

УДК 541.64:539.2.546.62

## ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 1996 г. Е. В. Ануфриева, Р. А. Громова, В. Б. Лущик, Т. Н. Некрасова, М. Г. Краковяк

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 25.12.95 г.

Методом поляризованной люминесценции изучено взаимодействие макромолекул сополимера акриламида–акриловая кислота с ионами  $\text{Al}^{3+}$  в водно-солевых растворах. Исследование проведено путем определения времен релаксации, характеризующих внутримолекулярную подвижность макромолекул, и анализа их изменений при добавлении в раствор сополимера ионов  $\text{Al}^{3+}$ . Разработан метод определения доли стабильных мостиковых связей, образованных ионами  $\text{Al}^{3+}$ , в макромолекулах сополимера, основанный на использовании полимера-конкурента. Определена доля стабильных мостиковых связей в макромолекулах сополимера различного состава при разной длительности взаимодействия  $\text{Al}^{3+}$ -сополимер.

Электростатические взаимодействия ионов поливалентных металлов с ионизованными группами полимера в растворе оказывают существенное влияние на структуру макромолекул и на взаимодействия между ними [1].

Взаимодействие водорастворимых полимеров с ионами редкоземельных элементов приводит к компактизации макромолекулярного клубка, что проявляется как в уменьшении удельной вязкости раствора полимера, так и в увеличении времен релаксации, характеризующих внутримолекулярную подвижность полимерных цепей в растворе. Это показано на примере полиакриловой и полиметакриловой кислот [1].

В настоящей работе с целью выяснения роли ионогенных групп, входящих в состав макромолекул, в процессах взаимодействия водорастворимых полимеров с ионами поливалентных металлов и в структурообразовании в растворах полимеров исследованы сополимеры с варьируемым содержанием ионогенных групп.

Цель работы – установление структурных изменений в макромолекулах сополимеров при низком содержании солей алюминия ( $(1\text{--}5) \times 10^{-4}$  моль/л) в растворе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали сополимеры акриламида и акриловой кислоты (АК) с варьируемым содержанием ионогенных групп–звеньев АК (6, 13, 20, 26, 40, 46, 54 мол. %). В качестве соли поливалентно-

го металла использовали алюмокалиевые квасцы  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ . Исследования проводили при низкой концентрации ионов  $\text{Al}^{3+}$  в растворе, не превышающей  $5 \times 10^{-4}$  моль/л, ионной силе 0.5 M  $\text{NaCl}$  и низкой концентрации полимера в растворе 0.025–0.25% ( $(0.35\text{--}3.5) \times 10^{-2}$  моль/л).

Об образовании внутримакромолекулярных контактов при взаимодействии клубков с ионами  $\text{Al}^{3+}$  судили по изменению времени релаксации  $\tau_{\text{вмп}}$ , характеризующего внутримолекулярную подвижность полимерных цепей.

Для определения  $\tau_{\text{вмп}}$  использовали метод поляризованной люминесценции и люминесцентно меченные полимеры, в которых доля звеньев с ковалентно присоединенными люминесцирующими группами не превышала 0.2 мол. % [2, 3]. Поляризацию люминесценции измеряли на установке, описанной ранее [4], длительность люминесценции определяли на флуорометре ГОИ ИФ-39.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что при взаимодействии  $\text{Al}^{3+}$  с ионизованными группами сополимера акриламида–АК в водном растворе существенно уменьшается внутримолекулярная подвижность полимера. Как видно из рис. 1,  $\tau_{\text{вмп}}$  возрастает от 7 до 100–120 нс для сополимера с 26 мол. % АК при введении в раствор ( $3\text{--}3.5) \times 10^{-4}$  моль/л  $\text{Al}^{3+}$ . Это указывает на компактизацию макромолекулярного клубка. Действительно, удельная вязкость раствора сополимера  $\eta_{\text{уд}}/c$  в этом случае уменьшается от 1.1 до 0.04 дл/г (рис. 1а). Изменения  $\tau_{\text{вмп}}$  и  $\eta_{\text{уд}}/c$  указывают на формирование внутримакромолекулярных мостиковых связей  $\text{Al}^{3+}$ -полимер, которые и приводят к компактизации клубка

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант N T7 000), а также Международного научного фонда и Правительства России (грант N T7 300).

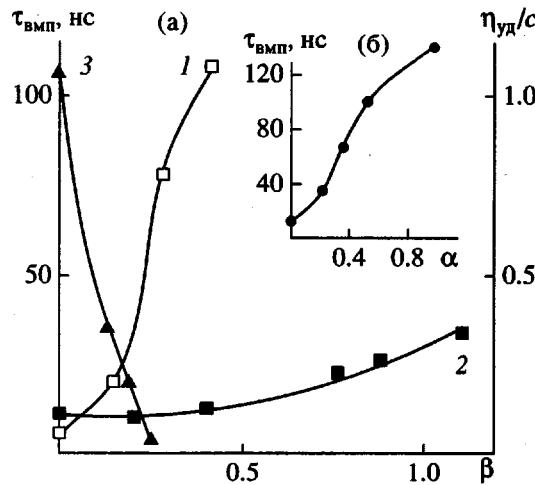


Рис. 1. Зависимости  $\tau_{\text{BMP}}$  (1, 2) и  $\eta_{\text{уд}}/c$  (3) от  $\beta = [\text{Al}^{3+}]/[\text{AK}]$  для сополимера акриламид-АК (26 мол. %) в водно-солевом (0.5 M NaCl) растворе при pH 7.6 (1, 3) и 4.0 (2) и концентрации полимера 0.025 (1, 2) и 0.2% (3),  $T = 25^\circ\text{C}$  (а), а также зависимость  $\tau_{\text{BMP}}$  от степени ионизации карбоксильных групп  $\alpha$  для того же сополимера при  $\beta = 0.25$  (б).

и к росту внутримолекулярной заторможенности полимерных цепей.

С увеличением содержания  $\text{Al}^{3+}$  в водном растворе полимера, или величины  $\beta = [\text{Al}^{3+}]/[\text{AK}]$  – количества ионов  $\text{Al}^{3+}$ , приходящихся на одно звено АК в полимере,  $\tau_{\text{BMP}}$  возрастает (рис. 1а). Этот рост тем значительнее, чем больше ионизированных групп в исследуемом полимере, выше pH раствора (рис. 1) и содержание звеньев АК в сополимере (рис. 2). При содержании звеньев АК 6% в полимере  $\tau_{\text{BMP}}$  слабо изменяется с увеличением  $\beta$ . Напротив, при содержании звеньев АК 46%, как и в ионизированной ПАК, рост  $\tau_{\text{BMP}}$  при повышении  $\beta$  происходит при более низком содержании  $\text{Al}^{3+}$  и в узком интервале изменения  $\beta$ . Влияние групп АК на структурообразование в водном растворе сополимера в присутствии  $\text{Al}^{3+}$  становится значительным при содержании этих групп в сополимере выше 20% (рис. 2).

Интересно, что  $\tau_{\text{BMP}}$  возрастает с увеличением длительности взаимодействия сополимера с  $\text{Al}^{3+}$  в растворе. Следовательно, степень компактизации клубков в водном растворе сополимера определяется временем взаимодействия групп АК сополимера с ионами  $\text{Al}^{3+}$ , т.е. временем формирования контактов  $\text{Al}^{3+}$ -сополимер  $t_{\text{форм}}$  (рис. 2б).

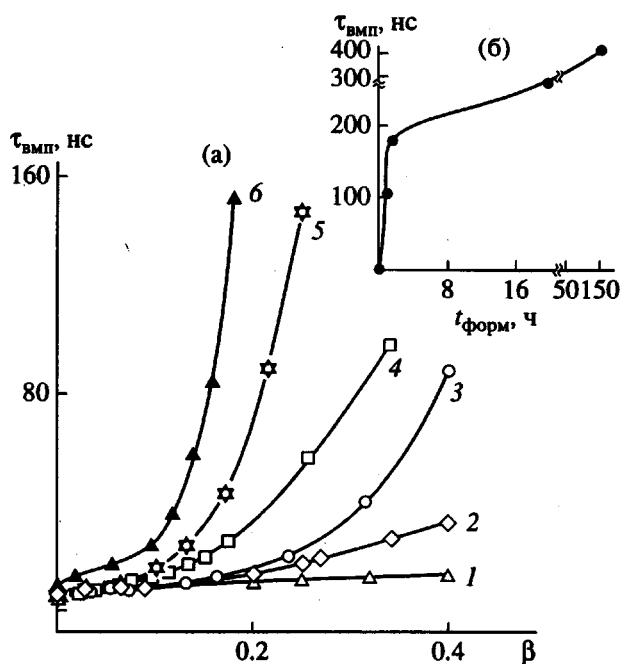


Рис. 2. Зависимость  $\tau_{\text{BMP}}(\beta)$  для сополимеров акриламид-АК с содержанием звеньев АК 6 (1), 13 (2), 20 (3), 26 (4), 46 мол. % (5) и ПАК (6) в водно-солевом (0.5 M NaCl) растворе при pH 7.6 и концентрации полимера 0.025%,  $T = 25^\circ\text{C}$  (а), а также зависимость  $\tau_{\text{BMP}}$  от времени взаимодействия сополимера акриламид – АК (26 мол. %) с ионами  $\text{Al}^{3+}$  в тех же условиях (б).

Важным вопросом в исследовании структурообразования в растворе  $\text{Al}^{3+}$ -полимер является вопрос о стабильности мостиковых связей  $\text{Al}^{3+}$ -АК, образующихся на разных стадиях процесса, и ее изменении при изменении состава сополимера акриламид-АК или при переходе от сополимера АК-акриламид к гомополимеру АК. Для ответа на этот вопрос изучали реакцию конкурентного взаимодействия.

$$\begin{aligned} &[(\text{сополимер}-\text{Al}^{3+}) + \text{ПАК}] = \\ &= [(\text{сополимер} + (\text{Al}^{3+}-\text{ПАК})) \end{aligned}$$

Обнаружено, что все сополимеры акриламид-АК отдают связанные ионы  $\text{Al}^{3+}$  гомополимеру ПАК, но доля ионов  $\text{Al}^{3+}$ , оставшихся на сополимере, зависит как от  $t_{\text{форм}}$ , так и от времени конкурентного взаимодействия  $t_{\text{конк}}$  в системе  $[(\text{сополимер}-\text{Al}^{3+}) + \text{ПАК}]$ . Для определения доли  $\theta$  ионов  $\text{Al}^{3+}$ , связанных с сополимером, измеряли зависимости поляризации люминесценции  $P$  исследуемого раствора  $[(\text{сополимер}-\text{Al}^{3+}) + \text{ПАК}^*]$  от  $t_{\text{конк}}$  при разном времени  $t$  взаимодействия сополимера с  $\text{Al}^{3+}$  (от нескольких минут до нескольких суток) в системе  $(\text{сополимер}-\text{Al}^{3+})$ . Звездочкой обозначен меченный люминесцирующей меткой компонент системы. Значение  $\theta$  определяли по величине значений  $1/P$ , градуировочной зависи-

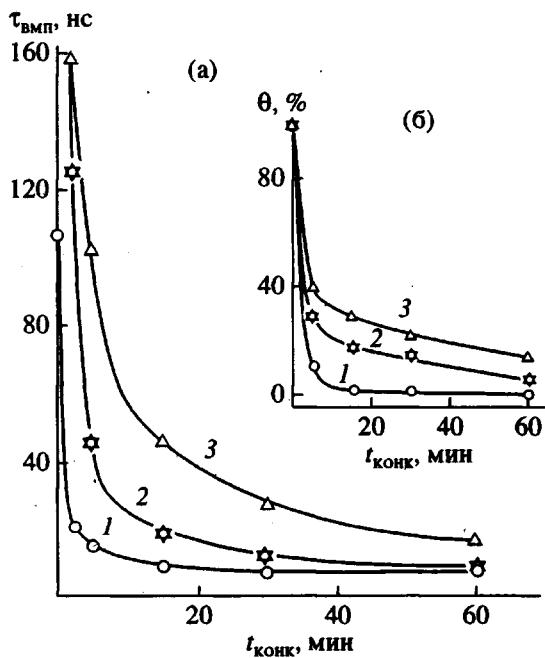


Рис. 3. Зависимости  $\tau_{вип}$  (а) и  $\theta$  (б) от времени конкурентного взаимодействия  $t_{конк}$  для системы сополимер акриламид – АК (26 мол. %) с ионами  $Al^{3+}$  при различных значениях времени формирования контактов сополимер –  $Al^{3+}$ :  $t_{форм} = 1$  (1), 19 ч (2), 6 суток (3);  $[ПАК] : [АК] = 2.7$ ; 0.5 M NaCl; степень ионизации  $\alpha = 0.5$ ;  $[Al^{3+}] : [AK] = 0.25$ ;  $[AK] = 1.7 \times 10^{-3}$  моль/л;  $T = 25^\circ C$ .

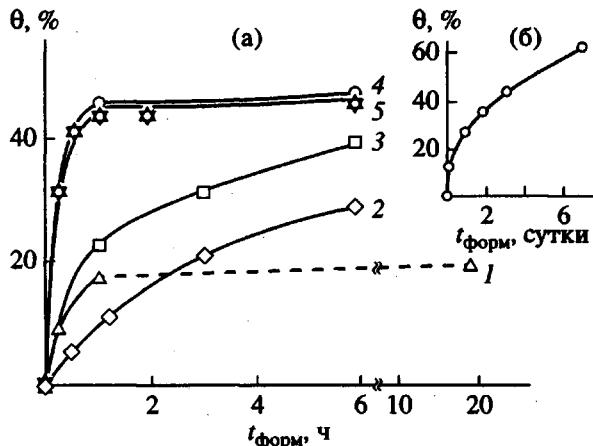


Рис. 4. Зависимости  $\theta(t_{форм})$  для системы сополимер акриламид АК с ионами  $Al^{3+}$ . Содержание звеньев АК 6 (1), 13 (2), 26 (3), 33 (4), 54 мол. % (5) (а) и 20 мол. % (б); степень ионизации  $\alpha = 0.7$  (а) и 0 (б);  $[AK] = 1.7 \times 10^{-3}$  (а),  $0.7 \times 10^{-3}$  моль/л (б); 0.5 M NaCl;  $[Al^{3+}] : [AK] = 0.25$ ; концентрация полимера 0.025–0.21%;  $T = 25^\circ C$ .

мости  $1/P = f(\beta)$ , полученной для ПАК\*, и соотношению  $\theta = (\beta_0 - \beta)/\beta_0$ . Здесь  $\beta_0$  и  $\beta$  – величины, определяемые содержанием  $Al^{3+}$  в растворе сополимера в отсутствие ПАК\* и долей ионов  $Al^{3+}$ , пе-

решедших на ПАК\* через время  $t$  после введения ПАК\* в раствор сополимера.

Если в системе [(сополимер– $Al^{3+}$ ) + ПАК] люминесцирующей меткой выделен сополимер, то при изучении зависимости  $1/P$  от  $t_{конк}$  получали значения времени релаксации, характеризующие изменение внутримолекулярной подвижности макромолекул сополимера по мере перехода ионов  $Al^{3+}$  с макромолекул сополимера (акриламид–АК)\* на ПАК.

При добавлении полимера-конкурента в раствор сополимера (акриламид–АК), взаимодействующего с ионами  $Al^{3+}$ , доля ионов  $Al^{3+}$ , остающихся на сополимере акриламид–АК, резко уменьшается в первые 5 мин до некоторого значения, зависящего для одного и того же сополимера в первую очередь от времени взаимодействия сополимера с  $Al^{3+}$  (рис. 3). Можно полагать, что доля ионов  $Al^{3+}$ , остающихся на сополимере при взаимодействии с полимером-конкурентом, т.е. величина  $\theta$ , характеризует стабильность мостиковых связей  $Al^{3+}$ –АК в сополимере. Значение  $\theta$ , которое достигается за первые 5 мин взаимодействия системы (сополимер– $Al^{3+}$ ) с полимером-конкурентом, выбрано нами в качестве характеристики стабильности мостиковых связей  $Al^{3+}$ –АК.

Определение доли  $\theta$  для различных сополимеров акриламид–АК, взаимодействующих с  $Al^{3+}$  в водном растворе, позволило нам установить факторы, влияющие на стабильность мостиковых связей  $Al^{3+}$ –АК сополимера. К ним относятся время взаимодействия сополимера с ионами  $Al^{3+}$  (время формирования мостиковых связей) и состав сополимера (рис. 4). В сополимерах с высоким содержанием АК величина  $\theta$  достигает максимального значения через 60 мин, в сополимерах с низким содержанием АК изменение  $\theta$  продолжается в течение нескольких суток (рис. 3б).

Величина  $\theta$ , определенная при одном времени формирования мостиковых связей, при увеличении содержания АК в сополимере проходит через небольшой минимум при содержании АК 20%, резко растет в узком интервале изменения содержания АК и выходит на плато уже при 30% АК в сополимере (рис. 5). Для объяснения наблюдавшихся изменений стабильности мостиковых связей были измерены времена релаксации  $\tau_{вип}$  до и после взаимодействия с полимером-конкурентом для системы сополимер (26% АК)– $Al^{3+}$  с большим временем формирования мостиковых связей. Обнаружено, что  $\tau_{вип}$  уменьшается от 300 до 90 нс в результате кратковременного (5 мин) взаимодействия с полимером-конкурентом. Это позволяет понять причину возникновения стабильных мостиковых связей  $Al^{3+}$ –сополимер. Такой причиной может быть формирование вокруг мостиковых связей  $Al^{3+}$ –сополимер локальной структуры вследствие появления дополнительных связей

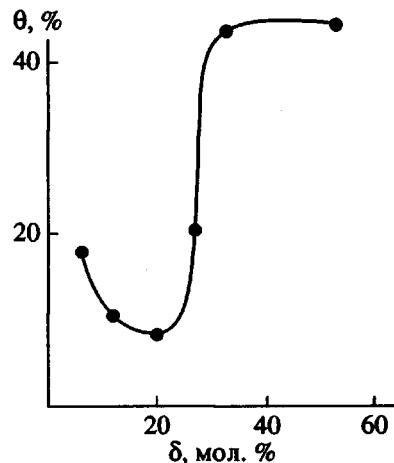


Рис. 5. Доля стабильных мостиковых связей  $\theta$  в зависимости от содержания  $\delta$  звеньев АК в системе сополимер (акриламид-АК)- $\text{Al}^{3+}$ . Время формирования контактов  $\text{Al}^{3+}$ -сополимер 1 ч; 0.5 М NaCl, степень ионизации  $\alpha = 0.7$ ;  $[\text{Al}^{3+}] : [\text{AK}] = 0.25$ ;  $[\text{AK}] = 1.7 \times 10^{-3}$  моль/л;  $T = 25^\circ\text{C}$ .

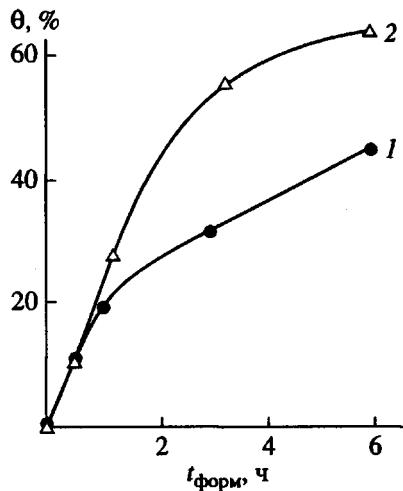


Рис. 6. Доля стабильных мостиковых связей  $\theta$  в зависимости от времени формирования контактов  $\text{Al}^{3+}$ -сополимер для сополимеров с 26 мол. % АК и  $M = 10^5$  (1) и  $10^7$  (2); 0.5 М NaCl; степень ионизации  $\alpha = 0.7$ ;  $[\text{Al}^{3+}] : [\text{AK}] = 0.25$ ;  $[\text{AK}] = 0.9 \times 10^{-3}$  моль/л;  $T = 25^\circ\text{C}$ .

между звеньями: примыкающими к мостиковой связи.

Возникновение локальной структуры может быть обусловлено образованием водородных связей между звеньями, примыкающими к мостиковой связи в сополимерах с низким содержанием АК, или множественностью мостиковых связей  $\text{Al}^{3+}$ -АК (и водородными связями) в сополимерах с высоким содержанием АК. Слабо связанные ионы  $\text{Al}^{3+}$ , переходящие на полимер-конкурент в

течение первых 5 мин, образуют одиночные мостиковые связи, лишенные дополнительной стабилизации, которые объединяют локальные структурированные участки в компактную макромолекулярную структуру. Уменьшение  $\tau_{\text{вмп}}$  от 300 до 90 нс обусловлено с переходом от компактной структуры к совокупности локальных структурированных участков, связанных между собой нестабилизованными участками полимерных цепей, подвижность которых определяется временем 7 нс.

Эти представления позволяют объяснить все особенности структурообразования в макромолекулах сополимеров акриламид-АК при взаимодействии с ионами  $\text{Al}^{3+}$ : влияние состава и ММ сополимера на  $\theta$  (рис. 6), влияние времени формирования структурированных участков на стабильность мостиковых связей  $\text{Al}^{3+}$ -АК, резкое изменение  $\tau_{\text{вмп}}$  от 300 до 90 нс при взаимодействии с полимером-конкурентом и даже минимум на зависимости  $\theta$  от содержания АК в сополимере. Этот минимум может быть связан с уменьшением стабилизующего действия Н-связей в результате уменьшения длины участков звеньев акриламида. При дальнейшем увеличении содержания звеньев АК стабилизирующим фактором становится множественность мостиковых связей  $\text{Al}^{3+}$ -полимер в локальных структурированных участках.

Таким образом, в настоящем исследовании получена новая информация о структурных изменениях, происходящих в макромолекулах сополимеров акриламид-АК в водных растворах под действием ионов  $\text{Al}^{3+}$ . Она касается образования локальных структурированных участков, их организации в компактную структуру, влияния структурообразования на стабильность мостиковых связей и влияния содержания ионогенных групп в сополимере на структурообразование и стабильность мостиковых связей.

Авторы благодарят Н.П. Иванову и Е.Ф. Панарина за предоставление сополимеров акриламида и акриловой кислоты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ануфриева Е.В., Громова Р.А., Кондратьева Е.В., Паутов В.Д., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 12. С. 915.
2. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
3. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polymer Sci. 1981. V. 49. P. 49.
4. Ануфриева Е.В., Волькенштейн М.В., Шевелева Т.В. // Биофизика. 1965. Т. 7. С. 372.

# The Influence of Aluminum Salts on the Structure Formation in Polymer Solutions

E. V. Anufrieva, R. A. Gromova, V. B. Lushchik, T. N. Nekrasova, and M. G. Krakovyak

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract**—Polarized luminescence technique was used to study the interaction between the macromolecules of the acrylamide-acrylic acid copolymer and  $\text{Al}^{3+}$  ions in aqueous saline solutions. The relaxation times characterizing the intramolecular mobility of macromolecules were determined, and the changes in these times on addition of  $\text{Al}^{3+}$  ions to the solution of copolymer were analyzed. To determine the fraction of stable cross-links formed by  $\text{Al}^{3+}$  ions in the macromolecules of copolymer, a method using a competing copolymer was developed. The fractions of stable cross-links in the macromolecules of copolymers of various composition were determined for various times of the  $\text{Al}^{3+}$ -copolymer interaction.