

7. Картагов Э. М., Баргенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 904.
8. Песчанская Н. Н., Якушев П. Н., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 4. С. 1202.
9. Песчанская Н. Н., Якушев П. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 492.
10. Kaushal P. K., Thatru R. T., Patnaik B. K., Bhardwaj A. // Chem. Age Ind. 1965. V. 16. № 7. Р. 582.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе  
Российской академии наук, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию  
01.01.92

УДК 541.64 : 536.7 : 546-212

© 1992 г. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, А. П. Сафонов,  
Е. С. Клюжин, Е. Р. Жигалова

## ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ

Исследовано влияние степени нейтрализации  $\alpha$  карбоксильных групп молекул ПАК на термодинамику ее взаимодействия с водой. Исходная ПАК ( $\alpha=0$ ) гидрофобна и обладает незначительным термодинамическим сродством к воде; ее растворение сопровождается небольшими отрицательными энталпиями и положительными энтропиями смешения. При этом происходит самоассоциация молекул воды, которая находится в растворе в виде кластеров. С увеличением  $\alpha$  резко усиливается термодинамическое сродство полимера к воде, обязанное сильным энергетическим взаимодействиям и образованию совместных структур. При этом кластерообразование воды уменьшается.

Полиакриловая кислота (ПАК) и ее сополимеры с акрилатами находят применение в качестве водорастворимых полимеров. Для повышения их растворимости в воде группы — COOH акриловой кислоты переводят в солевую форму путем обработки раствором NaOH, т. е. фактически мы имеем дело с водными растворами полиэлектролитов, для которых хорошо изучены гидродинамические свойства и практически отсутствуют данные по термодинамике растворения. С этой точки зрения представляет интерес изучение термодинамики водных растворов ПАК разной степени ионизации, разных ММ и ее сополимеров с акрилатами.

Цель настоящей работы — изучение термодинамики растворения ПАК разной степени ионизации и влияния термодинамических параметров взаимодействия компонентов на структуру образующихся растворов.

ПАК получали полимеризацией мономера в среде изопропилового спирта при 343 К в присутствии перекиси бензоила по методике [1]. Молекулярная масса ПАК составляла  $7 \cdot 10^4$ . Карбоксильные группы ПАК нейтрализовали обработкой раствором NaOH. Степень нейтрализации  $\alpha$  изменяли от 0 до 100 мол. %, т. е. до образования полной солевой формы полимера.

Определяли приведенную вязкость 2%-ных растворов ПАК разной степени ионизации  $\alpha$ , изучали сорбцию паров воды на них, на основании чего рассчитывали энергию Гиббса смешения  $\Delta g_m$  полимеров с водой; калориметрически измеряли энталпию смешения  $\Delta h_m$  и рассчитывали энтропию смешения.

Изотермы сорбции получали последовательной изотермической сорбцией паров воды при 298 К и остаточном давлении  $10^{-3}$  Па с помощью статического весового метода, используя кварцевые спиральные весы с

чувствительностью 0,3 мм/мг. Наблюдение вели за кинетикой сорбции, при установлении равновесия измеряли равновесное давление пара воды  $p$  с помощью мембранных оптических манометров ОМ-2 с точностью 13 Па. Относительная погрешность опытов составляла  $\pm 3\%$ . На основании изотерм сорбции рассчитывали разность химического потенциала воды в растворе и чистой воде по уравнению  $\Delta\mu_1 = RT \ln p/p_s$ , где  $p_s$  — давление насыщенного пара воды при той же температуре. Разность химических потенциалов полимеров  $\Delta\mu_2$  рассчитывали по уравнению Гиббса — Дюгема и среднюю энергию Гиббса смешения — по уравнению  $\Delta g_m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2$ , где  $\omega_1, \omega_2$  — весовые доли воды и полимера соответственно [2].

Интегральные энталпии растворения  $\Delta H_{\text{раств}}$  полимеров в большом количестве воды и энталпии разбавления  $\Delta H_{\text{разб}}$  предварительно приготовленных водных растворов разной концентрации измеряли при 298 К с помощью калориметра МИД-200 с чувствительностью ячеек 0,22 В/Вт и объемом рабочих камер 100 см<sup>3</sup>. Относительная погрешность измерений не превышала  $\pm 2\%$ . Средние энталпии смешения полимеров с водой рассчитывали по методу [2] по уравнению

$$\Delta h_m = \omega_2 (\Delta H_{\text{раств}} - \Delta H_{\text{разб}}), \quad (1)$$

где  $\omega_2$  — весовая доля полимера в предварительно приготовленных растворах. По уравнению (2) рассчитывали средние энтропии смешения

$$\Delta g_m = \Delta h_m - T \Delta S_m \quad (2)$$

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды образцами ПАК разной  $\alpha$ . Отчетливо видно, что с увеличением  $\alpha$  сорбционная способность резко возрастает; образец ПАК в полной солевой форме поглощает воду в количестве, на порядок превышающем исходный образец. Увеличение сорбционной способности с повышением  $\alpha$  сопровождается характерным, хорошо известным полизелектролитным эффектом — экстремальной зависимостью приведенной вязкости от pH среды (или от  $\alpha$ ), представленной на рис. 2. Резкий рост  $\eta_{\text{уд}}$  обязан электростатическому отталкиванию ионов COO<sup>-</sup> и вызванному этим разворачиванию цепи. При этом увеличивается число групп, взаимодействующих с водой. С дальнейшим повышением pH среды резко возрастает концентрация ионов в растворе, и они начинают притягиваться макромолекулярными ионами, вызывая экранирование зарядов цепи. Электростатическое отталкивание уменьшается и происходит частичное сворачивание макромолекул и уменьшение вязкости [3]. Разворачивание цепи изменяет доступность гидрофильных групп ПАК для молекул воды, которую оценивали, сравнивая опытные изотермы сорбции с изотермами, рассчитанными по методу групповых вкладов [4].

На основании этих расчетов определяли фактор недоступности полярных групп  $z$  по уравнению

$$z = \frac{m_{\text{эксп}}}{m_{\text{теор}}}, \quad (3)$$

где  $m_{\text{эксп}}$  и  $m_{\text{теор}}$  — масса воды, приходящаяся на функциональные группы в опыте и при условии их полной доступности.

Из рис. 2 видно, что с увеличением степени ионизации  $z$  возрастает, а затем остается постоянным. Постоянство  $z$  достигается при  $\alpha \sim 50\%$ , что отвечает максимуму на кривой 1 (рис. 2), т. е. максимальному разворачиванию цепи.

На основании изотерм сорбции рассчитывали энергию Гиббса смешения ПАК с водой, концентрационная зависимость которых приведена на рис. 3, а. Для этих же систем были измерены интегральные теплоты разбавления и растворения и по уравнению (1) рассчитаны средние энталпии смешения, представленные на рис. 3, б. На рис. 3, в приведены кон-

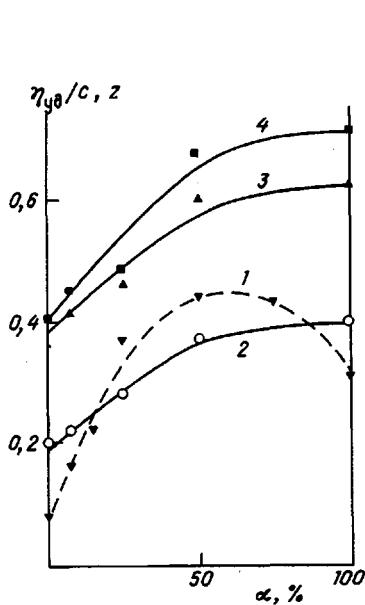


Рис. 1

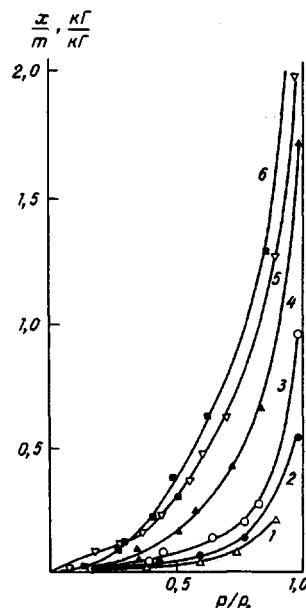


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды ПАК степени нейтрализации 0 (1), 7,5 (2); 25 (3); 50 (4); 75 (5) и 100% (6)

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости водных растворов ПАК (1) и факторы недоступности полярных групп  $z$  для молекул воды при относительных давлениях пара 0,3 (2); 0,5 (3) и 0,7 (4) от степени нейтрализации кислоты

центрационная зависимость энтропий смешения  $T\Delta S^m$  ПАК разной степени ионизации с водой.

Видно, что исходная ПАК имеет небольшое термодинамическое сродство к воде, обусловленное малым отрицательным значением энталпии смешения. При этом энтропия смешения положительна, что свидетельствует о преимущественном разрушении исходной структуры ПАК. Нейтрализация ПАК щелочью приводит к значительному усилению термодинамического сродства полимера к воде, что обусловлено большими отрицательными значениями энталпии смешения, характерными для систем с сильными донорно-акцепторными и водородными связями. В отличие от исходной ПАК, растворение нейтрализованных образцов ПАК в воде сопровождается отрицательными значениями энтропии смешения. Это указывает на образование в растворе упорядоченных совместных структур ПАК и воды.

Полученные данные свидетельствуют о том, что сильно ионизированные образцы ПАК обладают большой гидрофильностью, вследствие чего в растворе образуются прочные совместные упорядоченные структуры. По мере уменьшения  $\alpha$  гидрофильность уменьшается, и это должно способствовать самоассоциации воды, т. е. образованию кластеров. Действительно, степень кластеризации воды с уменьшением степени ионизации заметно возрастает. Рассчет степени кластеризации  $G_{11}/V_1$  производили по уравнению (4), предложенному в работе [5]

$$\frac{G_{11}}{V_1} = \varphi_2 \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial a_1} \right) - 1, \quad (4)$$

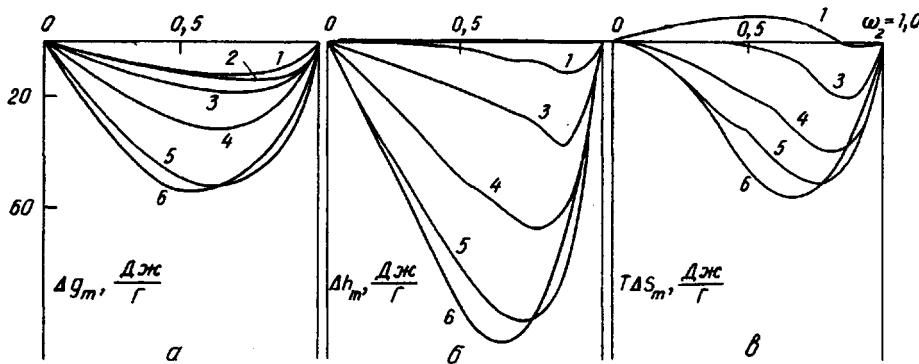


Рис. 3

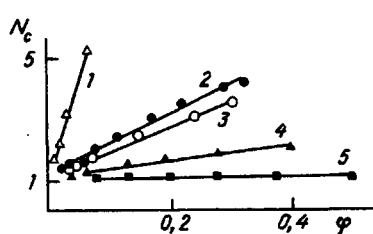


Рис. 4

где  $\varphi_1$ ,  $\gamma_1$ ,  $a_1$  — объемная доля, коэффициент активности и активность воды в растворе.

Размер  $N_c$  кластеров воды рассчитывали по уравнению

$$N_c = \varphi_1 \frac{G_{11}}{V_1} + 1 \quad (5)$$

Из рис. 4 видно, что с увеличением объемной доли воды размер кластеров возрастает в тем большей степени, чем меньше  $\alpha$ . При больших значениях  $\alpha$ , когда гидрофильность полимера очень высокая и его термодинамическое сродство к воде очень велико (рис. 3, а), размер кластеров  $N_c=1$ , т. е. вода сорбируется в виде молекул. По мере уменьшения  $\alpha$  вследствие возрастания гидрофобности и уменьшения термодинамического сродства ПАК к воде размер кластеров растет. В этом случае в растворе происходит упорядочение структуры воды за счет взаимодействия ее молекул друг с другом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клюжин Е. С., Кулакова А. Е., Лисовцев В. В., Валешная Т. А., Курилова В. А., Погапов В. Н. // Пласт. массы. 1985. № 5. С. 10.
2. Тагер А. А. Физикохимия полимеров, 3-изд. М., 1978. 544 с.
3. Katchalsky A., Eisenberg H. // J. Polym. Sci. 1951. V. 6. № 2. P. 145; V. 7. № 4. P. 393.
4. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 413 с.
5. Zimm B. H., Lundberg J. L. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 4. P. 425.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького,  
Екатеринбург

Научно-исследовательский институт  
химии и технологии полимеров  
им. В. А. Каргина, Дзержинск

Поступила в редакцию  
27.02.92