

УДК 541.64:532.77.547.261

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ МЕТАНОЛА

© 2002 г. Grażyna Nowicka, Waldemar Nowicki

*Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University,
Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland*

Поступила в редакцию 27.12.2001 г.

Принята в печать 03.06.2002 г.

Исследована система, содержащая линейный полиакриламид, воду, метанол и нитрат калия. Обнаружено, что при растворении полимера некоторое количество его амидных групп подвергается гидролизу. Концентрация соли не влияет на мольную долю метанола, при которой наблюдается помутнение исследуемой системы. С другой стороны, как следует из результатов вискозиметрических измерений, размер макромолекулярных клубков полиакриламида в растворе зависит от концентрации низкомолекулярного электролита. При высоком содержании спирта под действием соли также происходит уменьшение полярности микроокружения флуоресцентных меток, связанных с полимером, что свидетельствует о понижении степени гидратации макромолекул полиакриламида. Более того, ионная сила окружающей среды оказывает влияние на электрофоретическую подвижность частиц полимера, образующихся при фазовом разделении его растворов. На основании полученных результатов обсуждены возможные механизмы действия низкомолекулярного электролита, способствующего осаждению полиакриламида из водных растворов при добавлении осадителя.

ВВЕДЕНИЕ

Полиакриламид (ПАА) представляет собой водорастворимый полимер, который широко используется как в научных исследованиях, так и в технологических процессах. Для большинства научных исследований необходимо иметь информацию о ММР полимера и (или) использовать образцы с узким ММР. Аналогичные, хотя, в общем, менее строгие, требования действуют в случае технологических процессов. Обычным способом фракционирования полимеров является последовательное осаждение фракций полимера из раствора при добавлении осадителя, смешивающегося с растворителем [1]. Фракционирование ПАА осуществляют путем добавления метанола к водному раствору полимера [2]. Для определения ММР образцов ПАА можно использовать результаты турбидиметрического титрования водных растворов полимера метанолом. Лебедева с соавторами [3] предложила соотношение, позволяющее трансформировать кривую осаждения полимера в системе ПАА–вода–метанол в функцию ММР.

В большинстве методов, применяемых как для фракционирования ПАА, так и для определения ММР образцов полимера, рекомендуется использовать растворы, содержащие низкомолекулярные электролиты [3, 4]. Однако влияние низкомолекулярных электролитов на фазовое разделение в рассматриваемой системе не было подробно исследовано.

В этой работе были изучены некоторые свойства линейного ПАА в смесях вода–метанол–низкомолекулярный электролит различного состава. В качестве низкомолекулярного электролита был использован нитрат калия. В некоторых экспериментах применялся флуоресцентно меченый полимер – ПАА, содержащий дibenзосубенильные (ДБС) группы. На наш взгляд, полученные результаты способствуют углублению понимания влияния низкомолекулярных электролитов на процесс осаждения ПАА из водных растворов под действием метанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

ПАА фирмы BDH использовали без дополнительной очистки. Молекулярную массу полимера определяли методами турбидиметрического титрования и вискозиметрии. Турбидиметрическое титрование сильно разбавленного водного раствора ПАА метанолом проводили согласно методике [3] с помощью прибора "Specord M-40". Значения M_w и M_n исследуемого полимера, определенные из полученного MMP, составили 6.1×10^6 и 4×10^6 соответственно. Коэффициент полидисперсности $M_w/M_n = 1.53$. Средневязкостная молекулярная масса ПАА $M_\eta = 5.8 \times 10^6$ (характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли по уравнению Хаггинаса [5]; постоянные Марка–Куна взяли из работы [6]). Исходный раствор полимера готовили в соответствии со способом, описанным в работе [7]. Меченный ДБС ПАА с помощью акриламида (ПАА-ДБС) получали по методике [8]. Способ синтеза N-замещенного ацетамида (N-(5Н-дibenzo[a,d]-циклогептен-5-ил)ацетамида) (АА-ДБС) также описан в работе [8].

Методы исследования

Вискозиметрия. Вискозиметрические измерения проводили с помощью вискозиметра Уббелоде, оснащенного термостатом 650 Н ("Unipan", Польша), при 298.00 ± 0.01 К. Использовали поправку Куэте–Хагенбаха. Поправкой на сдвиг пренебрегали.

Определение степени гидролиза. Степень гидролиза ПАА определяли способом, описанным в работе [9], применяя три различных метода: элементный анализ сухого образца полимера, определение концентрации амиака в водных растворах ПАА и потенциометрическое титрование ПАА, растворенного в воде.

Определение точек помутнения. К серии смесей вода–метанол– KNO_3 разного состава добавляли водный раствор ПАА. Концентрация ПАА $c_{\text{ПАА}}$ в образцах постоянная – 0.625 г/дм^3 . Мутность образцов T определяли после их инкубации в течение 24 ч при 293 К. Нефелометрические измерения проводили при 420 нм с помощью спектроколориметра "Spekol" ("Carl Zeiss", Германия), оснащенного FK-приставкой. В качестве раствора сравнения использовали раствор ПАА в 50%-ной водно-ме-

танольной смеси с такой же концентрацией KNO_3 , как и в исследуемом образце. Мольная доля метанола, соответствующая точке пересечения касательных к крутыму и некрутому участкам зависимости $\lg T$ от мольной доли метанола x_{MeOH} принималась за состав смеси, $x_{\text{MeOH}}^{\text{ср}}$, при котором наблюдается ее помутнение.

Спектры флуоресценции. Спектры флуоресценции регистрировали с помощью спектрометра "MPF-3" ("Perkin-Elmer") при 293 К. Длина волны возбуждения составляла 286 нм.

Электрофорез. Электрофоретическую подвижность измеряли с помощью прибора "Laser Zee" (модель 501, "Pen Kem, Inc.", США). Эффективные значения электрофоретической подвижности $u_{\text{эф}}$ рассчитывали согласно уравнению

$$u_{\text{эф}} = \frac{6\pi\eta e}{\varepsilon kT} u, \quad (1)$$

где η – коэффициент вязкости, e обозначает элементарный электрический заряд, ε – диэлектрическая постоянная дисперсионной среды, T – абсолютная температура, u – измеряемая электрофоретическая подвижность. Каждое приведенное значение электрофоретической подвижности представляет собой результат усреднения данных по крайней мере 10 измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным элементного анализа степень гидролиза использованного в данной работе образца ПАА составила 0.00 ± 0.01 . При растворении ПАА в воде может происходить гидролиз части амидных групп [10]. Низкая концентрация NH_3 , обнаруженного в приготовленных растворах ПАА (менее 1.7×10^{-6} моля в 1 дм^3 раствора полимера концентрации 5 г/дм^3), указывает на то, что гидролиз полимера при его растворении был незначителен. Потенциометрическое титрование растворенного ПАА показало также низкое содержание карбоксильных групп, степень гидролиза полимера по этим данным не превышала 3×10^{-4} . Тем не менее, при таком значении степени гидролиза каждая макромолекула ПАА может содержать до 20 групп, способных к ионизации.

При ухудшении качества растворителя, например при добавлении осадителя, между сегмен-

Значения $x_{\text{MeOH}}^{\text{cp}}$ при различных концентрациях KNO_3

c_s , моль/дм ³	$x_{\text{MeOH}}^{\text{cp}}$
0	0.23 ± 0.03
0.005	0.24 ± 0.02
0.010	0.24 ± 0.02
0.020	0.24 ± 0.02
0.050	0.26 ± 0.03

ми макромолекул полимера возникает притяжение. В растворе конечной концентрации процессы контракции и агрегации макромолекулярных клубков, которые сопровождаются коалесценцией или таких сколлапсировавших клубков, или их агрегатов, протекают параллельно и приводят в конечном счете к фазовому разделению системы. Прямым методом, позволяющим исследовать фазовое разделение в растворах полимеров, является определение точки помутнения. В таблице приведены результаты изучения влияния концентрации низкомолекулярного электролита c_s на состав смеси ПАА–вода–метанол– KNO_3 , при котором наблюдается ее помутнение. Видно, что $x_{\text{MeOH}}^{\text{cp}}$ в пределах ошибки эксперимента не зависит от c_s в исследованном интервале изменения

концентрации соли. Отсутствие влияния концентрации низкомолекулярного электролита на параметры кривых мутности было также обнаружено Клениной и Лебедевой при изучении системы ПАА–вода–ацетон– NaCl [11]. Количество осажденного полимера также не зависело от концентрации соли (в интервале 0.005–0.2 моль/дм³), что указывало на неизменность других параметров системы. По мнению авторов, эти результаты свидетельствуют о том, что влияние низкомолекулярного электролита на процесс осаждения полимера состоит в снижении кинетического барьера.

Об энергии взаимодействия полимер–растворитель можно судить, основываясь на данных о равновесной степени набухания полимерного геля в заданном растворителе [12]. Как нами было обнаружено, в смесях вода–метанол– KNO_3 равновесная степень набухания ПАА геля, не содержащего гидролизованных амидных групп, не зависит от c_s [13]. Этот результат позволяет сделать заключение о том, что в исследуемой системе концентрация соли не влияет на взаимодействие полимер–растворитель.

Хотя и считается, что исследуемый полимер является неионогенным, он, как обсуждалось выше, может содержать определенное количество групп, способных к ионизации. Таким образом, полагаем, что очень медленная скорость осаждения ПАА может определяться наличием зарядов на его цепях, поскольку их взаимодействие влияет как на коллапс, так и на ассоциацию цепей полимера, которые представляют собой два процесса, приводящих к фазовому разделению [14]. Добавление неорганических солей уменьшает силу отталкивания между одноименно заряженными группами макромолекул и поэтому, как ожидается, будут оказывать влияние эти процессы.

На рис. 1 показано влияние концентрации низкомолекулярного электролита на размер клубков ПАА в водно-метанольных смесях различного состава. Объемная доля ϕ , занимаемая макромолекулярными клубками в растворе, была рассчитана из вискозиметрических данных с помощью уравнения Гута–Симха [15]. Видно, что отношение ϕ/ϕ_0 (ϕ_0 соответствует значению ϕ для ПАА в воде) зависит от концентрации низкомолекулярного электролита в системе, причем даже при значительном содержании спирта. Наблюдаемое с увеличением c_s уменьшение размеров

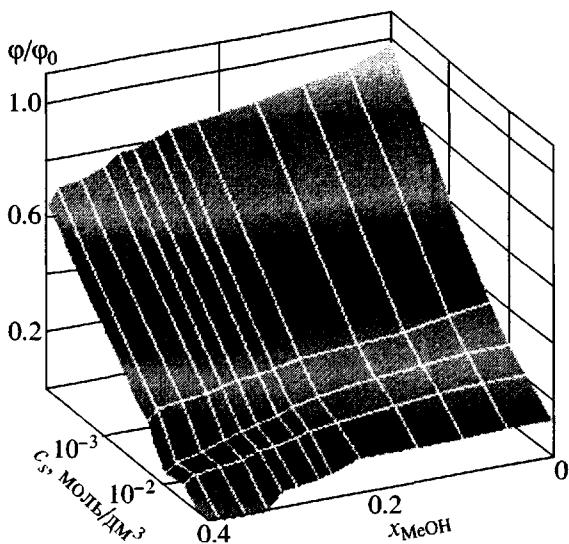


Рис. 1. Влияние c_s на отношение ϕ/ϕ_0 при различных значениях x_{MeOH} .

клубков ПАА может быть обусловлено экранирующим действием низкомолекулярного электролита на электростатическое взаимодействие между заряженными группами на цепях полимера. Однако конкуренцию между полимером и низкомолекулярным электролитом за связывание с молекулами воды нельзя исключить из рассмотрения как возможную причину наблюдаемого действия соли [16].

Для изучения влияния состава смешанного растворителя на степень гидратации исследуемого полимера был использован ДБС, меченный ПАА. Как видно из рис. 2, спектр флуоресценции модифицированного ДБС мономерного аналога исследуемого полимера (АА-ДБС) зависит, хотя и не очень отчетливо, от состава водно-метанольной смеси. Выбор флуорофора определялся тем, что его введение в ПАА осуществляется в мягких условиях и не должно приводить к деградации полимера [8]. Сравнение спектров флуоресценции ПАА-ДБС и АА-ДБС в растворах с одинаковым содержанием метанола позволяет сделать заключение о различии микроокружения флуоресцентных меток, связанных с полимером и с его мономерным аналогом. Перед сравнением спектры были нормированы в соответствии с уравнению

$$F_\lambda^s = \frac{F_\lambda}{F_{341}}, \quad (2)$$

где F_λ – интенсивность флуоресценции при длине волны λ , а F_{341} – интенсивность флуоресценции при $\lambda = 341$ нм, при которой она не зависит, по крайней мере в пределах ошибки эксперимента, от x_{MeOH} . Затем нормированные спектры были отнесены к нормированному спектру раствора сравнения согласно уравнению

$$\Delta F_\lambda^s = {}^{ref}F_\lambda^s - F_\lambda^s \quad (3)$$

Здесь ${}^{ref}F_\lambda^s$ – интенсивность флуоресценции раствора сравнения, содержащего 0.5×10^{-5} моль АА-ДБС в 1 дм³ метанола.

На рис. 3 приведена зависимость ΔF_λ^s от длины волны флуоресценции для АА-ДБС в двух различающихся составом водно-метанольных смесях. Видно, что влияние состава смеси на интенсивность флуоресценции красителя наиболее отчетливо проявляется в интервале длины волн 360–390 нм.

На рис. 4 показано влияние состава среды на величину ΔF_i^s , представляющую собой интег-

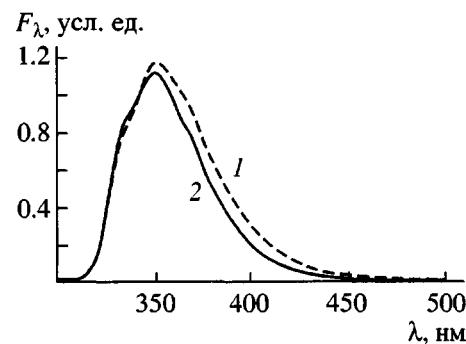


Рис. 2. Спектры флуоресценции АА-ДБС в метаноле (1) и водно-метанольной смеси с $x_{\text{MeOH}} = 0.05$ (2). Концентрация АА-ДБС в растворах 5.0×10^{-6} моль/дм³.

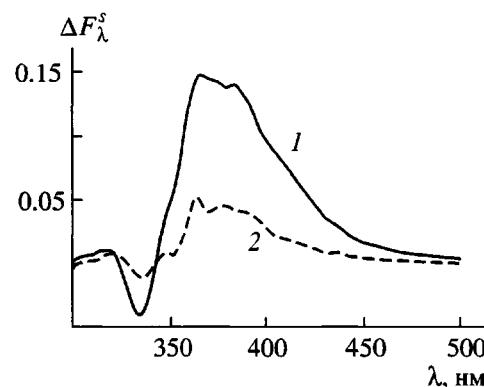


Рис. 3. Зависимость ΔF_λ^s от λ для АА-ДБС в двух водно-метанольных смесях различного состава: $x_{\text{MeOH}} = 0.05$ (1) и 0.60 (2). Концентрация АА-ДБС составляла 5.0×10^{-6} моль/дм³.

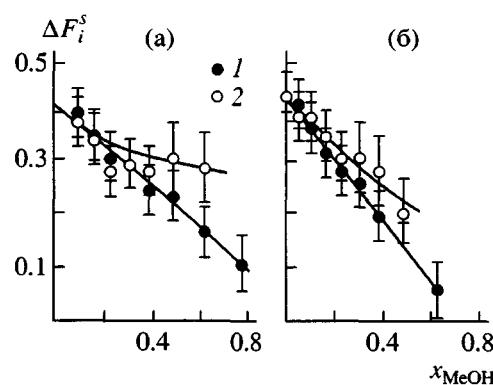


Рис. 4. Зависимость ΔF_i^s от x_{MeOH} для АА-ДБС (1) и ПАА-ДБС (2) в отсутствие (а) и в присутствии KNO_3 (б). $c_s = 0.020$ моль/дм³. [АА-ДБС] = 5.0×10^{-6} моль/дм³, [ПАА-ДБС] = 0.5 г/дм³.

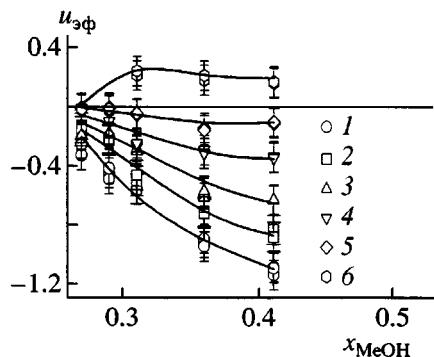


Рис. 5. Эффективная электрофоретическая подвижность частиц ПАА в смесях вода–метанол– KNO_3 различного состава. $c_s = 0$ (1), 0.005 (2), 0.010 (3), 0.020 (4), 0.050 (5) и 0.100 моль/дм³ (6).

ральное значение ΔF_i^s в области длины волн 360–390 нм как для ПАА-ДБС, так и для ДБС, связанного с мономерным аналогом исследуемого полимера. В случае АА-ДБС зависимость ΔF_i^s от содержания метанола в системе оказалась линейной, что подтверждает чувствительность флуоресцентной метки к полярности ее окружения в смесях используемых в данной работе растворителей. Для модифицированного ДБС мономерного аналога ПАА изменение концентрации KNO_3 не оказывало влияния на зависимость ΔF_i^s от x_{MeOH} . Наблюдаемые при увеличении x_{MeOH} изменения интенсивности флуоресценции метки, связанной с полимером, были меньше, чем для АА-ДБС. По-видимому, это указывает на то, что при одинаковом общем составе среды микроокружение ДБС, соединенного с ПАА, обогащено молекулами воды по сравнению с окружением красителя, связанного с мономерным аналогом исследуемого полимера. Преимущественная гидратация как линейного, так и сшитого ПАА в водно-метанольных смесях была описана ранее [13, 17]. С другой стороны, сравнение зависимостей $\Delta F_i^s = f(x_{\text{MeOH}})$, полученных для ПАА-ДБС в отсутствие KNO_3 и в присутствии этого низкомолекулярного электролита, указывает на то, что под действием соли происходит уменьшение полярности микроокружения флуоресцентных меток полимера. Наблюданное уменьшение полярности микроокружения флуорофора может являться результатом понижения степени гидратации ПАА. Вызываемая действием низкомолекулярного электролита дегидра-

тация гелей ПАА в смесях вода–метанол– KNO_3 была обнаружена ранее [17]. Однако уменьшение локальной диэлектрической постоянной внутри макромолекулярных клубков вследствие их более сильной контракции в содержащих низкомолекулярный электролит растворах (диэлектрическая постоянная ПАА приблизительно равна единице [18], тогда как для воды и метанола она составляет 80 и 33 соответственно) также может быть причиной наблюдаемого влияния соли на испускание связанных с полимером флуоресцентных меток.

Рассматривая эффективность осаждения полимера, необходимо учитывать, что фазовое разделение его растворов будет способствовать образованию устойчивых дисперсий. Образование стабильных дисперсий ПАА в водно-метанольных смесях было обнаружено в работах [3, 19]. Недавно была продемонстрирована существенная роль остаточных зарядов на макромолекулах в процессе образования устойчивых коллоидных суспензий при фазовом разделении растворов полимера [20]. Введение низкомолекулярного электролита может понижать коллоидную устойчивость таких систем благодаря уменьшению электростатического отталкивания между частицами, что облегчает агрегацию последних. На рис. 5 показано влияние концентрации низкомолекулярного электролита на электрофоретическую подвижность частиц, образующихся в результате фазового разделения в системе ПАА–вода–метанол– KNO_3 . При увеличении c_s наблюдалось уменьшение электрофоретической подвижности, что, вероятно, является следствием сжатия двойного электрического слоя и (или) уменьшения поверхностного заряда таких частиц. Изменение знака заряда частиц, наблюдаемое при высоких концентрациях соли, по-видимому, указывает на специфическое связывание катионов полимером.

Таким образом, присутствие низкомолекулярного электролита в системе способствует фазовому разделению в смесях ПАА–вода–метанол в результате действия по крайней мере двух кооперативных эффектов – экранирования электростатического взаимодействия между гидролизованными аминными группами на макромолекулах и дегидратации макромолекулярных клубков. Более того, увеличение ионной силы окружающей среды, возможно, также облегчает отделение осажден-

ного полимера благодаря уменьшению взаимодействия между частицами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rabek J.F. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. Chichester; New York; Brisbane; Toronto: Wiley, 1980.
2. Brandrup J., Immergut E.H. *Polymer Handbook*. London; Sydney; Toronto: Wiley, 1974.
3. Лебедева Л.Г., Кленина О.В., Хлебцов Н.Г., Кленин В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 984.
4. Schwartz T., Sabbadin J., Francois // *Polymer*. 1981. V. 22. P. 609.
5. Kulicke W.M., Kniewske R., Klein J. // *Prog. Polym. Sci.* 1982. V. 8. P. 373.
6. Munk P., Aminabhavi T.A., Williams P., Hoffman D.E., Chmelir M. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. P. 871.
7. Nowicki W., Nowicka G. // *Polish J. Chem.* 1991. V. 64. P. 259.
8. Borg R., Winnik M.A. // *J. Polym. Sci. A*. 1990. V. 28. P. 2075.
9. Nowicka G., Nowicki W. // *Polish J. Chem.* 1991. V. 65. P. 419.
10. Роговина Л.З., Шавалеева С.М., Глебов А.Н., Байбурдов Т.А., Журавлева Н.Е. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 78.
11. Кленина О.В., Лебедева Л.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 896.
12. Flory P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
13. Nowicka G., Nowicki W. // *Polym. Bull. (in press)*.
14. Cuniberti C., Bianchi U. // *Polymer*. 1974. V. 15. P. 346.
15. Morawetz H. *Macromolecules in Solution*. New York; London; Sydney: Interscience, 1965.
16. Zhu W., Napper D.H. // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 177. P. 343.
17. Kanda A., Duval M., Sarazin D., Francois // *Polymer*. 1985. V. 26. P. 406.
18. Kayman N., Okay O., Baysal B.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1998. V. 36. P. 1313.
19. Nowicki W., Nowicka G. // *Colloids Surf. A*. 2001. V. 194. P. 13.
20. Chan K., Pelton R., Zhang J. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 4018.

On the Role of Electrolytes in Precipitation of Polyacrylamide from Aqueous Solution by Addition of Methanol

Grażyna Nowicka and Waldemar Nowicki

*Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University,
Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland*

Abstract—The system composed of linear polyacrylamide (PAAm), water, methanol, and potassium nitrate was examined. The presence of a certain number of hydrolyzed amide groups in the dissolved polymer was found. No influence of salt concentration on the methanol molar fraction corresponding to the cloud point of the system was observed. On the other hand, the electrolyte concentration influenced the size of PAAm coils in solution, as deduced from viscometric studies. Also, at higher alcohol contents, the salt-induced decrease in the polarity of microenvironment of a fluorescent probe attached to the polymer was observed which could be attributed to a reduction in the hydration extent of PAAm. Moreover, the electrophoretic mobilities of polymer particles formed in the process of phase separation were affected by the ionic strength of the medium. On the basis of the results obtained, the possible mechanisms by which electrolytes facilitate the precipitation of PAAm from aqueous solutions by means of nonsolvent addition were discussed.