

УДК 541.64:532.77:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
ПОЛИАКРИЛАМИДА

Кленина О. В., Прозорова М. Ю., Кленин В. И.,  
Аксельрод Г. З.

Методом светорассеяния измерены молекулярная масса, размеры и второй вириальный коэффициент  $A_2$  полиакриламида в водном растворе. Из высокого значения  $A_2$  следует очень хорошее качество воды как растворителя полиакриламида. Показано, что  $A_2$  в диапазоне 20–80° уменьшается, тогда как радиус инерции клубков  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  и предельное число вязкости  $[\eta]$  практически не меняются.

Полиакриламид (ПАА) и сополимеры на его основе находят широкое и многообразное применение в народном хозяйстве [1–4]. Задачи повышения эффективности использования водных растворов ПАА диктуют необходимость изучения их молекулярных, надмолекулярных и термодинамических свойств. В литературе имеется весьма ограниченное число работ, посвященных этим вопросам [5–7]. Авторы отмечают ряд аномалий в поведении ПАА в водном растворе, связывая их с наличием в полимере ионогенных групп, микрогелевых частиц и др.

В данной работе методом светорассеяния измерена температурная зависимость второго вириального коэффициента  $A_2$  в водном растворе ПАА как прямой термодинамической характеристики системы, определены молекулярная масса  $\bar{M}_w$  и радиус инерции  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  макромолекул. Поведение  $A_2$  в широкой области температур позволяет судить о качестве растворителя, о положении системы полимер — растворитель на фазовой диаграмме, о возможной природе надмолекулярных образований, возникающих в растворах полимеров, в частности в водных растворах ПАА [8–11].

В качестве объектов исследования были выбраны два лабораторных образца ПАА-1 и ПАА-2\* и один промышленный высокомолекулярный образец ПАА-3. Полученные нами характеристики образцов представлены ниже.

Образец	ПАА-1	ПАА-2	ПАА-3
$[\eta]_{25^\circ}, \text{dl/g}$	0,52	0,45	17,0
$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	0,20	0,12	5,3
$\bar{M}_{SD} \cdot 10^{-6}$	0,19	0,08	—

При определении  $A_2$  и молекулярных параметров методом классического светорассеяния (по Дебаю и Зимму) следует обращать особое внимание на отсутствие в растворе надмолекулярных частиц [8, 9, 12]. В случае относительно низкомолекулярных образцов достаточно надежным критерием отсутствия этих частиц является релеевский характер угловой зависимости светорассеяния. Именно поэтому для исследования в первую очередь выбрали образцы ПАА-1 и ПАА-2 с относительно низкой ММ. Кроме того, исследовали высокомолекулярный промышленный образец ПАА-3, характеристики которого представляют наибольший интерес для сравнения с эксплуатационными показателями. Сложность работы с таким высокомолекулярным образцом заключается прежде всего в том, что даже разбавленный раствор обладает высокой вязкостью, существенно затрудняющей его очистку. В то же вре-

\* Авторы выражают благодарность Л. М. Новичковой и В. И. Курлянкиной (ИВС АН СССР) за предоставление этих образцов.

мя для высокомолекулярных полимеров не существует такого надежного критерия молекулярной степени дисперсности раствора, как для низкомолекулярных, поскольку появляется угловая зависимость интенсивности светорассеяния, обусловленная внутримолекулярной интерференцией.

ПАА-1 и ПАА-2 легко растворялись в воде при комнатной температуре. Раствор ПАА-3 готовили следующим образом: после предварительного набухания навески полимера при комнатной температуре в течение 2 суток систему термостатировали при  $50^{\circ}$  7 час.

В литературе имеются указания на то, что в процессе синтеза, а также при хранении образцов ПАА или его водных растворов возможно протекание гидролиза с

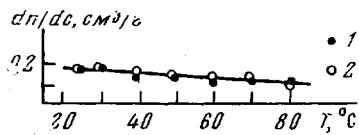


Рис. 1

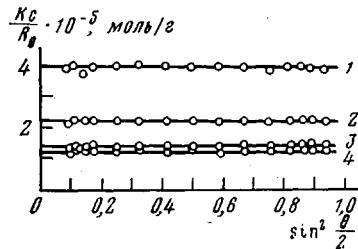


Рис. 2

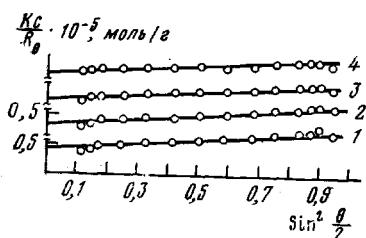


Рис. 3

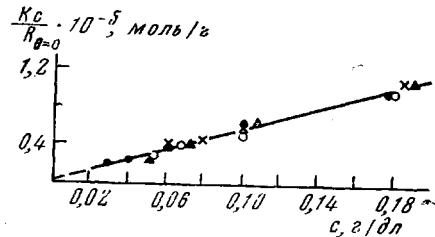


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость инкремента показателя преломления от температуры для ПАА-1 (1) и ПАА-3 (2)

Рис. 2. Пример построения индикатрис рассеяния при  $25^{\circ}$  для растворов ПАА-1 разных концентраций: 0,456 (1), 0,232 (2), 0,119 (3), 0,104 г/дл (4)

Рис. 3. Пример построения индикатрис рассеяния для растворов ПАА-3, имеющих концентрацию  $c=0,059$  г/дл при  $20$  (1),  $40$  (2),  $60$  (3),  $80^{\circ}$  (4)

Рис. 4. Зависимость  $Kc/R_{\theta=0}$  от  $c$  для растворов ПАА-3 при  $25^{\circ}$ . Здесь и на рис. 6 и 7 разные точки относятся к независимым опытам

образованием боковых карбоксильных групп и соответственно проявление полимером в воде полизелектролитных свойств. Наличие ионогенных групп в цепи полимера существенно изменяет его молекулярные и термодинамические характеристики в водном растворе и требует существенно иного подхода при изучении свойств системы методом светорассеяния [12]. С целью проверки исследуемых образцов на содержание в них ионогенных групп проводили измерения приведенной вязкости разбавленных растворов ПАА, варьируя pH в широком диапазоне [2–12] при температуре  $25,0 \pm 0,1^{\circ}$ .

Вязкость измеряли на вискозиметре Уббелоде со временем истечения воды при  $25^{\circ}$  99,3 и 219,2 сек. pH изменяли добавлением в раствор HCl или NaOH, при этом концентрация полимера оставалась постоянной.

Для изученных образцов  $\eta_{sp}/c$  не зависела от pH и при тех малых концентрациях полимера, при которых проводили измерения, была близка к предельному числу вязкости  $[\eta]$ . Для ПАА-3, кроме того, сравнивали  $[\eta]$  в воде, 0,05 н. растворе HCl и 10%-ном растворе NaCl\*. Во всех средах  $[\eta]_{25^{\circ}} = 17,0$  дл/г. Эти факты показывают, что исследуемые образцы не проявляют полизелектролитных свойств и, следовательно, не содержат ионогенных групп. Значение  $[\eta]$  ПАА-3 не изменилось во времени по крайней мере в течение полугода.

Инкремент показателя преломления  $dn/dc$  измеряли на рефрактометре ИРФ-23. Температурная зависимость  $dn/dc$  в области  $25$ – $80^{\circ}$  для ПАА-2 и ПАА-3 представлена на рис. 1. Как видно,  $dn/dc$  совпадает для обоих образцов и уменьшается с по-

\* Измерения  $[\eta]$  в 10%-ном растворе NaCl и температурной зависимости  $[\eta]$  в воде для ПАА-3 были проведены Н. А. Шпаковой (НИИХимии СГУ).

вышением температуры. При  $25^\circ$   $dn/dc = 0,18 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$  и совпадает со значением, приведенным в работе [13].

Интенсивность светорассеяния растворов измеряли на приборе ФПС-2 в интервале углов  $40-150^\circ$  для синей линии ртути ( $\lambda = 435,8 \text{ нм}$ ) в области температур  $20-80^\circ$ . Прибор калибровали по бензолу, принимая для отношения Релея  $R_{90^\circ}$  значение  $48 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  [14].

Растворитель (дистиллированную воду) очищали от пыли фильтрацией через систему мембранных фильтров. Растворы ПАА-1 и ПАА-2 фильтровали через фильт-

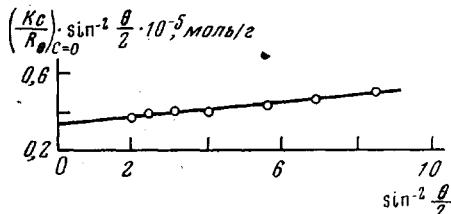


Рис. 5

Рис. 5. Пример построения Янга для раствора ПАА-3 при  $c \rightarrow 0$ , наклон прямой  $A_0 = 1/M_w = 0,19 \cdot 10^{-6} \text{ моль/г}$

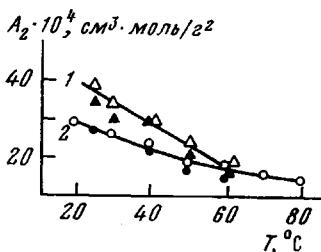


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость второго вирיאльного коэффициента  $A_2$  от температуры для водных растворов ПАА-2 (1) и ПАА-3 (2)

Рис. 7. Зависимость радиуса инерции макромолекул  $(R_z^2)^{1/2}$  ПАА-3 в воде от температуры

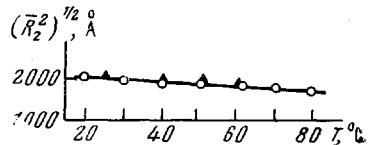


Рис. 7

ры Шотта № 4 и бактериальный картон. Очень вязкие растворы ПАА-3 можно было очищать лишь многократной фильтрацией через фильтр Шотта № 3.

Индикаториса рассеяния  $Kc/R_\theta - \sin^2 \theta/2$  для растворов ПАА-1 и ПАА-2 (рис. 2) имела релеевский вид, значения  $M_w$  этих образцов хорошо согласуются с  $M_{SD}$ \* (см. выше). Для растворов ПАА-3 построение  $Kc/R_\theta - \sin^2 \theta/2$  было линейным (рис. 3). Из наклона прямых при  $c \rightarrow 0$  рассчитывали радиус инерции макромолекул  $(R_z^2)^{1/2}$ .

Зависимость  $Kc/R_{\theta=0}$  от  $c$  при  $25^\circ$  приведена на рис. 4 для четырех независимых опытов. Ввиду высокой молекулярной массы ПАА-3 отрезок  $(Kc/R_\theta)_{\theta=0, c=0} = 1/M_w$  соизмерим с разбросом точек около прямой и не может быть использован для определения  $M_w$  с достаточной степенью точности. Поэтому  $M_w$  рассчитывали из построения Янга [15]  $(Kc/R_\theta)_{c=0} \cdot \sin^2 \theta/2 - \sin^2 \theta/2$  (рис. 5). Полученное значение  $M_w = 5,3 \cdot 10^6$  хорошо согласуется со значением  $M_w = 4,6 \cdot 10^6$ , рассчитанным по формуле [1].

Вид индикаториса рассеяния и значение  $M_w$  сохранялся неизменным при всех температурах, интенсивность рассеяния растворов изменялась обратно с изменением температуры, что свидетельствует об отсутствии агрегации или деструкции макромолекул в процессе измерений.

На рис. 6 представлена температурная зависимость  $A_2$  для водных растворов ПАА-2 и ПАА-3. Обращает на себя внимание очень высокое значение  $A_2$  для системы ПАА — вода. Так, например, для сравнимой молекулярной массы ПАА в водном растворе имеет  $A_2$  на порядок больший, чем ПВС [8, 9]. Высокое значение  $A_2$  для системы ПАА — вода отмечается и в работе [5]. Как и следовало ожидать, для ПАА-2 с меньшей молеку-

\* Значения  $M_{SD}$  измерены С. И. Клениным (ИВС АН СССР).

лярной массой  $A_2$  больше, чем для ПАА-3. Очень хорошее качество воды как растворителя (высокое значение  $A_2$ ) можно объяснить сильным взаимодействием амидных групп полимера и гидроксильных групп воды с образованием прочных водородных связей между ними.

С повышением температуры  $A_2$  уменьшается, т. е. качество растворителя ухудшается, как и для многих других водных растворов полимеров. Если бы система при этом приближалась к температуре фазового разделения жидкость — жидкость, изменение  $A_2$  с температурой должно было бы становиться более резким. Однако из рис. 6 видно, что в области 60—80° изменение  $A_2$  замедляется. В этом отношении зависимости  $A_2(T)$  сходны для ПАА-3 и для ПВС, для которого мы наблюдали при 80° размытый минимум [9]. Не исключено, что и для системы ПАА — вода температурная зависимость  $A_2$  проходит через минимум.

Несмотря на ухудшение качества растворителя, радиус инерции  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  для ПАА-3 почти не изменяется с повышением температуры (рис. 7). О постоянстве размеров клубков ПАА в воде свидетельствует также неизменность  $[\eta]$  или  $\eta_{ud}/c$  в исследуемой области температур для всех образцов. По-видимому, вода является настолько хорошим растворителем ПАА, что молекулы полимера находятся в ней в предельно набухшем состоянии, т. е. когда внутримолекулярные контакты практически отсутствуют. Это состояние сохраняется и при повышении температуры, так как качество растворителя, хотя и ухудшается по сравнению с комнатной температурой, все же остается еще очень хорошим.

В работе [17] изучали изменение  $\eta_{ud}/c$  разбавленного водного раствора ПАА под влиянием добавок третьего компонента. При этом не было найдено ни одной добавки, которая бы увеличивала  $\eta_{ud}/c$ . Этот факт, очевидно, также объясняется очень хорошим качеством растворителя, которое уже нельзя улучшить настолько, чтобы размеры макромолекулы увеличились.

Уменьшение  $A_2$  с температурой свидетельствует об экзотермическом характере смешения ПАА с водой. Этот вывод согласуется с выполненными нами измерениями теплот разбавления  $\Delta H$  растворов неионогенного ПАА с  $M=4,5 \cdot 10^6$  при 25°. Измерения проводили на калориметрической установке с изотермической оболочкой, датчиком температуры служил термистор КНТ-14. Погрешность измерений составляла  $\pm 5\%$ . Исходные растворы полимера концентрации 1,0—0,05 г/дл разбавляли в 10—30 раз. Во всех случаях наблюдали экзотермические эффекты разбавления, значения  $-\Delta H$  изменялись в пределах 8,0—0,9 дж/г ПАА.

Хорошая воспроизводимость результатов, полученных по светорассеянию при многократном проведении независимых опытов (рис. 4), неискаженный характер индикаторов рассеяния, релеевский для низкомолекулярных (рис. 2) и линейный для высокомолекулярных (рис. 3) образцов ПАА, согласие  $\bar{M}_w$  с  $\bar{M}_{sd}$  и  $\bar{M}_n$  позволяют сделать заключение о том, что для изученных образцов ПАА данные получены в отсутствие надмолекулярных частиц и дают истинную картину поведения молекулярно-дисперсного раствора. Температурная зависимость изученных параметров имеет общий характер для лабораторных образцов относительно низкой ММ и для высокомолекулярного промышленного образца. Следует отметить, что полученная нами зависимость  $A_2(T)$  и  $\eta_{ud}/c(T)$  не согласуется с данными [5], согласно которым  $A_2$  и  $[\eta]$  повышаются с температурой. Это несогласие, по-видимому, связано с какими-то особенностями в структуре образцов и показывает, насколько важны подобные исследования для понимания поведения системы ПАА — вода в различных физико-химических условиях, в частности в условиях практического применения.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского  
Всесоюзное научно-производственное  
объединение бумажной промышленности

Поступила в редакцию  
2 X 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Глубиш, Применение полимеров акриловой кислоты и ее производных в текстильной и легкой промышленности, «Легкая индустрия», 1975.
2. К. С. Ахмедов, Э. А. Арипов, Г. М. Вирская, Ф. Л. Глекель, С. А. Зайнутдинов, К. В. Погорельский, Т. М. Сидорова, С. С. Хамраев, И. Н. Шпилевская, Водорасстворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами, ФАН Узбекской ССР, 1969.
3. В. Н. Мартос, Применение полимеров в нефтедобывающей промышленности, серия Добыча, Всесоюзное научно-производственное объединение бумажной пром-сти, 1974.
4. И. А. Сидоров, Применение растворов полиакриламида для ограничения притока вод в нефтяные скважины, серия Добыча, Всесоюзное научно-производственное объединение бумажной пром-сти, 1976.
5. A. Silberberg, J. Eliassaf, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 23, 259, 1957.
6. О. З. Короткина, В. В. Магдинац, М. Н. Савицкая, В. Е. Эскин, Ж. прикл. химии, 38, 2533, 1965.
7. В. Г. Алдошин, М. Н. Савицкая, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 347, 1960.
8. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. А. Колчанов, Б. И. Шварцбурд, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A16, 2351, 1974.
9. V. I. Klenin, O. V. Klenina, B. I. Shwartsburd, S. Ya. Frenkel, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1974, № 44, 131.
10. В. И. Кленин, Н. Г. Хлебцов, А. В. Северинов, Л. Г. Лебедева, Высокомолек. соед., A20, 2144, 1978.
11. В. И. Кленин, Н. К. Колнибоготчук, Н. А. Солонина, Г. З. Аксельрод, С. Я. Френкель, Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике, Д-38, «Наука и техника», 1977, стр. 441.
12. Light scattering from polymer solution, ed. by M. B. Huglin, New York—London, 1972, p. 671.
13. В. А. Мягченков, А. К. Ваганова, Е. В. Кузнецов, Высокомолек. соед., B11, 673, 1969.
14. И. Л. Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, «Наука», 1965, стр. 460.
15. J. T. Yang, J. Polymer Sci., 26, 305, 1957.
16. В. Я. Кабо, В. П. Городнов, Высокомолек. соед., A16, 2361, 1974.
17. J. Eliasaf, A. Silberberg, J. Polymer Sci., 41, 33, 1959.

---

## THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF POLYACRYLAMIDE AQUEOUS SOLUTIONS

*Klenina O. V., Prozorova M. Yu., Klenin V. I., Aksel'rod G. Z.*

### Summary

Molecular mass, macromolecule sizes and second virial coefficient  $A_2$  of polyacrylamide aqueous solution have been measured using the light scattering method. Very good quality of water as a solvent for the polyacrylamide is conditioned by high value of  $A_2$ . It was shown that within range 20–80°C the coefficient  $A_2$  decreases, while the coil inertia radius ( $\bar{R}_2^2$ ) $^{1/2}$  and limit viscosity number  $[\eta]$  have practically no variations.

---