

УДК 532.77:541.64

ГИДРАТАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИАКРИЛАМИДА В РАСТВОРЕ

Макогон Б. П., Бондаренко Т. А.

Исследовали гидратацию молекул ПЭО и полиакриламида. Показано, что одно повторяющееся звено ПЭО связывает при $20^\circ \sim 2$, а звено полиакриламида ~ 4 молекулы воды. Повышение температуры до 90° приводит к разрушению гидратной оболочки ПЭО, в то время как у полиакриламида она более стабильна. Температурные зависимости чисел гидратации согласуются с температурными зависимостями молекулярных параметров, характеризующих средство полимера к растворителю.

В водных растворах полимеров вокруг молекулярных цепей образуются гидратные оболочки, которые можно охарактеризовать числом гидратации S , т. е. количеством молекул воды, связанных с одним повторяющимся звеном в цепи полимера. Интерес к гидратации связан с тем, что она накладывает отпечаток на все физические и химические процессы, протекающие в растворах.

Гидратация полимеров в растворе обусловлена образованием водородных связей между полярными группами макромолекул и молекулами воды. У ПЭО такими активными центрами являются атомы кислорода, а у полиакриламида (ПАА) — группы $=\text{C}=\text{O}$ и $-\text{NH}_2$.

Изучению гидратации ПЭО и ПАА посвящен ряд работ. Так, методом ЯМР высокого разрешения было найдено, что каждый атом кислорода в цепи ПЭО связывает ~ 2 молекулы воды [1]. В работе [2] по акустическим данным для ПЭО найдено $S=1,8$. Однако по данным работы [3] для ПЭО $S=3$. Адиабатическую сжимаемость и гидратацию полимеров, снижающих гидродинамическое сопротивление, исследовали в работе [4]. Значения S рассчитывали по сжимаемости растворов для двух образцов ПЭО и одного образца ПАА при $27,8^\circ$; оказалось, что S равно соответственно 3 и 13. Количество молекул воды, связанных с одним мономерным звеном ПАА, можно ориентировочно оценить по вкладу отдельных полярных групп. Так, группа $=\text{C}=\text{O}$ способна связать две молекулы воды, а группа $-\text{NH}_2$ — от двух до трех молекул [5]. Следовательно, S для ПАА должно составлять $\sim 4-5$.

Изменение температуры влияет на состояние водородных связей в водных системах, что должно отражаться и на явлении гидратации макромолекул. До настоящего времени этот вопрос оставался неизученным.

Цель данной работы — определение S для ПЭО и ПАА в интервале температур $20-90^\circ$.

Исследовали образцы ПЭО с $M=4 \cdot 10^2$, $6 \cdot 10^2$, $4 \cdot 10^3$ и $4 \cdot 10^4$ фирмы «Schuchardt» (ФРГ) и 10^6 , $5 \cdot 10^6$ фирмы «Union Carbide» (США), а также липейные негидролизованные ПАА с $M=6 \cdot 10^4$ и 10^6 , синтезированные в ИВС АН СССР (Ленинград). ММ образцов ПАА и высокомолекулярных ПЭО определяли вискозиметрически. Растворы готовили на дистиллированной воде.

Плотность растворов измеряли с точностью $\pm 0,05\%$ на установке пикнометрического типа с длинной калиброванной трубкой [6]. Измерение скорости распространения ультразвука с точностью $\pm 0,05\%$ проведено на интерферометре с частотой 2,184 МГц. Гравиметрические измерения выполнены на установке, состоящей из воздушного термостата, в который помещали раствор полимера, и весов типа ВЛР-200, с помощью которых измеряли вес раствора. Температуру во всех экспериментах поддерживали электронным терморегулятором [7] с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Для определения S использовали три независимых метода. Значения S неэлектролитов по сжимаемости растворов впервые были получены Пасынским [5]. Предполо-

жение о малой сжимаемости и резкой ограниченности гидратной оболочки позволило заменить реальную гидратную оболочку эффективным несжимаемым объемом. Тогда S можно рассчитать по формуле

$$S = \frac{(1-\beta/\beta_0)(100-c)}{c} \cdot \frac{M_{\text{зв}}}{M_0},$$

где β и β_0 — сжимаемости раствора и растворителя соответственно; c — концентрация раствора; $M_{\text{зв}}$ и M_0 — соответственно ММ звена и воды. Для исключения влияния взаимодействий полимер — полимер величину S экстраполируют к $c=0$.

Гравиметрический метод определения чисел гидратации описан в работе [8]. Он основан на том, что энергия взаимодействия гидратной воды с полимером больше энергии взаимодействия молекул свободной воды друг с другом и вначале из раствора испаряется свободная вода, а затем — гораздо медленнее — связанный. Поэтому на зависимости изменения веса раствора от времени в изотермических условиях появляется перегиб, соответствующий моменту, когда в растворе остаются полимер и гидратная вода. Точка перегиба позволяет определить значения S .

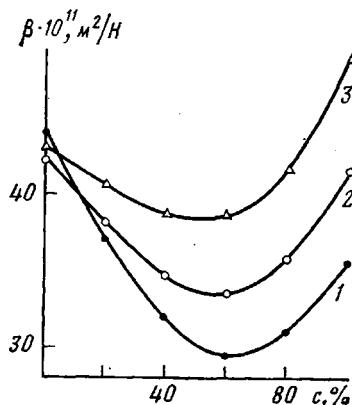


Рис. 1

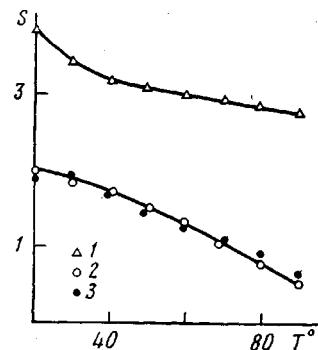


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента адиабатической сжимаемости β водного раствора ПЭО от концентрации полимера с $M=400$ при 30 (1), 60 (2) и 90° (3).

Рис. 2. Температурные зависимости чисел гидратации S ПАА (1) и ПЭО (2, 3), определенных по сжимаемости растворов (1, 2) и из гравиметрических измерений (3).

Значение S для ПЭО было получено также из концентрационной зависимости коэффициента самодиффузии D молекул воды. Подвижность полимерных молекул на несколько порядков меньше подвижности молекул воды. Поскольку гидратная вода образует с полимером сравнительно прочные связи, подвижность ее молекул также уменьшается. Считая в первом приближении полимерные цепи неподвижными и экстраполируя зависимость $D(c)$ к $D=0$, можно определить концентрацию раствора, в котором вся вода находится в гидратных оболочках полимерных молекул.

Для определения адиабатической сжимаемости β были измерены плотности растворов исследуемых полимеров и скорость распространения ультразвука. В водных растворах ПЭО с $M=400$ измерения были проведены во всем интервале c от 0 до 100%. Для более высокомолекулярных ПЭО область исследованных концентраций была ограничена из-за возрастающей вязкости растворов, что затрудняло проведение измерений. В пределах погрешности эксперимента полученные значения скорости ультразвука и плотности не зависят от ММ полимера. Исключение составляют растворы ПЭО с $M=400$, у которых при больших c эти величины несколько меньше (на $\sim 0.8\%$), чем у высокомолекулярных образцов. На зависимостях скорости ультразвука от c при всех температурах наблюдаются максимумы, а концентрационные зависимости плотности отклоняются от аддитивных значений.

По экспериментально определенным значениям скорости ультразвука и плотности были рассчитаны величины β водных растворов ПЭО, представленные на рис. 1. Минимумы на зависимостях $\beta(c)$, как и отклонение от аддитивности значений плотности в сторону больших величин, свидетельствуют о сильном взаимодействии ПЭО с водой.

В водных растворах ПАА плотность и скорость ультразвука возрастают, а β уменьшается при повышении c . Все зависимости линейны при изменении c от 0 до 20% и не зависят, как и в случае ПЭО, от ММ полимера. Это свидетельствует о том, что все полярные группы молекул ПЭО и ПАА в растворе доступны для молекул воды.

Рассчитанные по β значения S линейно убывают с увеличением c от 2 до 10%. Экстраполяцией этих зависимостей к $c=0$ получены S макромолекул ПЭО и ПАА, которые представлены на рис. 2. При 20° для ПЭО $S \approx 2$, а для ПАА $S \approx 4$. Повышение температуры приводит к заметному уменьшению S ПЭО, так что при 90° гидратные оболочки молекул ПЭО оказываются почти полностью разрушенными. На гидратацию ПАА температура оказывает менее заметное влияние, так как при 90° $S \approx 3$.

Значения S , полученные гравиметрическим методом для ПЭО в интервале 20–90° (рис. 2, кривая 3) и для ПАА при 20° ($S=3,8$), очень хорошо согласуются с данными, рассчитанными по β .

На рис. 3 приведена зависимость $D(c)$ для ПЭО, построенная по данным работы [9]. При $c < 1\%$ значение D не отличается от D чистой воды,

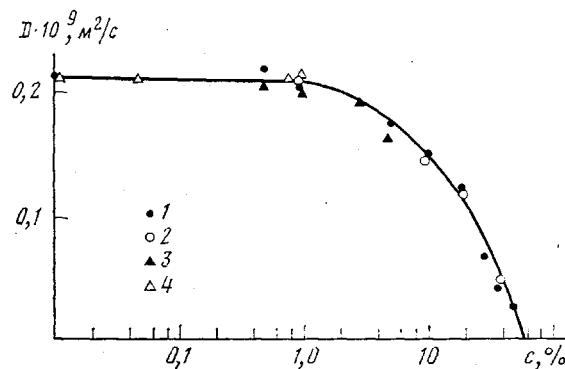


Рис. 3. Зависимость коэффициента самодиффузии воды D в растворе ПЭО от концентрации полимера для образцов с $M=2 \cdot 10^3$ (1); $6 \cdot 10^3$ (2); $2 \cdot 10^4$ (3) и $5 \cdot 10^6$ (4)

так как доля связанных молекул воды мала. При дальнейшем повышении c все большее количество молекул воды связывается полимером и теряет свою подвижность. Экстраполяцией $D(c)$ к $D=0$ было найдено, что в растворе с $c \approx 57\%$ вся вода находится в гидратных оболочках. Это значит, что для ПЭО $S=1,8$.

Как известно [10], значения S , определенные разными методами, нередко значительно отличаются друг от друга. Это связано с необходимостью введения модельных представлений, а также более или менее произвольных допущений и упрощений при нахождении S . Полученные в настоящей работе различными независимыми методами S хорошо согласуются между собой и с некоторыми данными других авторов [1–3]. Это позволяет считать их надежными и свидетельствует о том, что использованные для определения S модели правильно отражают реальную картину взаимодействий в растворе. Завышенные данные работы [4] могут быть вызваны ошибками при измерении β в области малых c и экстраполяции к $c=0$.

Исходя из того, что каждый кислород в эфирной группе ПЭО может образовать две водородные связи с молекулами воды, в работе [11] была построена геометрическая модель водного раствора ПЭО. В дальнейшем эта модель была подтверждена численным моделированием методом Монте-Карло [12]. Было показано, что при разрушении структуры воды количество молекул воды, связанных с атомом кислорода, может уменьшаться, что подтверждается приведенными выше экспериментальными данными.

Полученные температурные зависимости S свидетельствуют о существенных различиях во взаимодействии исследуемых полимеров с водой. Повышение температуры приводит к ослаблению водородных связей между атомами кислорода в цепи ПЭО и молекулами воды. В результате этого ухудшается сродство полимера к растворителю и уменьшаются размеры макромолекул ПЭО [13].

Водородные связи между полярными группами ПАА и молекулами воды менее чувствительны к температуре. Это согласуется с результатами работы [14], где показано, что повышение температуры от 20 до 80° приводит лишь к незначительному уменьшению второго вириального коэффициента, в то время как характеристическая вязкость и среднеквадратичный радиус инерции практически не изменяются. Таким образом, температурные зависимости S качественно хорошо согласуются с макроскопическим поведением изученных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зинченко В. Д., Манк В. В., Моисеев В. А., Овчаренко Ф. Д. Коллоид. журн., 1977, т. 39, № 1, с. 30.
2. Bell W., Pethrick R. A. Europ. Polymer J., 1972, v. 8, № 7, p. 927.
3. Liu K.-J., Parsons J. L. Macromolecules, 1969, v. 2, № 5, p. 529.
4. Majumdar S., Holay S. H., Singh R. P. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 12, p. 1201.
5. Пасынский А. Г. Журн. физ. химии, 1946, т. 20, № 9, с. 981.
6. Торяник А. И., Кисельник В. В., Бондаренко Т. А., Бахмутов Ю. Л., Кулагин А. К. Рукопись деп. в ВИНИТИ, М.: Деп. № 772-75.
7. Торяник А. И., Кисельник В. В. В кн.: Физика твердого тела. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1973, вып. 3, с. 27.
8. Макогон Б. П., Ваврух А. Т. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2643.
9. Погребняк В. Г., Торяник А. И. В кн.: Физическая гидродинамика, Киев – Донецк: Вища школа, 1977, с. 104.
10. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973, с. 101.
11. Торяник А. И. Журн. структур. химии, 1984, т. 25, № 3, с. 49.
12. Торяник А. И., Маленков Г. Г., Капониров Г. Г. В кн.: Тез. докл. «VI Менделеевская дискуссия». Харьков, 1983, ч. 1, с. 38.
13. Тавер А. А., Вишневков С. А., Андреева В. М., Секачева Т. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 9.
14. Кленина О. В., Прозорова М. Ю., Кленин В. И., Аксельрод Г. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 292.

Донецкий государственный
университет

Поступила в редакцию
20.VII.1983

HYDRATION OF POLYETHYLENE OXIDE AND POLYACRYLAMIDE IN SOLUTION

Makogon B. P., Bondarenko T. A.

Summary

Hydration of PEO and PAM macromolecules has been studied. One repeating unit of PEO is shown to bind at 20°~2 molecules of water, while for PAM this number is ~4. Enhancing of temperature up to 90° results in fracture of hydrate cell of PEO, while for PAM it is more stable. The temperature dependences of hydration numbers are in agreement with temperature dependences of molecular parameters characterizing the affinity of a polymer to a solvent.