

УДК 541(183.12+64) : 546.212

© 1990 В. С. Юрченко, К. П. Папукова, Г. В. Самсонов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОЙ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГЕТЕРОСЕТЧАТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Гетеросетчатая структура сополимеров метакриловой кислоты и N,N'-этилендиметакриламида (КМДМ), характеризующаяся появлением пористости при увеличении содержания сшивющего агента, приводит к ряду особенностей при их взаимодействии с водой. Интегральная свободная энергия сорбции паров воды полимерами КМДМ в Н-форме возрастает по абсолютной величине при увеличении содержания N,N'-этилендиметакриламида, что связано с уменьшением межцепных взаимодействий в полимере при увеличении пористости и жесткости полимера. При увеличении пористости полимеров КМДМ в Н-форме наблюдается появление сорбционного гистерезиса.

Сополимеризация метакриловой кислоты (МАК) и длинноцепного сшивющего агента N,N'-этилендиметакриламида (ЭДМА) в растворах уксусной кислоты приводит при определенном содержании ЭДМА к образованию полимеров (КМДМ), гетерогенных по плотности [1]. При малом содержании ЭДМА образуются макросетчатые полимеры, сетка которых имеет малое число физических узлов, а высокое набухание и проницаемость полимеров обусловлены крупноячеичной структурой сетки. При увеличении содержания ЭДМА образуются сополимеры гетерогенные по плотности и имеющие пористость только в набухшем состоянии и, наконец полимеры, имеющие пористость в сухом состоянии. Высокая проницаемость гетерогенных полимеров (гетеросетчатых) обусловлена пористостью, формирующейся в результате микрорасслоения системы при полимеризации [2, 3].

Размеры сгущений и разрежений полимерной сетки в полимерах КМДМ, по данным электронной микроскопии и ГПХ составляют десятки нм. Возрастание доли разреженных участков матрицы при увеличении содержания сшивющего компонента приводит к экстремальной зависимости величины сорбции воды от содержания сшивателя для гетеросетчатых полимеров, как карбоксилодержащих, так и полиэлектролитов основного типа [1, 4]. В настоящей работе было изучено взаимодействие полимеров КМДМ с водой при разном относительном давлении паров воды.

Сетчатые полиэлектролиты КМДМ разной степени сшивости получали на основе МАК и ЭДМА радикальной сополимеризацией в растворе 30%-ной уксусной кислоты в суспензии, концентрация мономеров составляла 20%.

Изотермы сорбции паров воды определяли изотермическим методом. Для поддержания определенной влажности в установке, описанной в работе [5], использовали насыщенные растворы неорганических солей, давление паров воды над которыми известно [6]. С целью ускорения достижения равновесия воздух из установки откачивали. Поглощение растворителя при относительном давлении паров воды $\alpha=1$ проводили в среде растворителя, воду между зернами удаляли центрифугированием [7]. Температура опытов 25°. Изменение свободной энергии при изотермическом смачивании полимеров определяли по уравнению

$$\Delta \Phi = -RT \int_0^1 \frac{n_c}{\alpha} d\alpha + RT n_c \ln \alpha,$$

где α – относительное давление паров воды, n_c – количество поглощенной воды, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

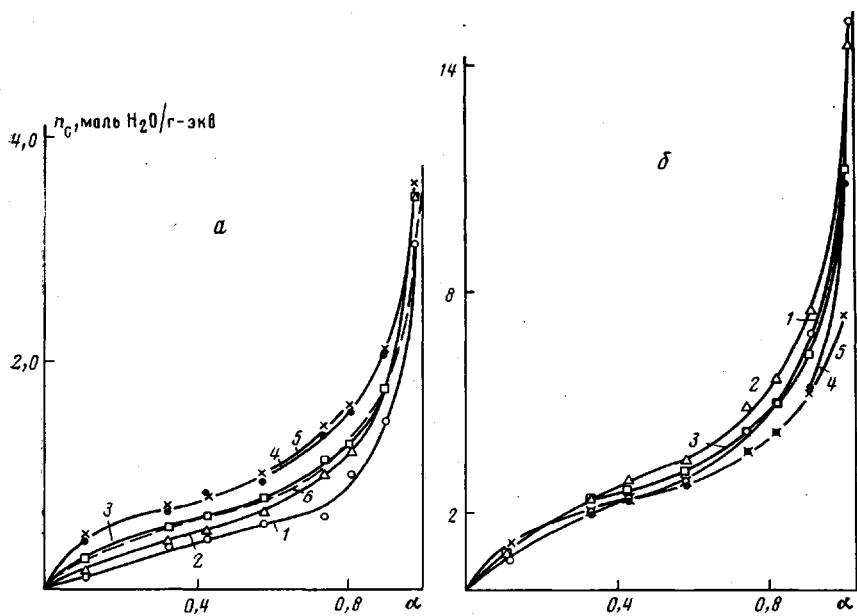


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды полиэлектролитами КМДМ в Н- (а) и Na-формах (б) с разным содержанием ЭДМА. Здесь и на рис. 2-4 содержание ЭДМА 3 (1); 4,5 (2); 10 (3), 15 (4) и 20 мол.-% (5); 6 - КВ-4

На рис. 1 приведены изотермы сорбции паров воды для полимера КМДМ в Н- и Na-форме. Поглощение полимерами КМДМ воды сопровождается набуханием полимера (таблица). Изотермы сорбции паров воды полиэлектролитами КМДМ представляют собой S-образные кривые. Почти во всей области α изотермы сорбции воды для более сильносшитых полимеров расположены выше, чем изотермы сорбции воды полимерами с меньшим содержанием ЭДМА. И только в области α , близкой к единице, полимер с меньшим содержанием ЭДМА поглощает большие воды за счет набухания. В результате, как видно из сопоставления изотерм сорбции паров воды и значений n_c (таблица) в области α , близкой к единице, происходит пересечение изотерм сорбции паров воды для сильно- и слабосшитых полимеров КМДМ.

Перекрещивание изотерм сорбции паров воды для полимеров с разной степенью сшивки было ранее обнаружено Грегором для сульфированных сополимеров стирола и ДВБ [8]. Положение кривых сорбции воды при низких значениях α объясняется уменьшением межцепного взаимодействия, ограничивающего набухание, при увеличении жесткости цепей с возрастанием степени сшивки, так как при этом затрудняется соприкосновение цепей полимера. Этот эффект проявляется до тех пор, пока растяжение при набухании не становится более важным фактором. Для карбоксильных макросетчатых полиэлектролитов, как для макросетчатых сульфокатионитов, полученных на основе Na-соли-4-сульфофенил-

Поглощение воды при $\alpha=1$ и изменение свободной энергии сорбции воды полимерами КМДМ

Содержание ЭДМА, %	$k_{\text{наб}}$ Н-форма	n_c , моль/г-экв		- $\Delta\Phi$, Дж/г-экв	
		Н-форма	Na-форма	Н-форма	Na-форма
3	7,2	30	140	3300	17600
4,5	5,0	19	53	4200	20500
10	3,8	25	51	5400	19600
15	4,4	26	36	6700	13800
20	2,2	28	38	7100	14200

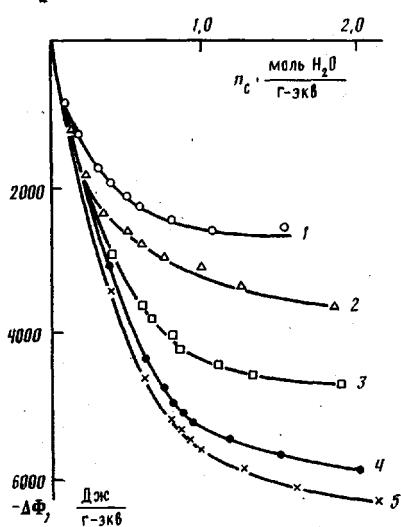


Рис. 2

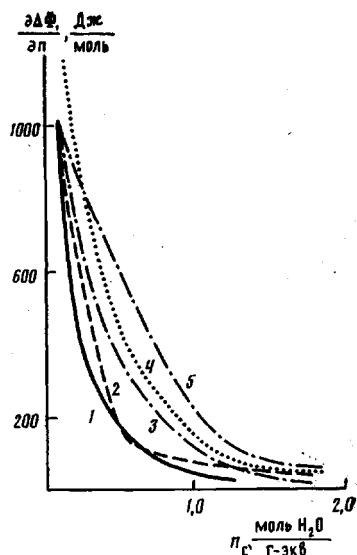


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость свободной энергии сорбции воды полимерами КМДМ от количества сорбированной воды

Рис. 3. Дифференциальные свободные энергии сорбции паров воды полимерами КМДМ

Рис. 4. Высота петли сорбционного гистерезиса для полиэлектролитов КМДМ в Н-форме

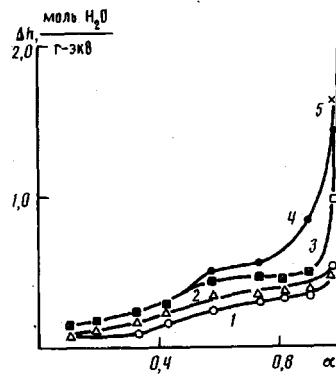


Рис. 4

метакриламида и N,N' -алкилендиметакриламидов [9], перекрещивание изотерм происходит при более высоких значениях α , в области $\alpha=0,9$. Смещение точек пересечения изотерм в область более высоких значений α для макросетчатых полимеров можно объяснить более сильным межцепочечным взаимодействием в полимерах КМДМ в Н-форме. Наличие в сетчатой ПМАК метильных групп приводит к возникновению гидрофобных взаимодействий, стабилизирующих водородные связи.

У полимера КМДМ в Na-форме вследствие электростатического отталкивания ионизированных групп разрушаются различные типы межцепочных взаимодействий, и не наблюдается отмеченной выше закономерности в расположении изотерм поглощения воды (рис. 1, б).

Процесс поглощения воды полимерами КМДМ сопровождается уменьшением термодинамического потенциала системы (рис. 2). Ход кривых дифференциальной свободной энергии сорбции воды (рис. 3) показывает, что и в гомогенных, и в гетеросетчатых полимерах КМДМ первые молекулы воды взаимодействуют с полимером с большой энергией, поглощение следующих молекул воды существенно не изменяет свободную энергию поглощения воды. Разные величины энергии связи воды в процессе поглощения дают возможность разделить воду на свободную и связанную. Считается, что гидратация фиксированных групп и противоионов (связанная вода) в сетчатых полиэлектролитах заканчивается в основном к точке перегиба кривых $\frac{d\Delta\Phi}{dn}$ — n_c , что соответствует точке второго пере-

тиба изотермы поглощения воды. Затем идет поглощение свободной воды. Хотя количество связанной воды, полученное из сорбционных данных, несколько занижено, так как в процессе набухания происходит гидратация освобождающихся фиксированных групп, можно провести сопоставление количества свободной воды в гетеросетчатых полимерах и сополимерах МАК и ДВБ, полученных без растворителя (КБ-4). Такое сопоставление показывает, что количество связанной воды в полимерах КМДМ такое же, как в сополимерах МАК и ДВБ, количество же свободной воды намного больше.

Изменение содержания сшивающего агента в полимере по разному влияет на величину интегральной свободной энергии сорбции воды полимерами в различных ионных формах (таблица). Для полиэлектролитов в Н-форме характерно возрастание абсолютных значений $\Delta\Phi$ при увеличении содержания ЭДМА. Аналогичные зависимости наблюдались для макросетчатых сульфокатионитов [10]. Повышение термодинамического потенциала сорбции воды с увеличением степени спирности полимеров КМДМ можно объяснить отмеченным выше ослаблением межцепных взаимодействий в полимерах КМДМ с ростом содержания ЭДМА, и, следовательно, на их преодоление затрачивается меньше энергии, выделяющейся в процессе поглощения воды. При ионизации сетчатой ПМАК происходит изменение характера межцепных взаимодействий, приводящее к конформационному переходу от структурированного к неупорядоченному состоянию [11]. Вследствие этого для полимеров КМДМ в Na-форме наблюдается противоположная тенденция в изменении величины $\Delta\Phi$, чем для полимеров в Н-форме.

Сопоставление величин поглощения воды при $\alpha=1$ и изменения свободной энергии сорбции воды полимерами КМДМ в Н- и Na-формах показывает, что при близком содержании растворителя в полимере термодинамическое состояние растворителя в полимере в ионизованном и неионизированном состоянии различается (таблица).

Для полимеров КМДМ в Н-форме наблюдается расхождение сорбционной и десорбционной ветвей изотерм поглощения воды (рис. 4). Высота петли гистерезиса Δn определялась из отношения $\Delta n = n_d - n_c$, где n_d — количество поглощенного растворителя при снятии десорбционной ветви изотермы, n_c — количество поглощенного растворителя при снятии сорбционной ветви. Наиболее значительный гистерезис наблюдался в области α , близкой к единице. При снятии сорбционной ветви межцепные взаимодействия в полимере ограничивают поглощение воды. Возникновение областей разрежений полимерной матрицы в полностью набухшем полимере препятствует контакту цепей при десорбции воды. В результате наблюдается расхождение сорбционной и десорбционной ветвей изотерм сорбции воды, причем высота петли гистерезиса увеличивается с возрастанием содержания ЭДМА в полимерах, т. е. с увеличением пористости полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юрченко В. С., Пасечник В. А., Кузнецова Н. Н., Рожецкая К. М., Соловьева Л. Я., Самсонов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 179.
2. Seidl J., Malinsky J., Dusek K., Heitz W. // Advances Polymer Sci. 1967. V. 5. P. 113.
3. Тагер А. А., Цилиноткина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
4. Гаврилова Н. А., Пирогов В. С., Морозова А. Д., Надежин Ю. С., Кузнецова Н. Н., Самсонов Г. В. // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 5. С. 1190.
5. Самсонов Г. В., Пасечник В. А. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 12. С. 2727.
6. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., 1963. С. 595.
7. Gregor H. P., Held K. M., Bellin J. // Analyt. Chem. 1951. V. 23. P. 620.
8. Sundheim B. R., Waxman M. N., Gregor H. P. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. № 9. P. 974.
9. Пасечник В. А., Мусабеков К. М., Самсонов Г. В. // Синтез, структура и свойства полимеров. Л., 1970. С. 265.
10. Пасечник В. А., Мусабеков К. М., Самсонов Г. В. Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 1. С. 76.

11. Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Кузнецова Н. Н., Рожецкая К. М., Самсонов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 1. С. 874.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22.07.88

V. S. Yurchenko, K. P. Papukova, G. V. Samsonov

**INTERACTION OF CARBOXYL HETERONETWORK POLYELECTROLYTES
WITH WATER**

S u m m a r y

Heterogeneous structure of copolymers of methacrylic acid with N,N'-ethylene dimethacrylamide characterizing by arising of porosity when increasing of the crosslinking agent content results in some peculiarities of their interaction with water. The absolute value of the integral free energy of water vapors sorption by these copolymers being in the H-form is increased with increase of the N,N'-ethylene dimethacrylamide content as a result of decrease of interchain interactions in a polymer with increase of porosity and rigidity of a polymer. An increase of porosity of copolymers under study being in the H-form is accompanied by appearance of sorptional hysteresis.