



УДК: 544.01, 544.038, 544.032.7, 544.726

Влияние внешних условий на количество и свойства воды в сшитых гидрофильных полимерах

Гагарин А.Н. Ферапонтов Н.Б.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 20.02.2011 г.

Аннотация

Методами оптической воллюметрии (ОВМ), динамической десорбционной порометрии (ДДП) и изопиестическим исследовано влияние агрегатного состояния воды на количество и свойства воды в гелях гидрофильных полимеров. Проанализировано влияние природы полимерной цепи, полярной группы, а также количества и природы сшивающего агента на свойства воды в гелях ряда диссоциирующих и недиссоциирующих гидрофильных полимеров. Известно, что все полимеры при набухании в паре поглощают меньше воды, чем при набухании в жидкости. Методом ДДП показано, что этот избыток воды испаряется из полимера при тех же условиях, что и вода, находящаяся снаружи геля. То есть в набухом в воде полимере часть объема занимает вода, не отличимая по своим свойствам от внешней воды. Установлено, что степень сшивки и ионная форма полярных групп не влияют на количество воды, дополнительно проникающее в полимер при помещении его воду. На этом основании в работе сделан вывод, что в системе «набухший полимер – вода» граница раздела фаз не совпадает с видимой границей набухшего полимера и, следовательно, гели полимеров следует рассматривать как двухфазные системы.

Ключевые слова: гидрофильные полимеры, гидратация, фаза, внешние условия

By optical volumetry (OVM), dynamic desorption porosimetry (DCF) and isopiestic method investigated the influence of the physical state of water on the amount and properties of water in gels of hydrophilic polymers. The influence of the nature of the polymer chain, the polar group, the number and nature of crosslinking agent on the properties of water in gels and the number of dissociating and undissociating hydrophilic polymers analyzed. It is known that all polymers are swelling in the pair absorb less water than the swelling in the liquid. DCF method shows that this excess water evaporates from the polymer under the same conditions as the water on the exterior of the gel. That is swollen in water volume of the polymer is water, not distinguishable in its properties from the external water. Found that the degree of crosslinking and ionic form of the polar groups do not affect the amount of water penetrating further into the polymer by placing its water. Based on this work concluded that the "swollen polymer - water" phase interface is not the same as the visible boundary of swollen polymer and, hence, polymer gels should be considered as two-phase system.

Keywords: hydrophilic polymers, hydration, phase, external conditions

Введение

До настоящего момента остается дискуссионным вопрос, о том следует ли рассматривать гидрофильные полимеры, набухшие в воде, как гомогенные или же как гетерогенные системы. Между тем это принципиальный вопрос при расчетах эффективности обменных и необменных разделительных процессов.

В настоящей работе мы использовали совместно методы ДДП и ОВМ для изучения свойств воды сорбированной различными гидрофильными полимерами и, на основании полученных результатов попытались ответить на вопрос о гетерогенности полимерного геля, причинах различного набухания в воде и паре и влиянии на свойства воды свойств матрицы полимера и его полярных групп.

На первом этапе экспериментов было установлено, что для всех исследованных полимеров изотермы десорбции воды, полученные методом ДДП, совпадают с изотермами сорбции воды для этих же полимеров, полученными изопиестическим методом (рис. 1). Следовательно, изотермы десорбции отражают равновесные состояния системы полимер – пар.

В таблице 1 приведены данные о максимальном содержании воды в полимерах определенные по методу ОВМ (n_w^Σ), для полимеров набухших в жидкой воде и с помощью изопиестического метода (n_w^{iso}) и ДДП ($n_w^{ДДП}$), для полимеров набухших в насыщенном водяном паре. Из этих данных следует что во всех набухших в воде полимерах воды на 25%—75% больше по сравнению с теми же полимерами, набухшими в паре. Анализ данных экспериментов по динамической десорбции показал, что та вода, коротая дополнительно попадает в полимер при переносе его из насыщенного пара в воду (n_w^s), испаряется из геля при тех же условиях, что и вода, находящаяся вне геля полимера. Это позволило разделить воду в геле на две части: «связанную» – т.е. сорбируемую полимером из пара и «свободную» – проникающую в него только при помещении геля в жидкую водную фазу и не отличающуюся по свойствам от воды вне геля.

Таблица 1. Удельное влагосодержание в гидрофильных полимерах, определенное методами ОВМ, ДДП и изопиестическим методом.

Ионит	n_w^Σ , моль /Г-ЭКВ	n_w^{iso} , моль/Г-ЭКВ	$n_w^{ДДП}$, моль/Г-ЭКВ	n_w^s , моль/Г-ЭКВ	n_w^s , в % от n_w^Σ
КУ-2х8 Н+	14.2±0.7	12±1	12.2±0.4	2.0±1	14
АВ-17х8 С1-	21.5±1.6	09±1	11.8±0.4	10.3±2	47
КБ-4 К+	≥15	11±1	12.0±0.4	00≥3	≥200
ПААм	23.5±1.2	7±1	12.5±0.5	11.0±1.7	47
Сшитый ПВС	045±3	11.3±1.0	13.1±0.4	29±4	72

На следующем этапе исследовано влияние природы полярных групп на свойства воды в гелях сшитых полимеров. Оно прослежено на сильнокислотных сульфокатитинитах типа КУ-2 в различных ионных формах и сильноосновных анионитах типа АВ-17.

Показано, что количества «связанной» воды зависят от вида полярной группы и ее ионной формы. Количество же «свободной» зависит только от вида полярной группы (типа полимера), в то время как влияние ионной формы не превышает погрешностей определения n_w^s . Исключение составляет случай с ОН⁻-формой АВ-17х8.

Отмечено, что для анионита наблюдается много большее количество «свободной» воды в геле – в 3—4 раза выше, чем для сульфокатионитов (таблица 2). Вместе с тем во всех трех ионных формах в воде АВ-17х8 набухает примерно до одной и той же величины: 20±2 моль/г-экв. Это может объяснить низкое значение

n_w^S АВ-17х8 в ОН⁻-форме – «связанная» вода занимает большой объем и для «свободной» не остается места.

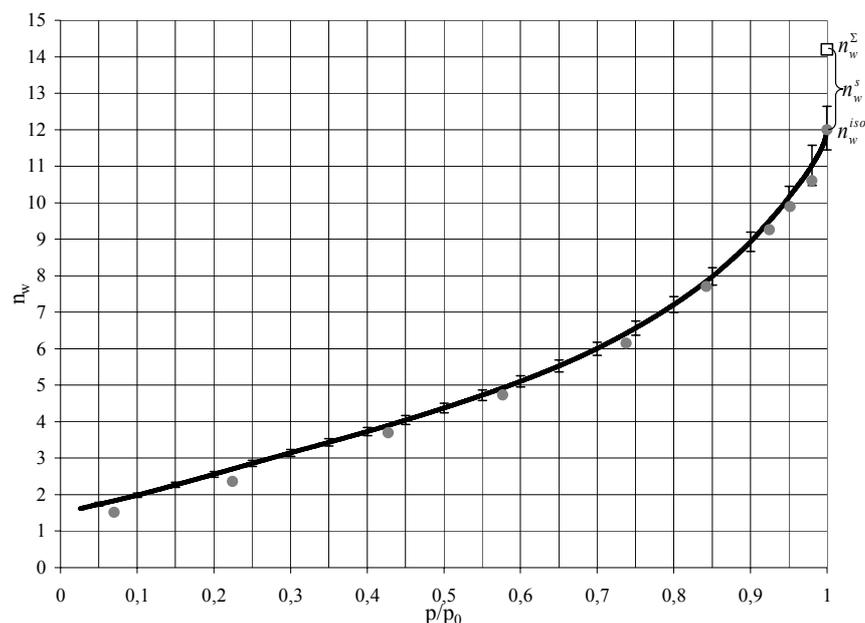


Рис. 1. Изотерма сорбции воды для сульфокатионита с 8% ДВБ в Н⁺-форме: (●) – по изопиестическим данным, (—) – по методу ДДП, точкой (□) показано максимальное влагосодержание в полимере, определенное методом ОВМ

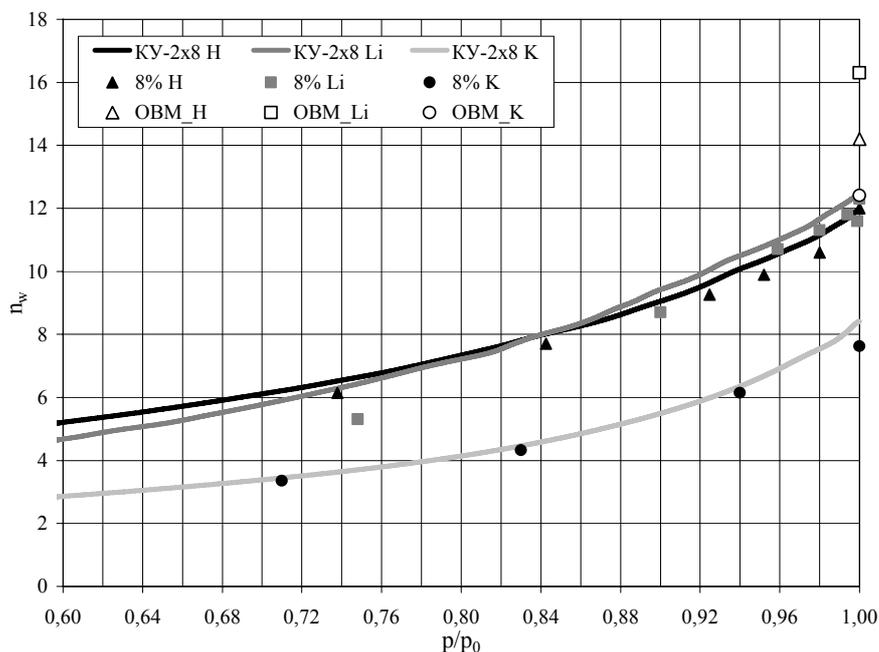


Рис. 2. Изотермы сорбции воды по изопиестическим данным (точки) и методу ДДП (линии) для сульфокатионита КУ-2х8 в Н⁺-, Li⁺-, К⁺-форме, а так же максимальное влагосодержание в полимере, по ОВМ (пустые точки)

Таким образом, природа полярных групп и их ионная форма определяют количество «связанной» воды, которые описываются соответствующими изотермами сорбции, но практически не влияют на количество «свободной» воды.

Таблица 2. Удельное влагосодержание ионитов в разных ионных формах, определенные методами ОВМ, ДДП и ИП

Ионит	n_w^Σ , моль /Г-ЭКВ.	n_w^{iso} , моль/Г-ЭКВ	$n_w^{ДДП}$, моль/Г-ЭКВ	n_w^s , моль/Г-ЭКВ.	Доля n_w^s , %
КУ-2x8 Н+	14.2±0.7	12.0±1	12.2±0.4	2.0±1	14
КУ-2x8 Li+	16.3±1.2	12.0±1	12.5±0.6	3.8±2	23
КУ-2x8 К+	12.4±1.0	07.5±1	08.4±0.5	0.4.0±1.5	32
АВ-17x8 Cl-	21.5±1.6	09.0±1	11.8±0.4	10.3±20	47
АВ-17x8 NO3-	22.9±1.6	06.6±1	09.5±0.5	13.4±2..	59
АВ-17x8 OH-	18.0±1.6	—	15.5±0.5	2.5±1	14

Изучение влияние количества и природы сшивающего агента на количества и свойства воды в геле проводились на ионитах серии КУ-2 и АВ-17, а также для гелей поливинилового спирта (ПВС) и сшитого полиакриламида (ПААм). Из данных, приведенных в таблице 3, видно, что с увеличением содержания дивинилбензола, в полимере уменьшается как общее количество воды в геле n_w^Σ , так и количество «связанной» воды n_w^{iso} . Вместе с тем из тех же таблиц видно, что количество «свободной» воды в геле остается практически постоянным и колеблется около величины ~3 моль/Г-экв для КУ-2 и около 10 моль/Г-экв для анионита.

Таблица 3. Удельное влагосодержание сульфокатионитов и анионитов с различным содержанием ДВБ, определенное методами ОВМ, ДДП и ИП.

Ионит	% ДВБ	n_w^Σ , моль /Г-ЭКВ.	n_w^{iso} , моль/Г-ЭКВ	$n_w^{ДДП}$, моль/Г-ЭКВ	n_w^s , моль/Г-ЭКВ.
КУ-2x4 Н ⁺	4	29.1±2	28.0±2	28.0±1.5	1±4
КУ-2x8 Н ⁺	8	14.2±0.7	12.0±1	12.2±0.4	2±1
PPC-100 Н ⁺	8	15.7±0.7	13.0±1	12.5±0.4	3.2±1
Dowex 50x8 Н ⁺	8	14.8±1	12.0±1	11.8±0.4	3.0±2
КУ-2x12 Н ⁺	12	≥13.8	10.7±1	10.2±0.3	3.1±2
КРС-20п Н ⁺	20	≥8.5	7.2±1	7.4±0.2	1.3±1.5
АРА-4п Cl ⁻	4	—	15.0±1	15.8±0.5	—
АВ-17x8 Cl ⁻	8	21.5±1.6	9.0±1	11.8±0.4	10.3±2
DW-1x16 Cl ⁻	16	16,0±1	—	6,4±0,3	9,6±1,5

Интересные и несколько неожиданные результаты были получены при изучении влияния сшивки на сорбцию воды образцами сшитого полиакриламида со сшивками 2,5% (ПААм-2,5) 3% (ПААм-3, ПААм-3р) и 6% (ПААм-6) и поливинилового спирта, сшитого эпихлоргидрином со сшивкой 22% (ПВС-10) и 36% (ПВС-20).

На рис. 4 видно, что образцы ПААм-6, ПААм-3 и ПААм-3р имеют одинаковые изотермы десорбции воды. Таким образом, для исследованных образцов ПААм, не прослеживается зависимости удельной сорбции воды от количества сшивающего агента в полимере. Аналогичная картина наблюдается и для образцов ПВС, причем для последнего, полученные изотермы совпадают с изотермой десорбции для несшитого ПВС. Такое поведение отличается от ярко выраженной зависимости количеств сорбированной воды от сшивки для полимеров, сшитых

ДВБ. Его можно объяснить тем, что длина сшивки в этих полимерах больше, чем характерное расстояние между полярными группами вдоль цепи. Вследствие этого сшивка практически не создает дополнительного ограничения на их «концентрацию».

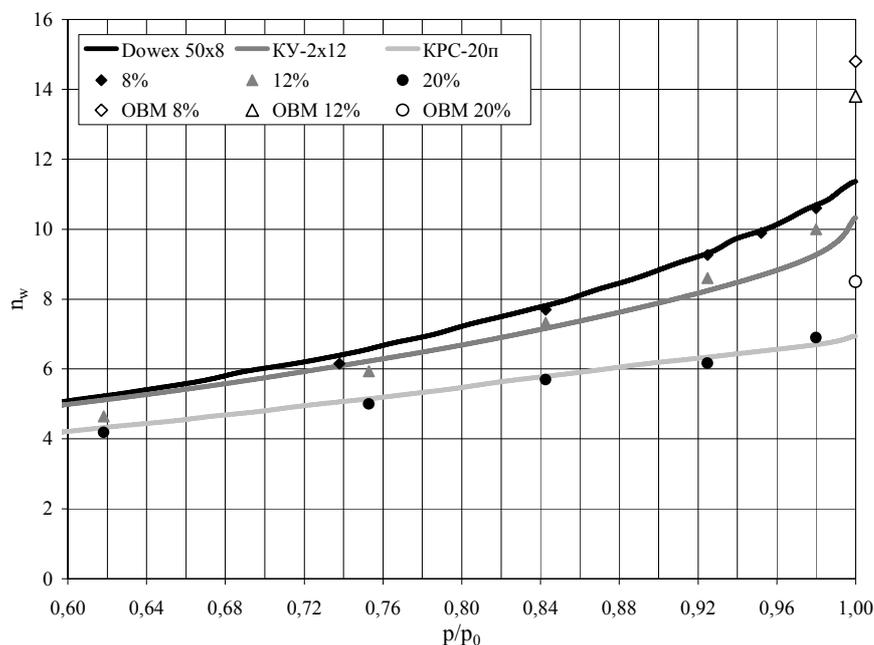


Рис. 3. Изотермы сорбции (точки) и десорбции воды (линии) для сульфокатионитов в H^+ -форме с 8%, 12% и 20% ДВБ

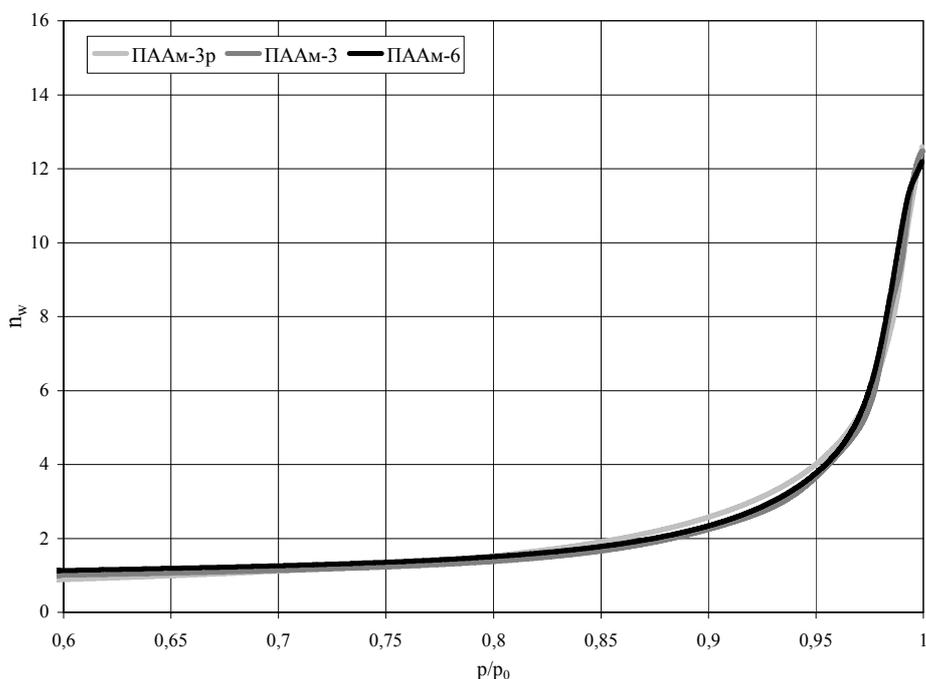


Рис. 4 Изотермы десорбции воды, определенные методом ДДП, для полиакриламидов с различными сшивками: ПААМ-6, ПААМ-3 и ПААМ-3р.

Также из таблицы 4 видно, что для данных образцов ПААМ и ПВС как и для других исследованных полимеров, характерно различие между количествами воды сорбированной из насыщенного пара и проникшей в полимер при контакте с водой.

Из этого следует, что эти гели имеют такое же двухфазное строение, что и гели, полученные на основе полистирола.

Таблица 4 Удельное влагосодержание в гидрогелях полиакриламида и поливинилового спирта, определенное методами ОВМ, ДДП и ИП.

Ионит	n_w^Σ , моль /Г-ЭКВ.	n_w^{iso} , моль/Г-ЭКВ	$n_w^{ДДП}$, моль/Г-ЭКВ	n_w^s , моль/Г-ЭКВ.	n_w^s , в % от n_w^Σ
ПААм-3	23.5±1.2	—	12.5±0.5	11.0±1.7	47
ПААм-6	13.6±1.0	—	12.2±0.5	1.4±1.5	10
ПААм-3р	16.2±1.0	—	12.6±0.5	3.6±1.5	22
ПВС	—	—	10.6±3	—	—
ПВС-10	44±3	9.2±1	—	35±4	80
ПВС-20	40±3	11.3±1	13.1±0.4	29±4	72

Обращает на себя внимание и тот факт, что доля «свободой» воды в гелях ПВС и ПААм заметно больше (~ 70%), по сравнению с таковой для ионитов. Вероятно, вследствие особенностей строения и условий получения, ПВС и ПААм имеют менее напряженную сетку и большие промежутки между гидратированными полимерными цепями, образующими фазу раствора полимера.

Заключение

1. Методами динамической десорбционной порометрии, оптической волюмометрии и изопиестическим проведены систематические исследования свойств воды в гелях всех типов сшитых гидрофильных полимеров. Показано, что для всех полимеров полученные в работе изотермы десорбции воды совпадают с соответствующими изотермами сорбции воды. То есть, результаты, получаемые методом динамической десорбции – равновесные.

2. Сопоставление результатов, полученных методами динамической десорбции и оптической волюмометрии, показывает, что все изученные полимеры, из жидкой водной фазы, поглощают заметно большее количество воды, чем из насыщенного пара. При этом, методом динамической десорбционной порометрии показано, что условия испарения этого «избытка» («свободной» воды) неотличимы от условий испарения воды из внешней (по отношению к гелю полимера) фазы. На основании этого сделан вывод о двухфазном строении набухших в воде полимеров.

3. Проанализировано влияние природы и количества сшивающего агента на количество «свободной» и «связанной воды» в набухших полимерах. Показано, что в поливинилово спирте и полиакриламиде степень сшивки практически не влияет на изотермы сорбции воды. Это является следствием применения более длинного сшивающего агента, чем дивинилбензол, по этому набухание полимера и сорбция воды в основном ограничивается влиянием водородных связей между соседними полимерными молекулами.

4. Не наблюдается связи между количеством сшивки в полимере, его ионной формой и содержанием в нем «свободной» воды. Это можно рассматривать как подтверждение гетерогенного строения набухшего полимера, так как количество

«свободной» воды в нем обуславливается степенью неоднородности полимера, а последняя – не столько составом, сколько условиями синтеза.

Список литературы

1. Ковалева С.С., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б. Особенности поведения сшитого поливинилового спирта в водных растворах низкомолекулярных электролитов// Сорбционн. и хроматогр. процессы. 2006. Т. 6. Вып.2. С.198—210.
2. Школьников Е.И., Волков В.В. Получение изотерм десорбции паров без измерения давления/ Доклады академии наук. 2001. Т.378. №4, С.507—510.
3. Гагарин А.Н., Токмачев М.Г., Ковалева С.С., Ферапонтов Н.Б. Свойства воды в набухших сшитых полистиролсульфоокислотах.// Журн. физ. химии. 2008. Т.82. №11. С. 2074—2080.

Гагарин Александр Николаевич – научный сотрудник, химический факультет, кафедра физической химии, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, тел: (495)-939-44-33

Ферапонтов Николай Борисович – д.х.н., ведущий научный сотрудник, химический факультет, кафедра физической химии. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Gagarin Alexander N. – Researcher, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry, Moscow M.V. Lomonosov State University, Moscow, e-mail: a.gagarin@phys.chem.msu.ru

Nikolay B. Ferapontov – Doctor of Chemistry, Senior Research Officer, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, . Moscow,