

© 1990 г. Н. К. Нефедов, Е. Н. Байбородина, Ю. А. Мячин,
А. И. Албанов, Т. Г. Ермакова

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА СОВМЕСТИМОСТЬ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА И ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Изучена совместимость полиэтиленоксида и полиакриламида с различными степенями гидролиза в водных растворах в зависимости от pH среды. Показано, что pH среды не влияет на вид фазовых диаграмм, полученных для смеси негидролизованного полиакриламида – полиэтиленоксид – вода. Увеличение степени гидролиза полиакриламида повышает совместимость полимеров, что является следствием введения в полиакриламид карбоксильных групп, способных к ионизации. В кислых средах, где группы COOH практически неионизованы, увеличение совместимости объясняется образованием водорастворимых интерполимерных комплексов, стабилизованных водородными связями между карбоксильными группами гидролизованного полиакриламида и звеньями полиэтиленоксида.

Гидролизованный полиакриламид (ПАА) – один из немногих крупнотоннажных водорастворимых полимеров, который находит широкое применение в качестве эффективного флокулянта в процессах очистки сточных вод промышленных комбинатов, вещества, снижающего гидродинамическое сопротивление потоку, компонента буровых растворов и т. д. Одним из путей повышения эффективности гидролизованного ПАА в указанных процессах является использование его в смесях с полиэтиленоксидом (ПЭО) [1, 2]. Кроме того, использование смесей полимеров позволяет получать более концентрированные растворы, что очень важно при их промышленном применении. При этом возникает вопрос о совместимости данных полимеров, поскольку наиболее эффективны гомогенные композиции ПАА и ПЭО.

Настоящая работа посвящена изучению влияния степени гидролиза ПАА на его совместимость с ПЭО в водных растворах при различных значениях pH среды.

Синтез ПАА ($\bar{M}_w = 1,2 \cdot 10^6$) проводили по известной методике [3]. ПАА со степенью гидролиза $\alpha = 0,34$ (ПАА-0,34) и 0,5 (ПАА-0,5) получены щелочным гидролизом ПАА; ПАА-0,88 и ПАА-0,94 – кислотным гидролизом ПАА-0,5 по методике [4]. Использован образец ПЭО ($\bar{M}_w = 3,2 \cdot 10^6$) КНПО «Карболит».

Молекулярные массы образцов определяли методом малоуглового лазерного рассеяния света на приборе КМХ-6/ДС фирмы «Milton Roy» (США). Степень гидролиза ПАА находили методами ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования и элементного анализа [4]. Относительное содержание ПАА и ПЭО при анализе существующих фаз определяли методом ПМР. Спектры ПМР образцов регистрировали на приборе «Jeol X-90Q» для 0,2–4,0% растворов в D₂O. Внутренний стандарт 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфокислота. Количественный анализ состава смеси полимеров рассчитывали по интегральной интенсивности резонансных сигналов протонов групп CH₂. Общую концентрацию полимеров в существующих фазах определяли гравиметрически.

Сedimentационные исследования выполняли на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3180 (Венгрия). Потенциометрические и турбидиметрические измерения проводили на автоматическом титраторе Т-108 (СССР).

При исследовании интерполимерных реакций за состав смеси Z принимали отношения осново-мольных концентраций полимеров (Z = [ПАА- α] осново-моль/л : [ПЭО] осново-моль/л).

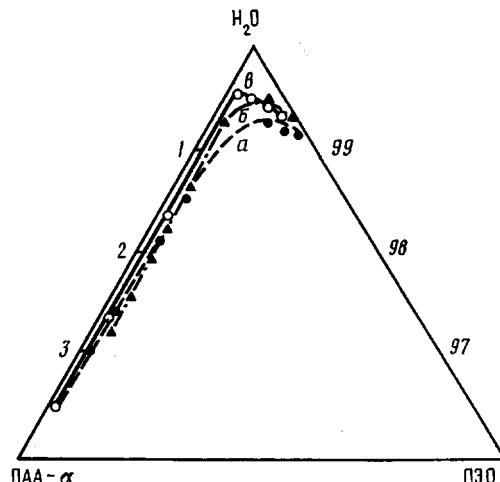
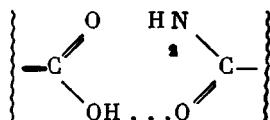


Рис. 1. Фазовые диаграммы смесей ПАА- α - ПЭО - вода: $a - \alpha=0$,
рН=3; $b - \alpha=0$, рН=7; $c - \alpha=0,34$, рН=3

Известно, что растворимость ПЭО и негидролизованного ПАА в водных средах не зависит от pH среды. Одновременно с этим растворимость гидролизованного ПАА определяется степенью гидролиза и pH среды. Так, ПАА и образцы гидролизованного ПАА ($\alpha=0,34$ и $\alpha=0,94$) растворимы во всем интервале pH. Гидролизованный ПАА с $\alpha=0,5$ и 0,88 не растворим в кислых средах, что объясняется образованием внутримолекулярных водородных связей между неионизированными карбоксильными и амидными группами [5]. Схематически образование внутримолекулярных водородных связей представлено ниже.



Увеличение pH среды приводит к ионизации карбоксильных групп, а следовательно, и к разрыву водородных связей. При этом образцы гидролизованного ПАА с $\alpha=0,5$ и 0,88 растворяются. В дальнейшем совместимость гидролизованного ПАА с ПЭО изучена при pH>3, где все образцы растворимы в водных средах.

На рис. 1 в виде треугольника Гиббса представлены фазовые диаграммы смесей ПАА с ПЭО при pH=3 (рис. 1, a) и pH=7 (рис. 1, b). Как видно, изменение pH смеси негидролизованного ПАА с ПЭО практически не влияет на вид фазовой диаграммы и положение критической точки, выше которой система становится совместимой, т. е. не наблюдается каких-либо процессов фазового расслоения. Критическая точка соответствует раствору с концентрациями ПАА≈0,5 вес.%, ПЭО≈≈0,2 вес.%, и в хорошем приближении может рассматриваться как концентрация кроссовера. Это хорошо коррелирует с многочисленными данными по совместимости полимеров в растворе [6]. Фазовое расслоение (рис. 1, a, b) приводит к образованию фаз, одна из которых существенно обогащена ПАА (содержание ПЭО в этой фазе не превышает 0,1%), а вторая – ПЭО (содержание ПАА не превышает 0,2%). Таким образом, pH раствора не влияет на пределы совместимости ПАА с ПЭО.

Совершенно другая картина наблюдается при исследовании совместимости растворов гидролизованного ПАА и ПЭО. Фазовая диаграмма смеси ПАА с $\alpha=0,34$ и ПЭО (рис. 1, c) при pH=3 сильно асимметрична, критическая точка смеси соответствует составу ПАА=0,34–0,4%, ПЭО=

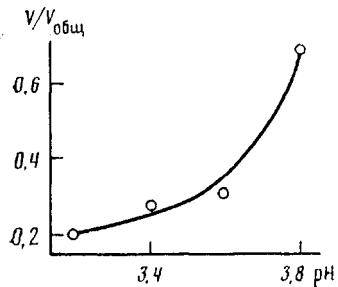


Рис. 2

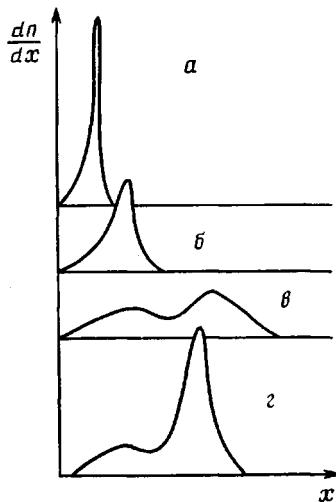


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость объемной доли фазы ПАА-0,34 в смеси ПАА-0,34 – ПЭО от pH среды (концентрация ПАА-0,34 1 вес.%, концентрация ПЭО 1 вес.%), V – объем концентрированной фазы

Рис. 3. Седиментограммы ПЭО (а), ПАА-0,88 (б) и их смесей составов $Z=0,6$ (в) и $0,3$ (г). Концентрация ПЭО 0,045 осново-моль/л, концентрация ПАА-0,88 равна 0,028 осново-моль/л, время вращения 20 мин, $\omega=60\,000$ об/мин

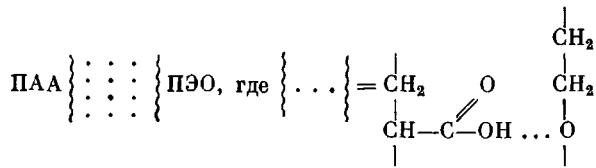
=0,08% и смещена в сторону более разбавленных растворов, по сравнению с критической точкой смеси негидролизованного ПАА – ПЭО. Это, по всей видимости, является следствием возмущения конформации цепи ПАА, обусловленного образованием внутримолекулярных водородных связей между карбоксильными и амидными группами сополимера. Повышение pH смеси ПАА с $\alpha=0,34$ и ПЭО до pH=7 сопровождается взаимным растворением фаз, что свидетельствует о полной совместимости смеси ПАА-0,34 – ПЭО. Таким образом, поведение смесей гидролизованного и негидролизованного ПАА с ПЭО резко различно. Если pH среды практически не влияет на совместимость негидролизованного ПАА с ПЭО, то в случае смесей гидролизованного ПАА с ПЭО pH среды оказывает определяющее влияние на совместимость растворов полимеров.

Влияние pH на совместимость ПАА-0,34 с ПЭО иллюстрирует рис. 2, на котором представлена зависимость объемной доли фазы ПАА-0,34 от pH смеси. Из рисунка следует, что увеличение pH сопровождается ростом объема (а следовательно, уменьшением концентрации) концентрированной фазы. При pH=4 обе сосуществующие фазы смешиваются и при pH=7 не обнаруживается каких-либо явлений фазовой несовместимости в этой смеси. Таким образом, повышение pH, приводящее к увеличению степени ионизации карбоксильных групп гидролизованного ПАА вызывает рост совместимости полимеров в водных растворах.

Введение ионогенных групп в макромолекулу одного из полимеров сопровождается увеличением пределов совместимости полимерных смесей и обусловлено резким снижением энтропии малых ионов при переходе макромолекул, содержащих ионогенные звенья, в отдельную фазу. Теоретическое обоснование этого явления дано в работе [7].

С увеличением степени гидролиза ПАА повышается предел совместимости. Так, образцы со степенями гидролиза $\alpha>0,5$ оказываются совместимыми с ПЭО во всем интервале pH, вплоть до pH, при котором образуются эквимольные нерастворимые поликомплексы гидролизованного

ПАА с ПЭО, стабилизированные водородными связями



Образование таких поликомплексов детально изучено в работе [8]. Существенно отметить, что в слабокислых средах ($3 < \text{pH} < 5$) ПАА со степенью гидролиза $\alpha > 0,5$ образует с ПЭО водорастворимые интерполимерные комплексы. Это иллюстрирует рис. 3, на котором приведены седimentограммы смесей ПАА с $\alpha = 0,88$ и ПЭО. На седimentограммах видны два седиментационных пика, соответствующие седиментации макромолекул ПАА-0,88 (медленный пик) и быстрый пик, отвечающий седиментации частиц растворимого поликомплекса ПАА-0,88 с ПЭО. Увеличение содержания ПЭО в смеси сопровождается изменением площадей седиментационных пиков, при этом зависимость площади пика, соответствующего седиментации ПАА-0,88, линейно уменьшается с ростом состава смеси Z . Это означает, что в данной смеси образуется растворимый интерполимерный комплекс, стабилизированный водородными связями, состав которого не зависит от состава реакционной смеси. Возможность образования подобных поликомплексов в данной системе описана нами впервые. Исходя из изложенного выше, полагаем, что повышение совместимости гидролизованного ПАА с $\alpha > 0,5$ с ПЭО в кислых средах, где степень ионизации карбоксильных групп гидролизованного ПАА невысока, обусловлено реакцией образования водорастворимых интерполимерных комплексов между химически комплементарными макромолекулами.

Приведенные в статье данные показывают, что совместимость в смесях растворов полимеров может быть повышена не только введением в полимеры ионогенных групп, но и введением в цепь одного из полимеров достаточного числа звеньев, химически комплементарных звеньям второго полимера.

В заключение авторы благодарят В. А. Касаинина за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 49-37195 Япония // РЖХим. 1975. 16T660П.
2. Singh R. P., Chand P., Reiddy G. V., Deshmukh S. R., Adinarayana B. // Drag. Reduct. 3rd Intern. Conf. Bristol, 1984.
3. Громов В. Ф., Матвеева А. В., Абкин А. Д., Хомиковский П. М., Мирохина Е. И. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 2. С. 374.
4. Kulicke W. M., Högl H. H. // Colloid and Polymer Sci. 1985. V. 263. P. 530.
5. Барановский В. Ю., Казарин Л. А., Литманович А. А., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1480.
6. Кулезин В. Н. // Смеси полимеров. М., 1980. С. 38.
7. Василевская В. Б., Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 930.
8. Кабанов В. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
21.09.89