

**ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ ХАГГИНСА ОТ КОЭФФИЦИЕНТА
НАБУХАНИЯ ДЛЯ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ И СОПОЛИМЕРОВ
АКРИЛАМИДА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Ицкович Л. А., Кабо В. Я., Будтов В. П.

Исследование свойств водорастворимых полимеров представляет большой интерес в связи с их широким применением в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства и с научным интересом к ним как к моделям биологических макромолекул с более простым поведением в водных растворах. К таким полимерам относятся, в частности, сополимеры акриламида с акриловой кислотой (СПЛ) и полиакриламид (ПАА). В некоторых случаях подобные системы очень удобны для выяснения поведения макромолекул в экстремальных условиях. В данной работе исследуется зависимость вязкостной константы Хаггинса K_1 в зависимости от коэффициента набухания α . При этом α^3 изменяется вплоть до $\alpha^3 \sim 15$,

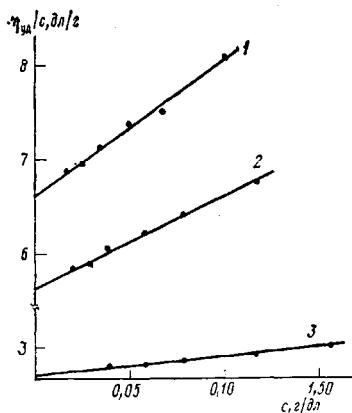


Рис. 1. Зависимость η_{sp}/c от c для СПЛ (содержание звеньев акрилата Na^+ 20 мол. %) в растворителях: 1 – 0,04 г-экв/л NaNO_3 ; 2 – 0,04 г-экв/л $\text{NaNO}_3 + 3,11$ моль/л DMA и 3 – 0,04 г-экв/л $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 1$ моль/л FA

тогда как для обычных полимеров величина α^3 достигает только лишь 3–4.

Большие усилия, предпринятые для разработки теории, связанной с понятием и определением K_1 , привели к созданию нескольких подходов для расчета ее в случае гибкоцепных полимеров [1–8]. Наряду с теоретическими подходами предложены эмпирические зависимости, позволяющие рассчитать величину K_1 [9, 10]. Строго говоря, применимость этих подходов ограничена растворами полимеров в области коэффициентов набухания $\alpha^3 \leq 3$ без специфических взаимодействий между компонентами. В то же время представляется интересной попытка оценки применимости этих подходов к случаю растворов полимеров с различными специфическими взаимодействиями и в значительно более широкой области коэффициентов набухания α на основе данных по значениям K_1 .

В работе использовали образцы ПАА и СПЛ с $M=0,6 \cdot 10^6$. Содержание звеньев акрилата Na^+ в СПЛ варьировали от 0 до 80 мол. %. Образцы полимеров синтезировали, предварили и анализировали по методам [11].

В работе использовали следующие растворители. Для СПЛ – водные растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 с концентрацией 0,005–2 моль/л и водно-солевые растворы с добавками DMA и формамида (ФА) с концентрациями 0–5 моль/л. Для ПАА использовали водные растворы солей NaClO_4 , NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaCl , KCl , LiCl , KBr , $(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$, MgSO_4 , Li_2SO_4 , Na_2SO_4 .

Характеристическую вязкость измеряли на вискозиметре Уббелоде с разбавлением в вискозиметре. Диапазон относительных вязкостей при измерении $[\eta]$ составил 1,2–1,7. На рис. 1 представлены типичные зависимости η_{sp}/c от c при варьиро-

вании растворителя; как видно, каких-либо специфических закономерностей $\eta_{уд}/c$ от c не наблюдается.

Для расчета $[\eta]$ и K_1 использовали уравнение Хаггинаса [1]

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + K_1 c [\eta]^2$$

Расчет вели по методу наименьших квадратов. Ошибки в определении величины $[\eta]$ не превышали 3%.

Для расчета величины $\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]_0$ использовали значение $[\eta]_0 = 1,0$ дл/г, выбранное на основании следующего анализа. По литературным данным, для ПАА в воде и водно-солевых растворах [11] и натриевой соли полиакриловой кислоты (ПАК) в $H_2O + NaBr$ [12], а также ее H -формы в диоксане [13] (для $M = 0,6 \cdot 10^6$) средняя величина $[\eta]_0 = 1,0$ дл/г. Предполагая аддитивный вклад двух видов мономерных звенев (акриловой кислоты и акриламида) в величину $K_0 = [\eta]_0/M^{0,5}$ [14] и учитывая сказанное выше, мы использовали величину $[\eta]_0 = 1,0$ дл/г во всех случаях, рассмотренных здесь.

Исследованные здесь системы охватывают диапазон $\alpha_\eta^3 \approx 1,1 - 15$ и включают широкий круг специфических взаимодействий: явления специфической сольватации, взаимодействия полиэлектролит — противоион,

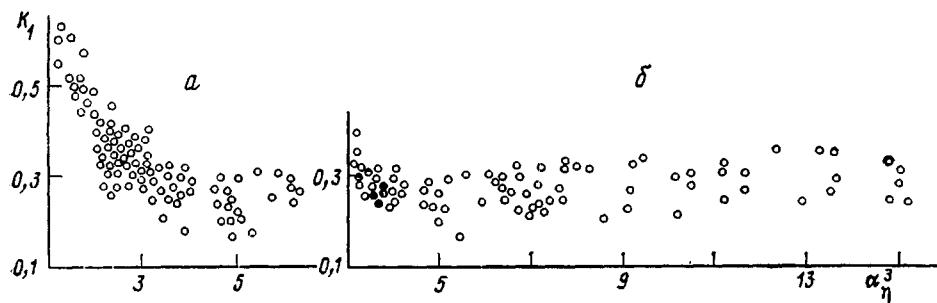


Рис. 2. Зависимость $K_1 - \alpha_\eta^3$ для исследованных систем полимер — растворитель в области коэффициентов наbuahния $\alpha_\eta^3 \approx 1-5$ (а) и 5-15 (б)

структурной перестройки растворителя [11]. Величину K_1 обычно рассчитывают из концентрационной зависимости вязкости в области низких концентраций полимера. При этом K_1 определяется с большими ошибками, в особенности при измерении в термодинамических хороших растворителях в области высоких ММ.

В таких случаях речь может идти не об установлении строгих закономерностей, а о выявлении стохастической связи между исследуемыми параметрами. При этом для выявления характера связи между $[\eta]$ и K_1 необходимо использование большого количества информации. В настоящей работе анализируются экспериментальные данные 258 определений величины $[\eta]$ и K_1 .

Экспериментальные данные по зависимости K_1 от α_η^3 для различных систем полимер — растворитель представлены на рис. 2. Как видно, во всех случаях экспериментальные данные дают однотипную зависимость $K_1 - \alpha_\eta^3$. Наиболее сильно величина K_1 изменяется в области $\alpha_\eta^3 < 2$, что хорошо согласуется с уже известным фактом для других систем полимер — растворитель [6, 8]. При этом наибольшее значение $K_1 \approx 0,5 - 0,7$ при α_η^3 , близком к 1, также хорошо согласуется с тем, что известно по экспериментальным данным из теории [8]. В области больших α величина K_1 фактически не зависит от α . Учитывая большой разброс в измеренных величинах K_1 , мы не могли выявить влияние на нее особенностей, связанных с различием в составе растворителя и природе взаимодействий между его компонентами и полимером.

При построении теории величины K_1 обычно исходят из учета межмолекулярных гидродинамических и термодинамических взаимодействий

между макромолекулами. Для жестких сферических частиц для K_1 было получено значение 2,24; для гибких цепных макромолекул в θ -растворителе, когда межмолекулярное термодинамическое взаимодействие минимально, $K_1=0,7-0,5$. Учет межмолекулярного термодинамического взаимодействия приводит к уменьшению размеров макромолекул с ростом концентрации и как следствие этих эффектов — к уменьшению K_1 с ростом α .

С учетом высказанных эффектов в работе [8] было получено для K_1 соотношение

$$K_1=0,5-3,81\left\{1,086 \ln\left(1+5,274 \frac{z}{\alpha^3}\right)-\ln\left(1+5,73 \frac{z}{\alpha^3}\right)\right\} \quad (1)$$

При этом величина z дается выражением

$$\alpha^3=1+1,974 z$$

В области малых z ($0 < z < 1$, $\alpha^3 \sim 1$) $K_1 \approx 0,5-2,47 \frac{z^2}{\alpha^6}$, в области больших z

величина K_1 не зависит от α и равна $\approx 0,25$.

В работе [5] была сделана попытка учесть взаимопроникновение макромолекул друг в друга и влияние образовавшегося агрегата на величину η . Для этого случая величина $K_1 \approx 0,7-0,9$, однако зависимость K_1 от α качественно отличается от экспериментальной. В работе [6] эти предположения уточнялись и было получено полуэмпирическое соотношение

$$K_1=0,5+\frac{\bar{v}}{2[\eta]}-\frac{3(\alpha^2-1)}{4\alpha^4} \quad (2)$$

Достоинством этого соотношения в сравнении с уравнением (1) является то, что оно применимо при $\alpha < 1$, и в этой области α $K_1 > 0,5$. Однако с увеличением α K_1 убывает, достигает минимального значения и потом снова стремится к первоначальному значению K_1 . Здесь необходимо отметить, что величина $K_1=0,5$ в уравнениях (1) и (2) является следствием учета усредненных межмолекулярных гидродинамических взаимодействий. Прямой учет этих взаимодействий дает величину $K_1=0,6-0,9$.

В работе [9] были использованы представления о критических величинах α_{kp}^3 , c_{kp} $[\eta]_{kp}$, характеризующих набухание и меру заполнения объема макромолекулярными клубками при достижении критической концентрации раствора c_{kp} , т. е. при выравнивании сегментов внутри и вне клубка.

$$K_1=0,5+\frac{3}{2}\left(\frac{\alpha_{kp}}{\alpha_0}\right)^3 \frac{\alpha_{kp}^5-\alpha_{kp}^3-\alpha_0^3+\alpha_0^3}{\alpha_0^3(5\alpha_0^2-3)} \cdot \frac{1}{[\eta]_{kp} c_{kp}} \quad (3)$$

Были предложены также и другие эмпирические соотношения. Например,

$$K_1=\frac{1}{\alpha^3}-\frac{1}{2\alpha^6} \quad (4)$$

На рис. 3 приведены ожидаемые зависимости K_1 от α_η^3 , вычисленные по приведенным соотношениям, и также области, где лежат экспериментальные данные. Видно, что в области $\alpha_\eta^3 < 3$ фактически все теоретические (за исключением уравнения (3)) и, естественно, эмпирические соотношения описывают экспериментальные закономерности. Однако при $\alpha_\eta^3 > 3$ только соотношение (1) предсказывает зависимость K_1 от α_η^3 , близкую к наблюдаемой экспериментально.

В области $\alpha \sim 1$ и тем более $\alpha < 1$ очень трудно правильно измерить величину K_1 , так как в этой области наиболее сильна зависимость η_{ud}/c от

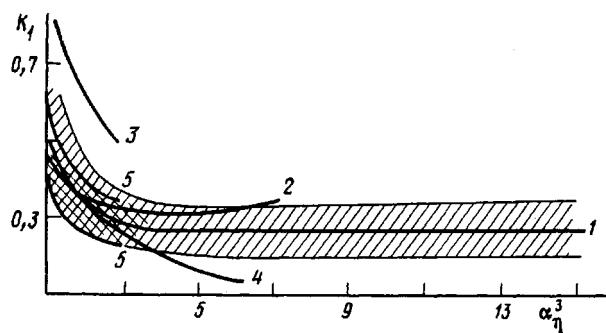


Рис. 3. Зависимости константы Хаггинса от α_η^3 , рассчитанные по уравнениям (1)–(4) (1–4 соответственно) и полученные экспериментально по данным для ПС, ПММА [6] и поли-4-винилпиридина [15] различных ММ в различных растворителях (положение экспериментальных точек ограничено кривыми 5) и исследованных систем (область экспериментальных точек заштрихована)

и важно правильно учитывать следующие слагаемые в соотношении (1). При относительной вязкости $\eta_{\text{отн}} \approx 1,5$ получают на $\sim 15\%$ завышенное значение K_1 . Более того, в плохих растворителях важно учитывать наличие флуктуаций концентрации и агрегатов, которые приводят к повышению вязкости и, следовательно, величины K_1 . Эти вопросы требуют своего решения.

Таким образом, полученные экспериментальные закономерности для растворов полизелектролитов и полимеров со специфическими взаимодействиями¹ показывают, что специфические взаимодействия не проявляются при анализе вязкости разбавленных растворов. Полученные зависимости K_1 от α^3 описываются имеющимися теориями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huggins M. L. J. Amer. Chem. Soc., 1942, v. 64, № 11, p. 2716.
2. Eirich F., Riseman J. J. Polymer Sci., 1949, v. 4, p. 417.
3. Riseman J., Ulman R. J. Chem. Phys., 1951, v. 19, № 5, p. 578.
4. Brickman H. C. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, № 4, p. 571.
5. Peterson J. M., Fixman M. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, № 10, p. 2516.
6. Sakai T. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 8, p. 1535.
7. Yamakawa H. J. Chem. Phys., 1961, v. 34, № 4, p. 1360.
8. Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 187; Будгов В. П. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1355.
9. Иржак В. И. Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 192.
10. Berger R. Makromolek. Chem., 1967, 102, 24.
11. Кабо В. Я. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии БФ АН СССР, 1984. 158 с.
12. Takahashi A., Nagasawa M. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 2, p. 543.
13. Flory P. J., Osterheld J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 8, p. 652.
14. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 243.
15. Boyes A. G., Strauss U. P. J. Polymer Sci., 1956, v. 22, № 102, p. 463.

Государственный институт по проектированию
и исследовательским работам
в нефтяной промышленности

Поступила в редакцию
10.X.1985

¹ Макромолекула является гибкой цепью.