



Влияние природы растворенного вещества на набухание геля поливинилового спирта

Ковалева С.С., Ферапонтов Н.Б.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Аннотация

В работе оптическим методом исследовано поведение геля поливинилового спирта в воде и в водных растворах электролитов разной природы. Этот метод позволяет определять объем набухшего геля непосредственно в равновесном растворе. Получены зависимости объема геля от природы растворенного вещества и концентрации раствора. Показано, что на степень набухания геля влияют как природа катиона, так и природа аниона растворенного вещества. Благодаря этому, для каждого электролита имеется индивидуальная зависимость степени набухания геля от концентрации раствора

Введение

Известно, что способность полимеров к набуханию и последующему растворению зависит от того, насколько велико сродство этого полимера к выбранному растворителю. Если к полимерной цепи привиты полярные группы, то такие полимеры являются гидрофильными и хорошо растворяются в воде. Сшитые гидрофильные полимеры в воде набухают, но не растворяются.

Наиболее распространенными сшитыми гидрофильными полимерами являются иониты. Полярные группы этих полимеров способны к диссоциации, поэтому такие полимеры часто называют полиэлектролитами. Из работ по ионному обмену [1] известно, что степень набухания ионитов в растворах разного состава различна. Более детальное исследование этого явления [2] позволило установить, что на степень набухания ионита в растворе оказывает влияние не только ионная форма, но, также, природа и концентрация растворенного вещества.

Однако к гидрофильным полимерам относятся не только иониты. Существует достаточно длинный ряд как природных, так и синтетических полимеров, полярные группы которых неспособны к диссоциации, но, тем не менее, такие полимеры хорошо набухают в воде. Наиболее простым из синтетических полимеров такого рода является поливиниловый спирт (ПВС), который в настоящее время широко используется в различных областях, в частности, в медицине, что делает подробное изучение свойств этого полимера особенно важным.

В предлагаемой работе оптическим методом изучено влияние природы и концентрации различных низкомолекулярных соединений (НМС) на набухание сшитого ПВС в растворах этих соединений. Оптический метод дает возможность проводить измерения размеров набухшего полимера (геля) непосредственно в анализируемом растворе. Такой прием позволяет, постепенно изменяя концентрацию раствора, следить за тем, как при этом изменяется объем геля.

Природа полярных групп ПВС такова, что исключает какие-либо химические взаимодействия между полимером и растворенным НМС, поэтому увеличение или уменьшение объема геля связано с образованием или разрывом разного типа нехимических связей между полимером и водой или полимером и растворенным веществом. Как видно из результатов предлагаемой работы, такого типа взаимодействия оказывают заметное влияние на степень набухания геля ПВС.

Эксперимент

Влияние катионов первой группы на набухание геля ПВС

Методика изучения ПВС оптическим методом подробно изложена в работе [3]. Эксперименты проводили на ПВС марки 18/11, сшитом эпихлоргидрином по методике, описанной в работе [4]. В результате сшивки ~20% (поэтому далее введем обозначение ПВС-20) были получены прозрачные бесцветные гранулы, средний размер которых в воде составлял от 0,5 до 3,0 мм. Их механическая прочность и химическая устойчивость к растворам кислот и гидроксидов щелочных металлов таковы, что после проведения более сотни экспериментов в колонках гранулы не разрушились, а массы навесок не изменились. Расчет показал, что 65 г полимера содержат 1 моль ОН-групп. Плотность сухого полимера, определенная пикнометрическим методом, равна 1,274 г/мл. Характеристики растворов приведены в таблице 1.

На первом этапе исследований было изучено влияние на набухание геля ПВС хлоридов катионов первой группы и аммония (рис. 1, 2). Видно, что с ростом концентрации раствора относительный объем геля ПВС в растворах HCl увеличивается при уменьшении активности воды, а в растворах солей, напротив, уменьшается. Причем для каждой соли зависимость величины относительного объема от активности воды носит индивидуальный характер.

Таблица 1. Активности воды и концентрации растворов, использованных в оптическом методе

Вещество	Концентрация, н	Активность воды
HCl	0,29 - 4,14	0,991 - 0,754
HNO ₃	0,24 - 5,02	0,983 - 0,678
HClO ₄	0,21 - 4,22	0,990 - 0,706
H ₂ SO ₄	0,23 - 8,00	0,995 - 0,727
LiCl	0,37 - 4,16	0,994 - 0,819
NaCl	0,17 - 4,00	0,994 - 0,823
KCl	0,17 - 2,71	0,994 - 0,905
CsCl	0,18 - 3,60	0,993 - 0,829
NH ₄ Cl	0,43 - 4,36	0,999 - 0,824
NaF	0,50 - 1,00	0,984 - 0,961
NaBr	0,20 - 4,00	0,992 - 0,822
NaJ	0,27 - 5,30	0,990 - 0,683
KNO ₃	0,11 - 2,83	0,996 - 0,934
NaNO ₃	0,28 - 5,60	0,991 - 0,840
Na ₂ CO ₃	0,59 - 2,99	0,990 - 0,960
Na ₂ SO ₄	0,22 - 2,20	0,995 - 0,962
MgCl ₂	0,78 - 3,30	0,980 - 0,880
CaCl ₂	0,27 - 3,02	0,986 - 0,827
SrCl ₂	0,39 - 2,88	0,992 - 0,917
BaCl ₂	0,45 - 3,17	0,990 - 0,910
ZnCl ₂	0,10 - 3,63	0,990 - 0,810
CdCl ₂	0,32 - 4,50	0,995 - 0,945
Ca(NO ₃) ₂	0,30 - 3,79	0,987 - 0,728

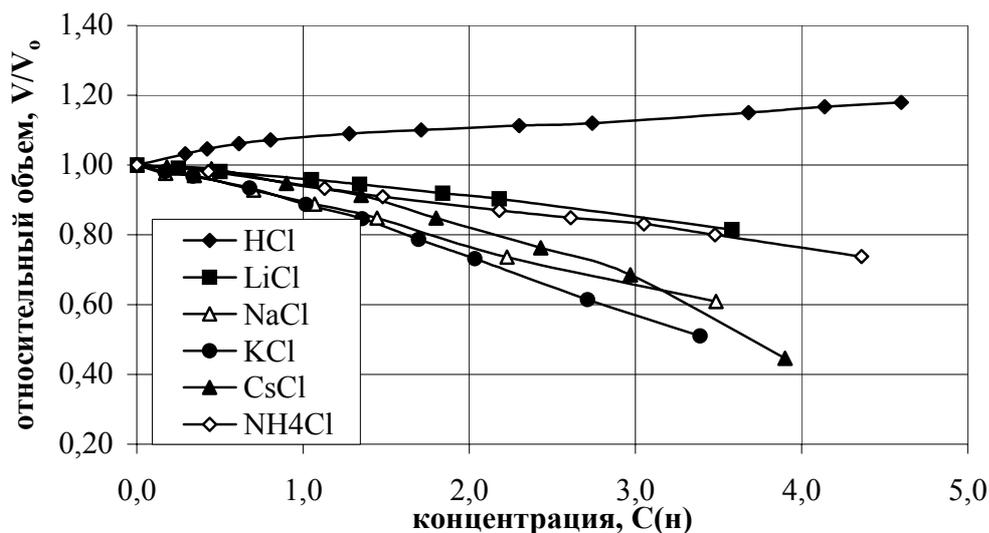


Рис. 1. Зависимость степени набухания гранул ПВС-20 от концентрации электролита в растворах HCl, LiCl, NaCl, KCl, CsCl и NH₄Cl

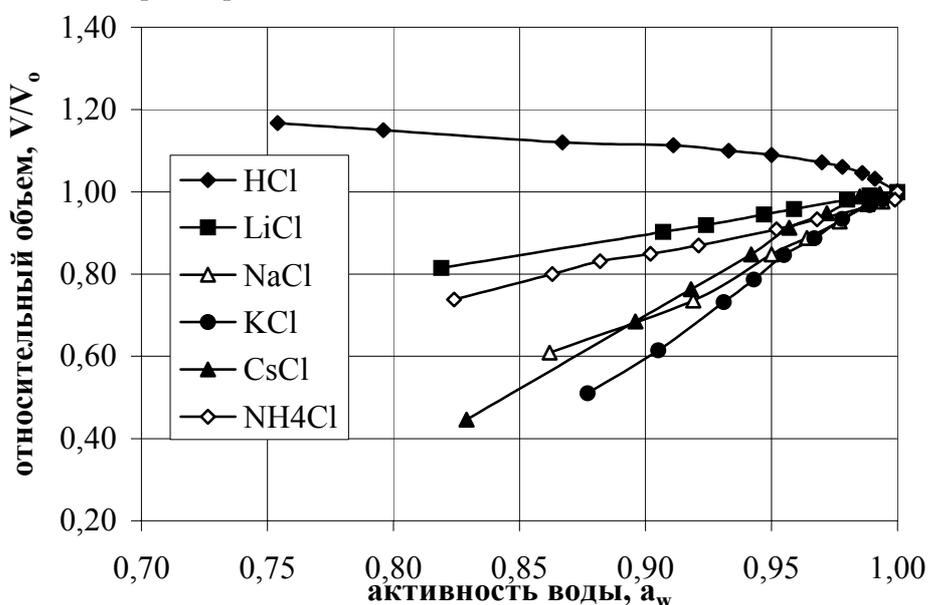


Рис. 2. Зависимость степени набухания гранул ПВС-20 от активности воды в растворах HCl, LiCl, NaCl, KCl, CsCl и NH₄Cl

Очевидно, что объем самих молекул растворенных НМС не оказывает заметного влияния на изменение объема набухшего в растворе полимера. Те изменения степени набухания геля, которые можно наблюдать с помощью оптического метода, происходят, в основном, по другим причинам и связаны с количеством воды в набухшем полимере. К таким причинам относятся: во-первых, образование или разрыв водородных связей между полимерными цепями, а во-вторых, активность воды в равновесном растворе. В сухом ПВС водородные связи образуются между двумя близко расположенными спиртовыми группами. Причем предпочтение в этом случае отдается группам, принадлежащим разным полимерным цепям, так как они находятся в более удобном для образования такой связи взаимном расположении. Величина энергии водородной связи зависит от расстояния между этими группами и их взаимного расположения. Обычно, энергия водородной связи между двумя спиртовыми группами несколько меньше, чем между ROH-группой и молекулой воды. Таким образом, при контакте ПВС с водой некоторая часть водородных связей между спиртовыми группами рвется, что приводит к набуханию полимера. Однако при этом рвутся далеко не все связи между ROH-группами. Оставшиеся водородные связи служат

дополнительной сшивкой между полимерными цепями и, тем самым, также как и химические связи, ограничивают степень набухания геля.

В кислых растворах водородные связи между полимерными цепями рвутся еще и потому, что в них образуются более прочные связи между ROH -группой и ионом водорода. Разрыв водородных связей, которые являлись дополнительной сшивкой между полимерными цепями, приводит к увеличению степени набухания полимера, что хорошо видно на примере соляной кислоты, в растворах которой степень набухания геля даже выше, чем в воде.

Второй причиной, влияющей на набухание геля ПВС, является природа растворенного НМС и концентрация раствора, в котором набухает гель. При одинаковой активности воды концентрации растворенных веществ различны и зависят от природы растворенного вещества. Например, при одинаковой активности воды ряд концентраций для хлоридов катионов первой группы выглядит следующим образом: $\text{HCl} < \text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl} < \text{NH}_4\text{Cl} < \text{CsCl}$. Сравнение этого ряда с порядком изменения относительных объемов, приведенных на рис. 1, показывает, что в эти зависимости не вписываются две соли: NH_4Cl и CsCl . Следовательно, существуют и другие причины, влияющие на набухание геля ПВС. Одной из них, вероятно, является молекулярная масса растворенного НМС. Об этом говорят результаты работы [5]. В приведенном выше ряду последовательность нарушает только хлорид цезия. Кстати, этот факт был отмечен и в работе [6].

Поведение геля ПВС в растворах галогенидов натрия

На втором этапе работы было исследовано влияние галогенидов натрия на набухание геля ПВС. 2 (рис. 3 и 4). Хорошо видно, что природа аниона тоже влияет на набухание геля. Более того, как показано на графиках, в растворах иодида натрия степень набухания полимера больше, чем в воде. То есть иодид-ион, обладая достаточно большим ионным радиусом, разрушает приблизительно такое же количество водородных связей, как и протон соляной кислоты.

Вероятно, с величиной ионного радиуса связана и другая отличительная особенность растворов этих солей. Она состоит в том, что увеличение порядкового номера галогена приводит не к уменьшению, как в случае катионов, а к увеличению степени набухания геля. Объяснение такого поведения геля ПВС состоит в том, что анионы галогенидов имеют заметно большие ионные радиусы (см. табл. 2) и поэтому сильнее поляризованы, причем их поляризуемость быстро увеличивается с увеличением порядкового номера аниона.

Ионы с большим диполем образуют более прочные связи с полярными группами полимера, что приводит к увеличению количества разорванных связей между полярными группами и, соответственно, к увеличению объема геля.

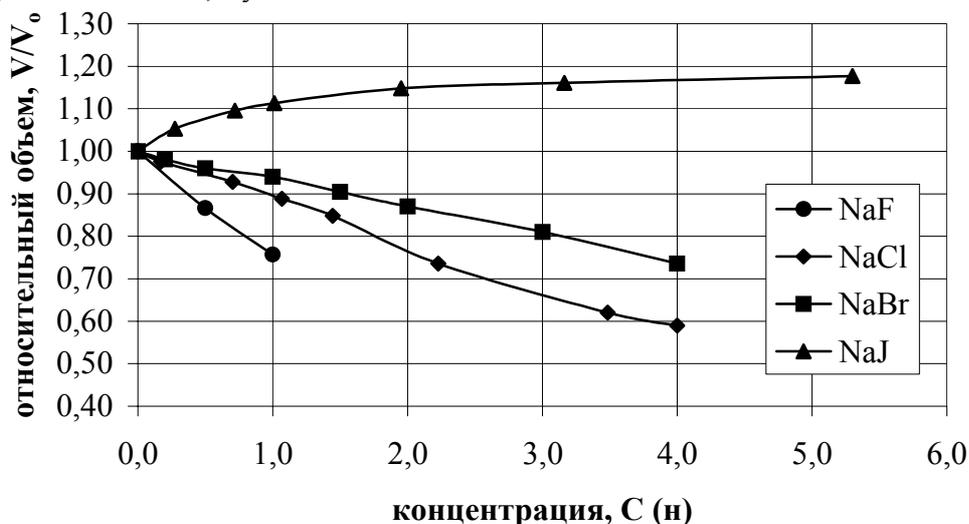


Рис. 3. Зависимость степени набухания гранул ПВС-20 от концентрации электролита в растворах NaF , NaCl , NaBr , NaJ

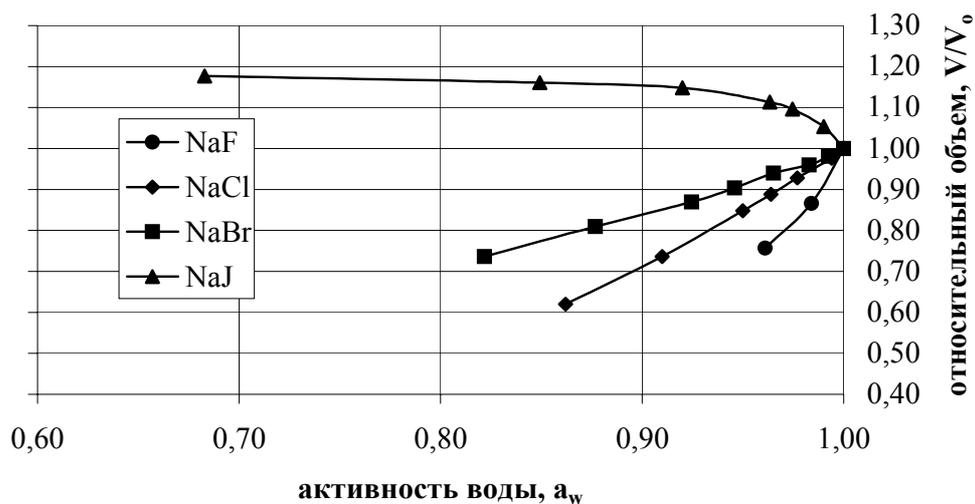


Рис. 4. Зависимость степени набухания гранул ПВХ-20 от активности воды в растворах NaF, NaCl, NaBr, NaI

Таблица 2. Размеры ионных радиусов для катионов первой и анионов седьмой групп [7]

Ион	Радиус (Å)	Ион	Радиус (Å)
Li ⁺	0,68	F ⁻	1,33
Na ⁺	0,98	Cl ⁻	1,81
K ⁺	1,33	Br ⁻	1,96
Cs ⁺	1,65	I ⁻	2,20

Поведение геля ПВХ в растворах галогенидов кальция

На следующем этапе изучали набухание геля ПВХ в растворах галогенидов кальция. Цель состояла в проверке влияния величины заряда катиона на набухание геля, так как ионные радиусы натрия (0,98 Å) и кальция (1,04 Å) мало отличаются друг от друга. Результаты этого исследования представлены на рис. 5. Если сравнить результаты экспериментов, приведенные на рис. 3 и 5, то хорошо видно, что увеличение заряда катиона привело к заметному увеличению степени набухания полимера. Особенно это заметно в растворах иодида кальция. Было отмечено, что дальнейшее увеличение концентрации в растворах этой соли приводит к разрушению гранулы полимера.

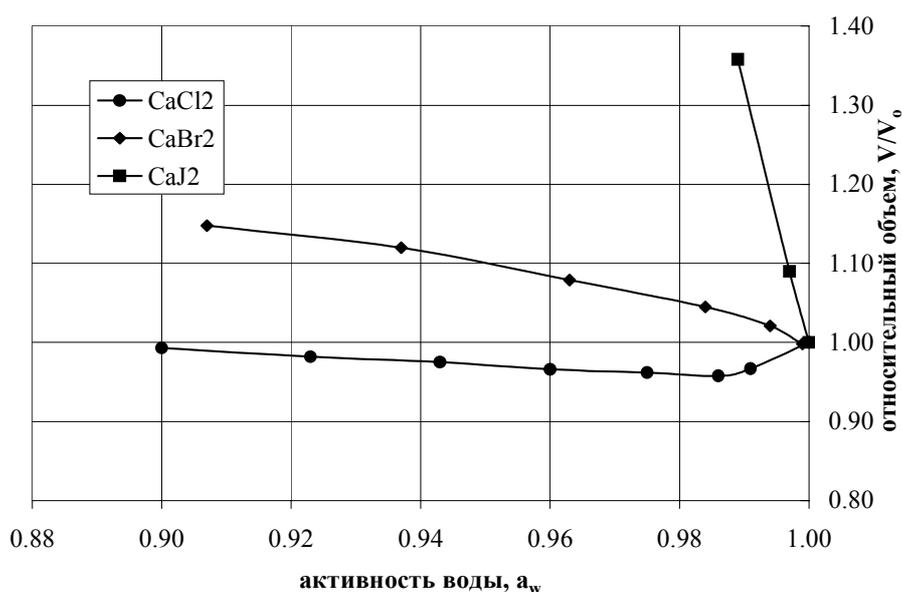


Рис. 5. Зависимость степени набухания гранул ПВХ-20 от активности воды в растворах CaCl₂, CaBr₂, CaI₂

Такое сильное влияние природы растворенного вещества на набухание геля связано, вероятно, с тем, что галогениды кальция и, особенно, его иодид, хорошо растворяются в спиртах с образованием кристаллоалкоголятов [8]. Таким образом, результаты, полученные в данной серии экспериментов, являются практическим подтверждением взаимодействия растворенного вещества с полимером.

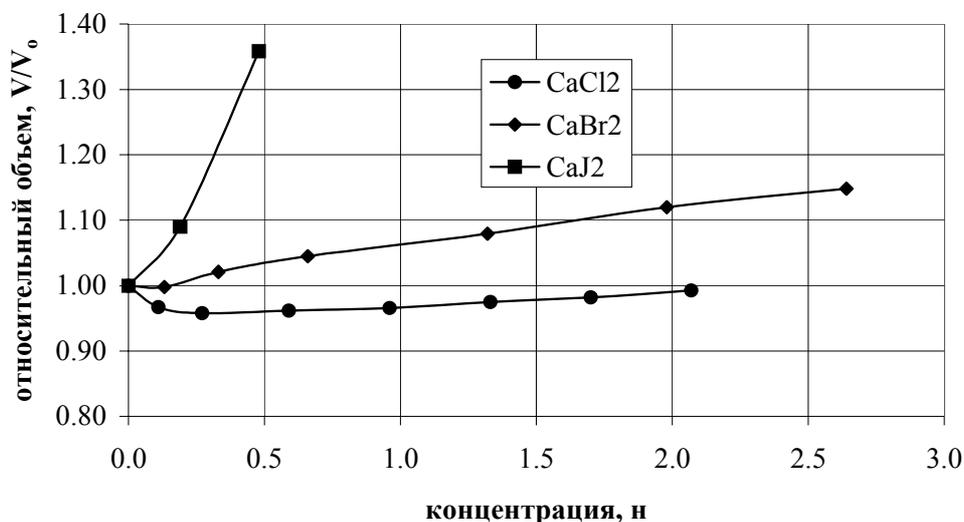


Рис. 6. Зависимость степени набухания гранул ПВС-20 от концентрации электролита в растворах CaCl₂, CaBr₂, CaI₂

Взаимодействие геля ПВС с растворами хлоридов элементов второй группы

В монографии Цунделя [5] приводится информация о влиянии ионных радиусов катионов на энергию водородных связей, образующихся между полярными группами полимера, в качестве которых рассматривались, в основном, сульфогруппы, и катионами растворенного вещества. Показано, что энергия водородной связи и, соответственно, степень гидратации таких ассоциатов уменьшается при увеличении ионного радиуса катиона. В данной работе, при замене катионов первой группы на катионы второй группы наблюдалась похожая картина влияния природы катиона на набухание геля ПВС. Были проведены исследования с растворами хлоридов, содержащими двухзарядные катионы, такие как MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, ZnCl₂ и CdCl₂. Из рис. 7 видно, что, как и в предыдущем случае, для каждого электролита характерно индивидуальное влияние его раствора на степень набухания геля. Однако заметны и особенности. Во-первых, степень набухания геля изменяется значительно меньше, чем в случае однозарядных катионов. Во-вторых, для всех катионов, кроме магния, зависимость относительного объема от активности воды проходит через минимум. В-третьих, для магния и в области больших концентраций для кадмия и цинка степень набухания геля в растворе больше, чем в воде. Все это, вероятно, связано с тем, что взаимодействие этих солей с полимером больше, чем с солями однозарядных катионов.

Для катионов главной подгруппы второй группы хорошо заметно влияние ионного радиуса (см. табл. 3) на степень набухания полимера: чем меньше радиус, тем больше степень набухания. Для катионов, находящихся в побочной подгруппе: (цинк и кадмий), это также заметно. Тот факт, что по отношению к другим солям, минимальная степень набухания для кадмия заметно сдвинута вправо, связан, вероятно, с тем, что для этой соли наблюдается сильно отличная от других зависимость активности воды от концентрации раствора. Эти же кривые, но в зависимости от концентрации раствора, приведены на рис. 8. Из него видно, что концентрация раствора, также как и активность воды, имеет самостоятельное влияние, на набухание геля ПВС.

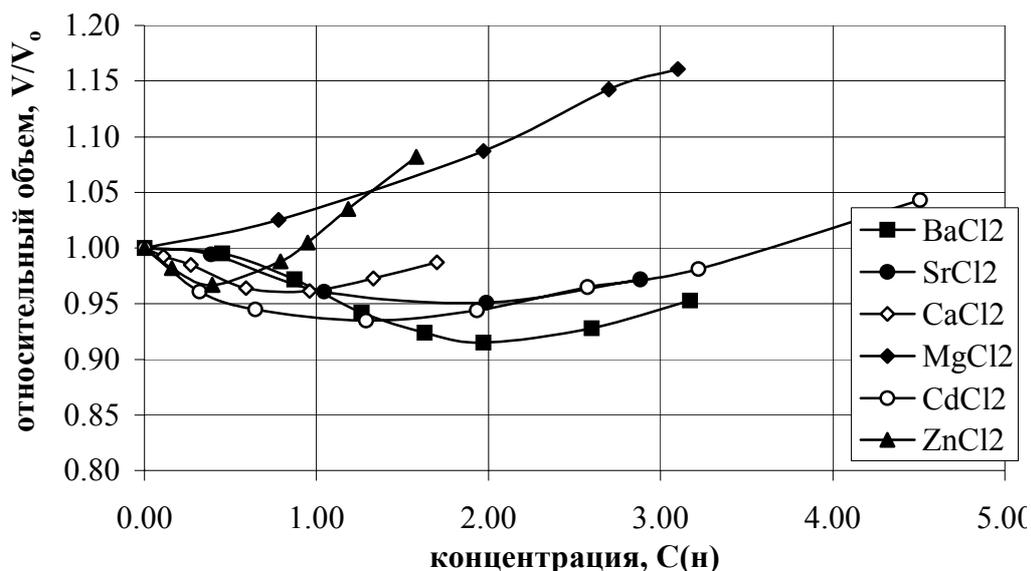


Рис. 7. Зависимость степени набухания гранул ПВС-20 от активности воды в растворах $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$

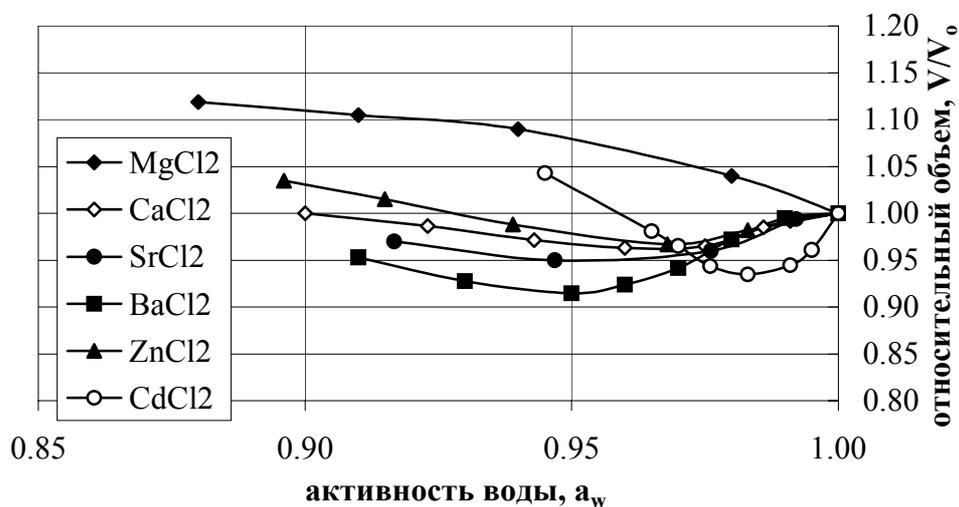


Рис. 8. Зависимость степени набухания гранул ПВС-20 от концентрации электролита в растворах $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$

Таблица 3. Ионные радиусы катионов второй группы [7]

Ион	Радиус (Å)
Mg^{2+}	0,74
Ca^{2+}	1,04
Sr^{2+}	1,20
Ba^{2+}	1,38
Zn^{2+}	0,83
Cd^{2+}	0,99

Влияние на набухание геля ПВС азотной кислоты и нитратов

Цель этой части работы состояла в проведении сравнения между полученными результатами (см. рис. 9) и данными по хлоридам. Видно, что по сравнению с зависимостями, полученными для хлоридов, степень набухания в растворах катионов первой группы меньше, а в растворах солей кальция и в кислотах больше. В этом, вероятно, выражается особенность взаимодействия кислородсодержащего аниона с полярными группами полимера.

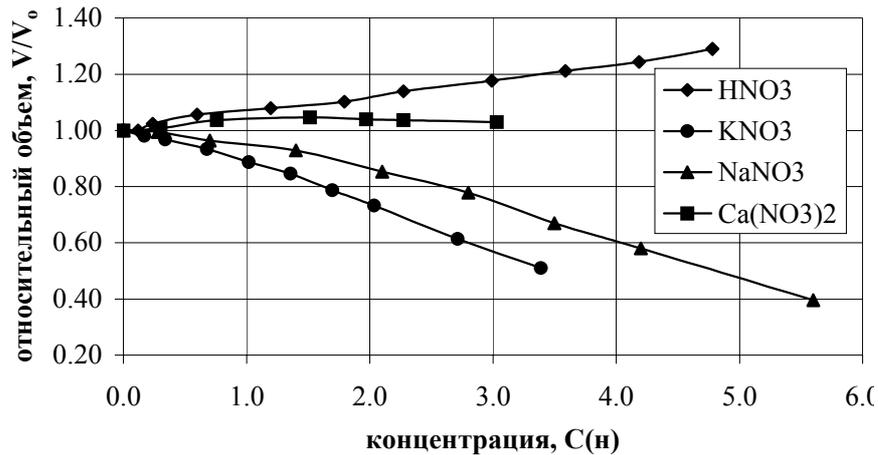


Рис. 9. Зависимость степени набухания гранул ПВС-20 от концентрации электролита в растворах HNO_3 , KNO_3 , NaNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

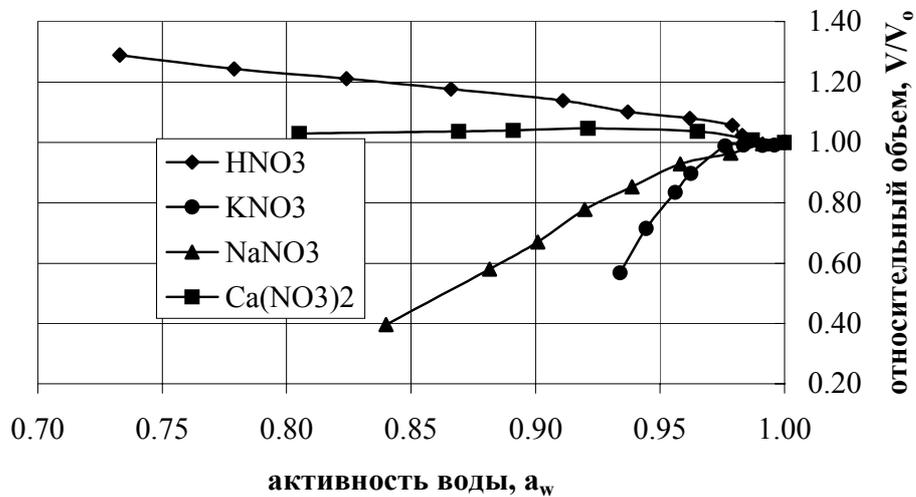


Рис. 10. Зависимость степени набухания гранул ПВС-20 от активности воды в растворах HNO_3 , KNO_3 , NaNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Влияние сульфата и карбоната натрия на набухание геля ПВС

Результаты экспериментов приведены на рис. 11. Столь значительное уменьшение относительного объема геля связано, вероятно, с образованием дополнительных водородных связей, которые образуются в результате взаимодействия между атомами кислорода аниона и ROH -группами полимера. То есть, в этом случае кислородсодержащие анионы выступают в роли мостиков, связывающих соседние полимерные цепи. Механизм подобного взаимодействия подробно описан в работе [9].

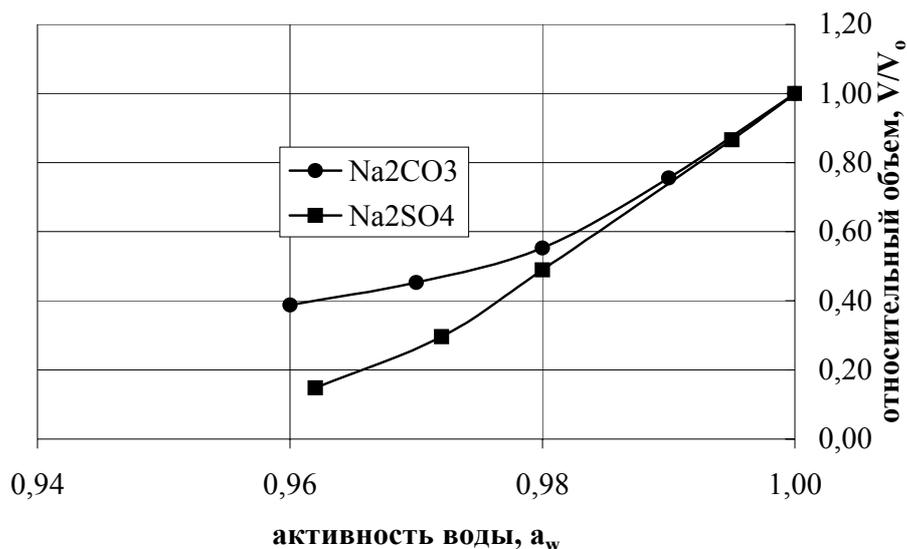


Рис. 11. Зависимость степени набухания гранул ПВХ-20 от активности воды в растворах $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$

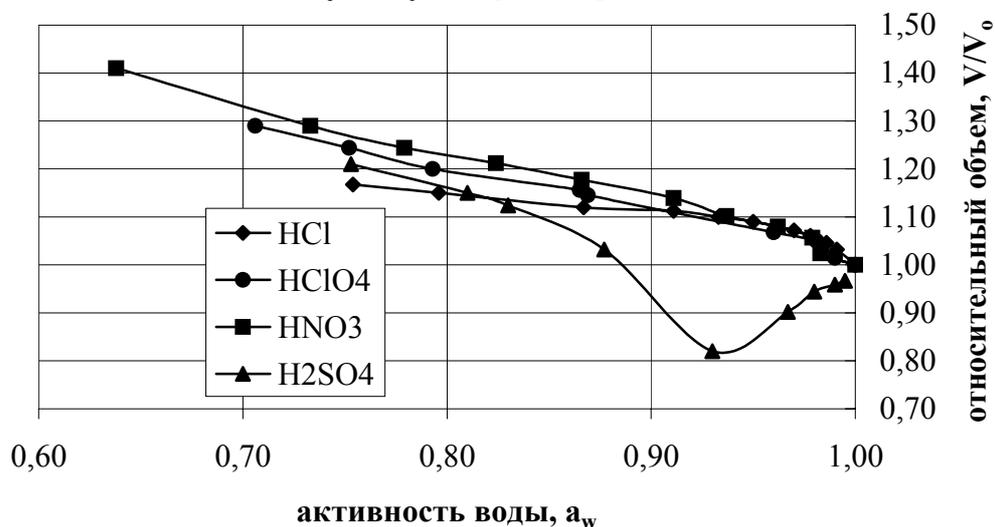


Рис. 12. Зависимость степени набухания гранул ПВХ-20 от активности воды в растворах $\text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{HClO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$

Поведение ПВХ в растворах кислот

Кроме опытов с соляной и азотной кислотами, результаты которых уже приведены выше, были проведены аналогичные эксперименты с хлорной и серной кислотами. Их результаты приведены на рис. 12. Если поведение HClO_4 качественно не отличается от поведения двух предыдущих кислот, то поведение ПВХ в растворах серной кислоты заслуживает более детального анализа. Хорошо видно, что на начальном участке, где концентрация раствора не превышает 1,7 моль/л, относительный объем геля плавно уменьшается и только после достижения этой концентрации начинает расти. При этом в растворах всех остальных кислот относительный объем геля увеличивается на всем исследованном интервале концентраций. Причина отличного от остальных поведения геля в растворах серной кислоты связана, как и в случае с сульфатом натрия, с образованием сульфатных мостиков между соседними полимерными цепями. Сопоставление результатов, полученных в растворах серной кислоты и сульфата натрия, говорит о том, что в растворах серной кислоты протекают одновременно два процесса: образование сульфатных мостиков и разрыв водородных связей между ROH -группами, который происходит из-за присутствия в

растворе ионов водорода. Результат этих двух одновременно протекающих процессов и виден на графике.

Осуждение результатов

Наиболее важным результатом выполненной работы является установление факта зависимости степени набухания геля ПВС не только от концентрации растворенного вещества, но и от его природы. При увеличении концентрации раствора уменьшается активность воды, что, ожидаемо, должно приводить к уменьшению относительного объема гранулы. Однако, как следует из результатов экспериментов, нередки случаи, когда с ростом концентрации раствора, степень набухания не уменьшается, а растет. Объяснить это явление можно, если допустить, что растворенные вещества вступают во взаимодействие с полимером.

Из полученных результатов следует, что приведенные зависимости, иллюстрирующие изменение относительного объема геля ПВС при изменении концентрации внешнего раствора, имеют индивидуальную для каждого вещества форму. То есть, несмотря на то, что ПВС не вступает в химическое взаимодействие ни с одним из исследованных растворенных веществ, каждое из этих веществ по-своему взаимодействует с полимером. Есть все основания считать, что в результате таких взаимодействий происходит образование или разрыв водородных связей между полимерными цепями или между полимером и растворенным веществом. Так как водородные связи между полимерными цепями являются дополнительной сшивкой этих цепей и таким образом влияют на степень набухания геля полимера, то изменение их количества, конечно, должно сказываться на степени набухания геля. Результат такого рода взаимодействий был получен и проанализирован в данной работе.

Наряду с такими известными фактами, как влияние концентрации ионов водорода на количество водородных связей между соседними ОН-группами или влияние ионного радиуса катиона на энергию водородной связи между полярной группой полимера и катионом растворенного вещества, в работе были получены и другие результаты, анализ которых позволяет сделать несколько достаточно важных заключений. Первое, это то, что, как уже говорилось выше, каждое растворенное вещество по-своему взаимодействует с гелем ПВС, что однозначно сказывается на степени его набухания. Во-вторых, показано, что на количество образованных и разорванных водородных связей влияет природа, как катиона, так и аниона растворенного вещества, причем для однозарядных катионов и анионов наблюдается антибатная зависимость степени набухания геля от молекулярной массы или радиуса иона. Если для катионов первой группы (рис. 1 и 2) степень набухания уменьшается с ростом массы атома, то для анионов седьмой группы (рис. 3 и 4), при увеличении массы атома, степень набухания увеличивается. Кроме того, было отмечено, что последовательности, которые наблюдаются при анализе каждой системы, сохраняются при замене противоиона. В качестве примера можно сравнить результаты, полученные в растворах галогенидов натрия (рис. 3 и 4) и кальция (рис. 5 и 6).

Из результатов, полученных при работе с растворами солей кислородсодержащих кислот, особое внимание следует обратить на поведение геля ПВС в растворах сульфата натрия (рис. 11). Как показано в работе [9], сульфат-ион может образовывать между соседними ОН-группами полимера кислородные мостики, которые в нашем случае служат дополнительными сшивками между полимерными молекулами в растворах сульфатов. Этот же эффект наблюдается и при набухании ПВС в растворах серной кислоты (рис. 12), только в этом случае на него параллельно накладывается другое свойство кислоты – разрушать водородные связи между полимерными цепями путем их протонирования. Сравнивая степени набухания ПВС в растворах сульфата натрия и серной кислоты, приведенные на рис. 11 и 12, можно получить представление о взаимном влиянии ионов молекул электролитов на набухание геля ПВС.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что степень набухания сшитого ПВС в воде и водных растворах зависит не только от концентрации раствора, но и от природы растворенного вещества, которая влияет на количество нехимических связей между полимерными цепями. Экспериментально подтверждено, что характер и количество этих связей зависит как от природы катиона, так и от природы аниона.

Вывод о том, что каждое растворенное вещество имеет характерную только для него зависимость изменения относительного объема от концентрации, позволяет говорить о возможности использования ПВС для определения природы и концентрации растворенных веществ. На основании полученной информации было установлено, что, измеряя объем гранулы геля ПВС, можно определять состав раствора, в котором он находится. Это свойство геля ПВС было использовано для определения природы и концентраций растворенных веществ. Итогом работы стал патент на новый аналитический способ анализа составов растворов, который основан на измерении размера гранулы полимера, находящегося в анализируемом растворе [10].

Заключение

Исследовано набухание геля ПВС в водных растворах некоторых НМС. Подтверждены известные и выявлены новые закономерности в поведении этого геля.

Установлено, что на степень набухания геля влияет природа растворенного вещества.

Изменение степени набухания в растворах веществ разной природы связано с количеством нехимических связей между полимерными цепями, которые образуются или рвутся в результате взаимодействия полимера с растворенным веществом.

Показано, что в растворенном веществе на степень набухания полимера влияет как природа катиона, так и природа аниона, причем это влияние может быть противоположным. То есть, катион может разрывать водородные связи, а анион их образовывать и наоборот.

Полученные результаты составили базу данных прибора для определения природы и концентрации растворенных веществ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-03-32297 и Федеральной целевой научно-технической программы – грант 2006-РП-112.0/001/0052.

Список литературы

1. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена// Пер. с нем. – М.: Изд. Ин. лит. 1962. 490 с.
2. Полунина Н.А., Шамрицкая Н.П., Мирошникова З.П., Хазель М.Ю. Взаимодействие анионита АВ-17 с растворами электролитов// Сб.: Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж: Изд. ВГУ. 1972. Вып. 7. С.32-37.
3. Ковалева С.С., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б. Особенности поведения сшитого поливинилового спирта в водных растворах низкомолекулярных электролитов// Сорбционн. и хроматогр. процессы. 2006. Т. 6, вып. 2. С.198-210.
4. Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А. Гидрофильные носители на основе поливинилового спирта для иммобилизации ферментов//Биоорг. химия. 1979. Т. 5. №11. С. 1728-1734.
5. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом ИК спектроскопии// Пер с англ., ред. Чиргадзе Ю.Н. – М.: Мир, 1972. 404 с.
6. Lozinsky V. I., Domotenko L.V., Zubov A.L., Simenel I.A. Study of Cryostructuring of Polymer Systems. XII. Poly (vinyl alcohol) Cryogels: Influence of Low-Molecular Electrolytes// J. Appl. Polym. Sci. 1996. Vol. 61. P.1991-1998.

7. Справочник химика, изд 2-е. Т. 1. Л.-М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит. 1963, с.382-383.
8. Меншуткин Б.Н. //Журн. Российск. физико-хим. общества. 1906. Т. 38. С.1010.
9. Kataev E.A., Ustynyuk Y.A., Sessler J.L. Receptors for tetrahedral oxyanions// Coordination Chemistry Review. 2006. Vol. 250. P. 3007-3037.
10. Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С. Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления// Патент РФ № 228250 от 29 апреля 2005 г. БИ № 24 от 27 августа 2006 г.