

СВОЙСТВА ВОДЫ В РАСТВОРАХ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2009 г. Н. Б. Ферাপонтов, М. Г. Токмачев, А. Н. Гагарин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Химический факультет

E-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 04.07.2008 г.

Проведено сравнение свойств воды в растворах гидрофильных полимеров с аналогичными ее свойствами в растворах их мономерных аналогов. Известно, что свойства полярных групп, привитых к полимерным молекулам, остаются прежними, поэтому, с помощью сравнения при одинаковых условиях свойства воды в растворах полимеров и соответствующих им мономеров, получена информация о влиянии полимерных связей на свойства воды в растворе полимера. На этом основании проанализировано влияние полимерной цепи и объемной полимерной сетки на активность воды и концентрацию в растворах полимеров.

При взаимодействии гидрофильных полимеров с водой они сначала набухают, а потом, в большинстве случаев, растворяются, образуя раствор. Однако довольно часто растворение останавливается на стадии набухания. Обычно это происходит из-за наличия связей (сшивок) между полимерными молекулами. Эти связи ограничивают расстояние между полимерными цепями и тем самым препятствуют растворению. Природа связей может быть различной. Это могут быть как водородные связи, например, в случае с поливиниловым спиртом (ПВС) [1], так и ковалентные, которыми сшиты полимеры в ионообменных смолах и мембранах [2]. При повышении температуры водородные связи рвутся, и полимер растворяется. Ковалентные связи выдерживают влияние температуры. Полимеры, сшитые таким образом, не растворяются ни при каких условиях.

Находясь в атмосфере водяного пара все гидрофильные полимеры сорбируют воду, однако полного растворения в этом случае не происходит. Количество сорбированной воды (при постоянных температуре и давлении) зависит от природы полимера и от относительного давления пара и описывается изотермами сорбции. Как показано в работах [3, 4], сорбция воды сшитыми полиэлектролитами сопровождается появлением в них электропроводности. Так как ни сухой полимер, ни вода проводниками тока не являются, то появление электропроводности может быть связано только с диссоциацией полярных групп полимера. Возникновение электропроводности говорит и о том, что сорбция воды полимером сопровождается образованием одного общего объема, т.е. набухший в паре полимер обладает всеми необходимыми свойствами раствора, поэтому далее в работе будем называть его раство-

ром полимера (РП). Именно об этом состоянии полимера и пойдет речь в работе.

Известно, что при помещении в воду линейные (несшитые) полимеры полностью растворяются, а у сшитых полимеров увеличивается степень набухания. Однако, как показано в работах [5–67], увеличение степени набухания сшитого полимера не связано с изменением концентрации РП. Оно происходит в результате образования в полимере новой фазы – фазы воды или, (в общем случае), фазы внешнего раствора. Концентрация фазы РП при этом остается неизменной.

В работах [8, 9] показано, что свойства полярных групп полимеров практически не отличаются от свойств таких же групп в соответствующих низкомолекулярных соединениях (НМС). Следовательно, сопоставление данных о равновесии в системах: раствор НМС – пар и РП – пар позволит установить вклад влияния полимерной цепи и объемной полимерной сетки на количество и активность воды в РП.

Из условий межфазового равновесия следует, что если давление пара над двумя разными растворами одинаково, то одинаковы и активности воды в этих растворах. На этом основании можно предположить, что при заданном давлении пара активность воды и ее концентрация будут одинаковыми в растворе полимера и в растворе его мономерного аналога. Однако, простое сравнение этих величин свидетельствует о том, что они заметно различаются.

Причина такого различия проанализирована в работе [10]. В ней сделано предположение о том, что сшитые полимерные цепи оказывают на воду, находящуюся между этими цепями, действие, аналогичное действию стенок капилляра. В этом случае на нее кроме атмосферного, оказывает

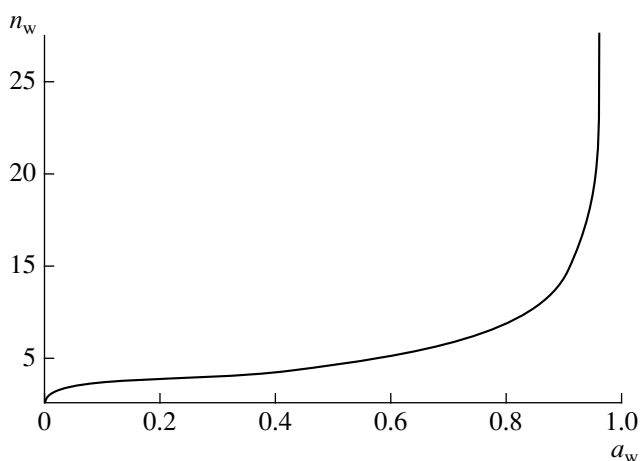


Рис. 1 Зависимость удельного количества воды (моль H_2O /моль НМС) от активности воды в растворах НМС.

влияние и капиллярное давление. Показано, что если радиус капилляра постоянен, то активность воды в фазе РП связана с относительным давлением пара над РП константой распределения воды K_d .

Так как на степень набухания полимера оказывает влияние количество сшивающего агента, то влиянию сшивки на K_d уделено особое внимание. Установлено [11], что для полиэлектролитов на основе стирола, сшитого дивинилбензолом (ДВБ), величина константы зависит от количества ДВБ в полимере. Однако дальнейшие исследования набухаемости полимеров привели к заключению, что количество сшивающего агента не всегда влияет на величину константы распределения воды.

В данной работе различия в свойствах воды в растворах полимера и мономера объясняются влиянием природы полимерной молекулы. Точнее, влиянием того, что в полимерной цепи расстояния между полярными группами фиксированы, а это означает, что при контакте с чистой водой для любого полимера существует предельная минимальная концентрация РП, которая не изменяется при увеличении количества воды.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Из анализа справочных данных, приведенных в работах [12–14], следует, что зависимость количества воды n_w от ее активности a_w (или от относительного давления пара p/p_0) в растворах НМС: $n_w = f(a_w)$ носит достаточно общий характер и имеет S-образную форму (рис. 1).

В результате проведенного анализа установлено, что уравнение, описывающее зависимость

удельного количества воды в растворе от ее активности, имеет вид:

$$n_w = G(a_w)F(a_w), \quad (1)$$

где F и G – некоторые функции, описывающие асимптотику поведения величины n_w при $a_w \rightarrow 0$ и при $a_w \rightarrow 1$ соответственно.

Физический смысл уравнения (1) заключается в том, что в зависимости от количества воды, различаются механизмы взаимодействия воды с растворимым веществом. Известно, что молекулы воды, первыми вступающие во взаимодействие с этим веществом, связываются с ним значительно прочнее и более ориентировано, чем последующие. В результате энергия связи и ориентация ближайших молекул заметно отличаются от энергии связи и ориентации остальных молекул. Количество “первых” молекул зависит от природы растворимого вещества и обычно не превышает нескольких молекул H_2O на молекулу НМС. Последующие молекулы воды взаимодействуют с НМС по другому механизму. Они ориентируются по схеме диполь-дипольного взаимодействия вокруг уже гидратированного диполя НМС. Эти различия и являются причиной того, что зависимость количества воды от относительного давления пара имеет S-образную форму. Для описания такого поведения воды уравнение (1) записывается в форме:

$$n_w = \alpha(a_w)^\beta [\text{tg}(a_w \pi/2)]^\gamma, \quad (2)$$

где α , β и γ – некоторые коэффициенты, подбираемые эмпирическим путем на основании справочных данных о свойствах раствора мономера. Уравнение (2) достаточно хорошо описывает кривые, иллюстрирующие влияние активности воды на концентрацию растворов таких НМС как этанол, этилбензолсульфокислота и ее соли, хлорид тетраметиламмония, которые являются мономерными аналогами исследованных в работе полимеров.

Влияние полимерной цепи на свойства воды в РП можно определить, если при одинаковых внешних условиях сравнить удельные количества и активности воды в РП и растворе соответствующего НМС. Так как свойства полярных групп полимера не отличаются от свойств соответствующего мономера, то при одинаковых внешних условиях должны быть одинаковы равновесные активности и концентрации компонентов в растворах полимера и мономера. Однако, как известно, концентрация РП в этих условиях всегда выше, чем концентрация раствора мономера; т.е. влияние полимерной цепи очевидно.

Так как при равновесии химические потенциалы воды в этих растворах равны, а активности воды связаны константой распределения воды K_d :

$$K_d = \bar{a}_w/a_w, \quad (3)$$

где \bar{a}_w и a_w – активности воды в фазах РП и раствора НМС соответственно, то полученная константа распределения воды является величиной, показывающей, как изменяется активность воды в РП под действием влияния на нее полимерных связей. Благодаря им существует предельная минимальная концентрация РП, которая остается постоянной при добавлении любого количества воды. Она связана с тем, что в полимерной молекуле расстояние между полярными группами фиксировано. Это расстояние зависит от природы полимера и определяет минимальную концентрацию РП.

Конечно, можно рассматривать концентрацию раствора полимера как концентрацию полимерных цепей. Известно, что при растворении линейного полимера возможно получение раствора любой концентрации, однако, как следует из результатов, полученных спектральными, калориметрическими и другими методами [15], в полимерах, набухших в воде, часть воды имеет активность, равную единице, т.е. обладает активностью чистой воды. На этом основании воду в полимерах принято делить на “свободную” и “связанную”. “Связанную” воду относят к фазе РП и таким образом показывают, что в полимере, набухшем в воде, присутствуют одновременно два типа воды, а это значит, что способ определения концентрации полимера как концентрации полимерных цепей не является корректным. Раствор полимерных цепей, это – двухфазная система, состоящая, в простейшем случае, из РП и воды. Если концентрация полимерных цепей достаточно велика, то такую смесь называют гелем.

С учетом изложенного, влияние полимерной цепи на активность и количество воды в РП должно отражаться на кривой описывающей связь концентрации воды в полимере с давлением водяного пара над ним (т.е. изотерме сорбции воды полимером). Эта кривая с одной стороны должна быть подобна кривой для соответствующего мономера, а с другой стороны должна отличаться от нее потому, что раствор полимера имеет конкретную минимальную концентрацию при активности воды, равной единице.

Существуют два возможных варианта поведения такой кривой:

Первый подразумевает, что полимерный каркас не влияет на свойства полярных групп полимера до тех пор, пока не будет предельно растянут. Тогда на начальном участке кривые для мономера и полимера совпадают, и это совпадение тянется от нуля до какой-то конкретной величи-

ны давления пара. Затем кривая для полимера идет параллельно оси абсцисс до значения $a_w = 1$.

Второй вариант предполагает, что полимерная цепь оказывает влияние на свойства воды при любых значениях a_w . В этом случае зависимость для полимера должна быть связана с зависимостью для мономера определенным коэффициентом, который, кроме всего прочего, даст конкретное значение величины n_w при a_w , равной единице. Как известно, на практике реализуется второй вариант.

Экспериментальную изотерму сорбции воды полимером и зависимость активности воды от концентрации раствора соответствующего мономера можно описать уравнением вида (2) с одинаковым набором коэффициентов α , β и γ , если учесть в нем влияние полимерной цепи. Например, введя в него константу распределения воды в качестве дополнительного коэффициента:

$$n_w = \alpha(K_d a_w)^\beta [\operatorname{tg}(K_d a_w \pi/2)]^\gamma. \quad (4)$$

Меняя значения K_d в (4), можно добиться совпадения “теоретической” изотермы сорбции воды с экспериментальной и, таким образом, определить величину K_d для конкретного полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проверки соответствия теоретических изотерм, вычисленных по уравнению (4), экспериментальным изотермам сорбции и десорбции воды проведена серия экспериментов изопиестическим методом [16] и методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [15, 17]. Этими методами при атмосферном давлении и температуре 298 К получены изотермы сорбции (десорбции) воды для ряда полимеров.

Расчет и построение теоретических изотерм сорбции воды при разных значениях величины K_d проведены на основании литературных данных о зависимости удельного количества воды от ее активности в растворах соответствующих мономеров. Для поливинилового спирта (ПВС) в качестве мономерного аналога выбран этанол, для сильнокислотных катионитов на основе стирола, сшитого дивинилбензолом (ДВБ) – этилбензолсульфокислота и ее соли, для хлоридной формы сильноосновных анионитов на такой же основе (стирол с дивинилбензолом) – хлорид тетраметиламмония.

На первом этапе исследована набухаемость в атмосфере водяного пара сшитого ПВС. Сшитый ПВС получали сшиванием линейного ПВС эпихлоргидрином по методике, приведенной в [18]. По ней синтезированы два полимера: ПВС-10 и ПВС-20 (10 и 20 мас. % эпихлоргидрина в исходной смеси при сшивании). Изотермы сорбции воды для ПВС-10 и ПВС-20 получены изопиестиче-

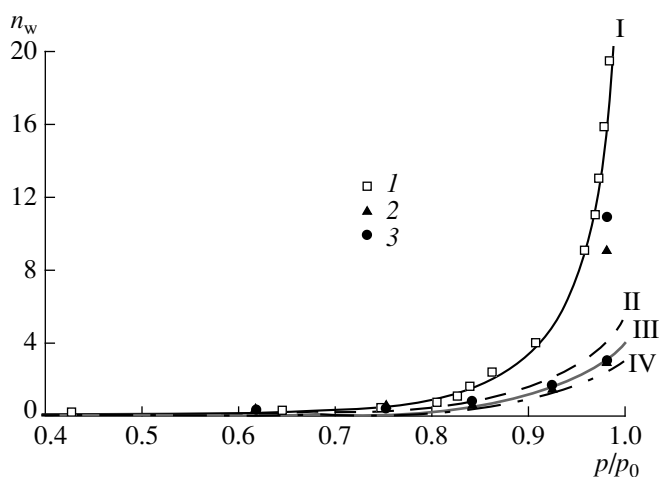


Рис. 2. Определение константы распределения воды K_d для ПВС. Линии – аппроксимации по уравнению (4) при различных значениях K_d , точки: 1 (C_2H_5OH) – определены по данным [14 стр. 350], точки 2 и 3 – значения изотерм сорбции воды для ПВС-10 и ПВС-20 по изопиестическим экспериментам соответственно; $K_d = 1$ (I), 0.93 (II), 0.91 (III), 0.89 (IV).

ским методом. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, ни способ получения изотерм (сорбция или десорбция воды), ни количество сшивающего агента не влияют на удельную сорбцию воды данным полимером. Для всех перечисленных случаев получена одна общая кривая, что говорит о том, что на сорбцию воды из пара данным полимером влияет только величина относительного давления пара.

Подставляя в уравнение (2) справочные данные об активности воды в растворах этанола [14, стр. 350] находили коэффициенты α , β и γ . Полученные таким образом значения коэффициентов оказались соответственно равны: $\alpha = 3.33$, $\beta = 8.51$ и $\gamma = 0.51$. Затем, используя эти значения, строили кривую для раствора мономера (рис. 2).

Подстановкой в (4) разных значений величин K_d установлено, что экспериментально полученной изотерме соответствует теоретическая изотерма при $K_d = 0.91$.

Таблица 1. Значения коэффициентов в уравнении (2) для растворов этилбензолсульфокислоты и ее солей, хлорида тетраметиламмония и этилового спирта

Коэффициент	EtPhSO ₃ H	EtPhSO ₃ Li	EtPhSO ₃ K	C(CH ₃) ₄ Cl	C ₂ H ₅ IOH
α	2.47	1.75	0.37	2.32	3.33
β	-0.51	-0.85	-1.51	-0.88	8.51
γ	0.90	1.09	1.50	1.02	0.51

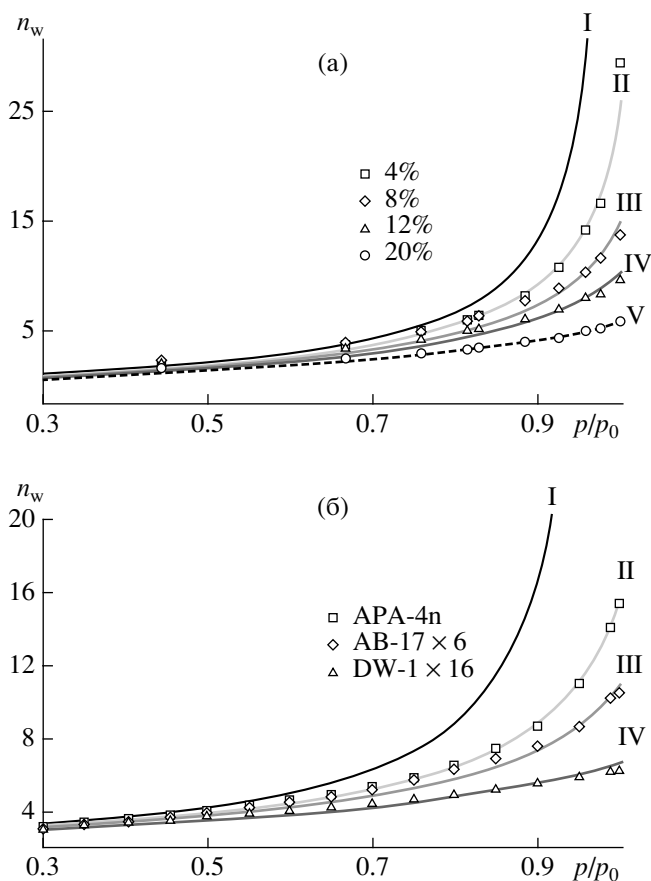


Рис. 3. Определение констант распределения воды K_d для полистирол-сульфокислоты (а) и полистиролтриметиламмоний хлорида (б) с разной степенью сшивки. Линии – аппроксимации по уравнению (4) при различных значениях $K_d = 1$ (I), 0.95 (II), 0.91 (III), 0.87 (IV), 0.77 (V) – а; $K_d = 1$ (I), 0.89 (II), 0.84 (III), 0.72 (IV) – б; точки – значения изотерм сорбции воды по данным работы [19] (а) и определенные методом ДДП (б).

Нами исследована сорбция воды из пара полиэлектролитами на основе полистирола, сшитого ДВБ с разной сшивкой и с разным типом полярных групп. Полученные изотермы представлены на рис. 3. Хорошо видно, что на удельную сорбцию воды в этом случае влияет как количество ДВБ в полимере, так и тип полярной группы в ионите. Вычисленные для этих изотерм величины коэффициентов и констант приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 2. Влияние количества ДВБ и ионной формы ионита на величину константы распределения воды

Сшивки, %	RPhSO ₃ H	RPhSO ₃ Li	RPhSO ₃ K	RC(CH ₃) ₃ Cl	ПВС
4	0.95 ± 0.01	0.96 ± 0.01	–	0.89 ± 0.01	–
8	0.91 ± 0.01	0.90 ± 0.01	0.91 ± 0.01	0.84 ± 0.01	–
10	–	–	–	–	0.95 ± 0.01
12	0.87 ± 0.01	–	–	–	–
16	–	–	–	0.72 ± 0.01	–
20	0.77 ± 0.02	0.79 ± 0.02	–	–	0.95 ± 0.01

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что во всех исследованных случаях существует связь между зависимостью $n_w = f(a_w)$ в растворе мономера и изотермой сорбции воды соответствующим полимером. Эта связь описывается константой распределения воды K_d и прослеживается во всем интервале исследованных значений давления пара. Видно, что при одинаковых внешних условиях концентрация РП всегда больше концентрации раствора соответствующего мономера.

При изучении сорбции воды ПВС установлено, что удельное количество воды, которое сорбирует ПВС, зависит только от давления пара и не зависит от наличия сшивки. Получаемая при этом концентрация раствора ПВС больше, чем при тех же условиях концентрация раствора этанола, который является мономерным аналогом ПВС. Объяснить это различие можно влиянием полимерной цепи, точнее, влиянием фиксированного расстояния между полярными группами в полимерной молекуле. Кроме того, на концентрацию РП влияет масса полимерной молекулы. Из-за большой молекулярной массы полимерные цепи оказывают на молекулы воды, находящиеся между ними, действие, аналогичное действию стенок капилляра, т.е. влияют на величину внешнего давления.

По этой причине величина стандартного химического потенциала для воды в РП будет отличаться от величины стандартного химического потенциала для воды, находящейся в обычных условиях. Вследствие этого, как показано в работе [10], при одинаковом давлении пара активность воды и концентрация в РП будут отличаться от соответствующих величин в обычном растворе.

Важно отметить, что свойства воды в РП сохраняются и в том случае, когда полимер находится не в атмосфере водяного пара, а в воде или водном растворе. Это означает, что именно полимерный каркас влияет на активность воды в фазе РП. Именно его влияние приводит к уменьшению величины внешнего давления на эту фазу. По

аналогии с капиллярным, будем называть этот эффект полимерным эффектом.

Влияние полимерного эффекта приводит к снижению внешнего давления на РП, и как следствие к уменьшению в нем удельного равновесного количества воды. В результате при одинаковых внешних условиях и относительном давлении пара концентрация РП всегда больше, чем раствора соответствующего мономера. Другим следствием этого эффекта является то, что при относительном давлении пара, стремящемся к единице, РП не является бесконечно разбавленным, а имеет вполне определенную концентрацию.

При изучении сорбции воды сшитыми полиэлектролитами отмечены некоторые особенности этого процесса. Во-первых, в отличие от растворов ПВС, где количество сорбированной воды не зависит от сшивки, на количество воды, сорбированной сшитыми полиэлектролитами на основе полистирола, влияет количество сшивающего агента (ДВБ). Как видно из рис. 3, увеличение количества сшивок в полимере приводит к уменьшению количества воды в фазе РП. Во-вторых, надо отметить, что для одного и того же ионита, находящегося в разных ионных формах, были получены одинаковые константы распределения воды. Этот факт является хорошим подтверждением того, что для конкретного полиэлектролита природа противоиона не должна влиять на величину константы распределения воды.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что если в атмосфере пара растворителя полимер набухает, то в результате сорбции и последующей конденсации растворителя образуется раствор полимера. При этом активность растворителя в растворе полимера и относительное давление пара над ним связаны константой распределения.

Кроме того, установлено, что при равновесии полимера с паром невозможно получить гель полимера, так как гель является двухфазной системой, где второй фазой (в данном случае) является чистый растворитель, для которого относительное давление пара равно единице.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой научно-технической программы – ЦНТП 2007-3-1.3-07-12-061.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л.: Акад. Наук СССР. 1960. Т. 1. 552 с.
2. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. Пер. с нем. М.: Изд-во. иностр. лит. 1962. 490с.
3. Березина Н.П., Карпенко Л.В. // Коллоидн. журн. 2000. Т.62. №6. С.1.
4. Mauritz K.A., Hopfinger A.J. Modern Aspects Electrochem. 1982. V.14. P. 425
5. Архангельский Л.К., Воеводина А.А., Матерова Е.А. // Вестн. ЛГУ. Сер. физ. и хим. 1961. № 22. Вып. 4. С. 102.
6. Ахангельский Л.К., Матерова Е.А. // Вестн. ЛГУ. 1968. № 10. Вып. 2. С. 146.
7. Ферাপонтов Н.Б., Горшков В.И., Тротов Х.Т., Парбузина Л.Р. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 6. С.1109.
8. Днепровский А.С., Темкина Т.И. Теоретические основы органической химии// Л.: Химия. 1991. 560 с.
9. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. М.: Мир, 1972. 404 с.
10. Ферাপонтов Н.Б., Коробов М.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 1.
11. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R. et al. // Reac. Funct. Polym. 1999. V.41. P. 213
12. Вопросы физической химии растворов электролитов./Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. 418 с.
13. Boyd G.E., Vaslow F., Schwarz A., Chase J.W. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71 № 12. P. 3879.
14. Справочник химика./Под ред. Б.П. Никольского. Т. 3. 1964. М.-Л.: Химия. 1005 с.
15. Школьников Е.И., Волков В.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
16. Boyd G.E., Soldano B.// A. J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 24. P. 6091.
17. Гагарин А.Н., Ферাপонтов Н.Б. // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2004. Т. 4. Вып. 5. С. 541.
18. Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А.// Биоорганич. химия. 1979. Т. 5. № 11. С. 1728.
19. Sundheim B.R., Waxman M.H., Gregor H.P. // J. Phys. Chem. 1953. V.57. № 9. P. 974.