru

АБЗАЕВА Клавдия Алсыковна – к.х.н., ст. научный сотрудник
ИрИХ СО РАН, e-mail: abzaeva@irioch.irk.ru

ФИЛИППОВ Александр Павлович – д.ф.-м.н., зав. лаб. ИВС
РАН, e-mail: afil@imc.macro.ru

Поступила в редакцию 24 декабря 2017 года