

СВОЙСТВА ВОДЫ В ГЕЛЯХ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2011 Н. Б. Ферапонтов, С. Н. Вдовина, А. Н. Гагарин, Н. Л. Струсовская, М. Г. Токмачев

Московский государственный университет, Ленинские горы 1, стр. 3, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию: 07.02.2011 г.

Аннотация. Исследовано влияние природы полимерной цепи, полярных групп, природы и количества сшивающего агента на количество и свойства воды в набухших гидрофильных полимерах. Показано, что для систем «полимер — водяной пар» и «полимер — жидкость» существуют два разных равновесных состояния, различающихся не только количеством, но и свойствами воды в полимере. Проанализированы причины этого явления. На основании полученных результатов дано объяснение явления синерезиса и эффекта Шредера.

Ключевые слова: гидрофильный полимер, набухание, синерезис, равновесие набухания, свойства воды в полимере.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрофильными называются полимеры, в состав которых входят полярные группы. Это могут быть группы как способные к диссоциации на ионы, так и недиссоциирующие, однако в обоих случаях именно они обеспечивают взаимодействие полимера с водой. Сорбция воды такими полимерами происходит уже в атмосфере водяного пара.

Полимерные цепи гидрофильных полимеров (далее — просто полимеров) в воде соединены друг с другом поперечными связями, природа которых различна. Из-за наличия этих связей такие полимеры не растворяются полностью, так как растворение останавливается на стадии набухания, в результате которого образуются полимерные гели [1]. Полимерные гели (ПГ) — это системы, состоящие из сшитого полимера, растворителя и, в общем случае, растворенных низкомолекулярных соединений.

Исследования свойств воды в гелях, выполненные различными методами [2—8], показали, что вода в них находится в двух разных состояниях. Часть воды обладает свойствами чистой воды, такую воду называют «свободной». Свойства другой части воды резко отличаются от свойств «свободной», она получила название «связанной».

В данной работе основное внимание уделено исследованию влияния природы полярных групп и сшивающего агента на количество и свойства «свободной» и «связанной» воды и на ее распределение в ПГ. Изучено равновесие в системах «полимер — пар» и «полимер — вода». Исследование

выполнено тремя методами: изопиестическим, оптическим [9] и методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [10].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Специфика взаимодействия гидрофильных полимеров с водой связана с большой массой полимерных молекул, которая составляет обычно от тысяч до миллионов углеродных единиц. Еще большие значения массы характерны для таких же молекул, сшитых поперечными связями. Аналогичными массами обладают и твердые мелкодисперсные коллоидные частицы. Как показано в работе [11], свойства полимерных молекул во многом совпадают со свойствами дисперсных частиц. Основные свойства дисперсных систем связаны с особенностями распределения ионов вблизи поверхности раздела фаз. Эти же свойства характерны и для полимеров. Кроме того, в работе [12] указано, что для молекул полиэлектролитов характерно наличие пространственного электрического заряда, характеризующегося высокой плотностью вдоль молекулы и в ее ближайшей окрестности. В результате, также как и в случае обычных поверхностей, в окрестности фиксированных ионов полимерной молекулы противоионы образуют ионную атмосферу, на которую оказывает влияние пространственный электрический заряд полимерной молекулы.

От дисперсных частиц полимерные молекулы отличаются тем, что при контакте с водой изменяют свою конфигурацию, хотя молекулярная масса

полимера при этом не изменяется. В воде полимерные цепи распрямляются, тем самым увеличивая объем, в котором они находятся. Увеличение объема, занимаемого молекулой, по сути, и является результатом процесса растворения полимера. В тех случаях, когда полимерные молекулы соединены поперечными связями, они при растворении образуют объемную полимерную сетку, размеры которой определяются природой и количеством поперечных связей. Результатом набухания сшитых полимеров является образование ПГ. Их следует относить к связнодисперсным, биконтинуальным системам, в которых полимерный каркас выполняет функцию твердой фазы. Расстояния между полимерными цепями в ПГ зависят от свойств полимерной сетки и могут изменяться от нескольких ангстрем до сотен нм. При этом расстояния между полярными группами вдоль главной оси полимера не изменяются. Данное свойство полимерных молекул аналогично свойству твердой поверхности, на которой расстояния между ионами, не переходящими в раствор из твердой фазы, также постоянно. Совпадение свойств позволяет использовать для описания поведения полимеров в воде тот же подход, что и для описания дисперсных систем.

Возникающее при диссоциации пространственное разделение ионов приводит к образованию так называемого диффузного слоя (ДС) на границе раздела твердой и жидкой фаз, а в случае полимеров - вдоль полимерной цепи. Представление о ДС было введено Гуи и Чепменом для описания свойств гелей, образованных коллоидными частицами. Главной особенностью ДС является отличие состава раствора в нем от состава раствора в остальном объеме.

В теории сильных электролитов Дебая — Хюккеля, развитой несколько позже теории Гуи — Чепмена, была введена величина δ , характеризующая толщину ДС. Было показано, что расстояние, на котором сказывается влияние фиксированных групп на свойства воды, окружающей эти группы, не превышает нескольких нм. Более удаленные молекулы воды не испытывают влияния полярных групп, и для них характерны свойства «свободной», т.е. чистой воды. Следовательно, если в геле расстояние между двумя полимерными цепями превышает толщину двух ДС, то влияние полимера на дисперсионную среду (воду) вне этих слоев отсутствует, и вода, находящаяся между ними, будет обладать свойствами «свободной» воды. Этот вывод важен при рассмотрении свойств воды в полимерных гелях, в которых, как уже говорилось

выше, расстояния между полимерными цепями могут изменяться в достаточно широких пределах.

ДС всегда присутствует на границе твердая поверхность — жидкость. В обычных системах доля его объема от объема всей жидкости бесконечно мала, но в коллоидных системах, где удельная площадь поверхности велика, эта доля становится весьма заметной. Еще более заметна доля объема ДС в полимерных гелях, где ДС представляет собой гидратную оболочку полимерной цепи.

Образование ДС в полимерах происходит уже при контакте с водяным паром. В результате сорбции и последующей конденсации воды гидратированный полимер приобретает следующие свойства:

Сорбция воды полимером из пара сопровождается увеличением, как массы, так и объема набухшего полимера.

При постоянных P и T удельное количество воды в ДС (т.е. концентрация полярных групп) изменяется в зависимости от давления водяного пара.

Изотермы сорбции и десорбции воды полимером совпадают.

Заметно снижается температура замерзания «связанной» полимером воды.

Если полимер является полиэлектролитом, то в набухшем в паре полимере возникает электропроводность [13].

Перечисленные свойства характерны и для обычных растворов, поэтому в работе [14] было предложено выделить полимер и окружающий его ДС как фазу полимерного раствора (ПР). ПР - это раствор, состоящий из полимера и «связанной» воды. Этот прием позволяет разделить воду в геле на «свободную» и «связанную».

Выделение фазы ПР позволяет рассматривать набухший в жидкой дисперсионной среде полимер (гель) как двухфазную систему, состоящую из двух жидких фаз: ПР и дисперсионной среды (если полимер находится в воде, его гель состоит из ПР и воды). При переносе геля из воды в атмосферу водяного пара на границе гель — пар возникает поверхностное натяжение, которое стремится уменьшить поверхность геля и, соответственно, его объем. Точнее, уменьшить свою поверхность стремится фаза ПР, которая в воде имела форму объемной полимерной сетки. Под действием силы поверхностного натяжения «свободная» вода вытесняется из объема геля, и на его поверхности образуются выпуклые мениски с радиусами скругления, соответствующими расстояниям между полимерными цепями. Так как это радиусы нанометрового размера, то относительное давление

пара над ними превышает единицу, и, в свою очередь, приводит к испарению «свободной» воды из геля, которое происходит даже в атмосфере насыщенного водяного пара (при $p/p^\circ = 1$). Это явление носит название синерезис. В результате синерезиса «свободная» вода испаряется из геля, и в равновесии с паром остается только ПР, в котором активность воды находится в равновесии с относительным давлением пара $p/p^\circ = 1$.

Если ПР снова поместить в воду, то вновь образуется гель с теми же характеристиками, как и в предыдущем случае. Причина набухания, как уже указывалось выше, связана с растворением полимера в воде, а прекращение растворения и образование геля — с наличием поперечных связей между отдельными цепями.

Таким образом, выделение в ПГ фазы ПР позволяет объяснить причину синерезиса гелей и ответить на вопрос о причине различного набухания полимеров в воде и насыщенном водяном паре. Этот эффект известен в литературе как парадокс Шредера [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже указывалось выше, основная часть исследований выполнена тремя методами: изопиестическим, оптическим и методом ДДП. Перечень

исследованных полимеров и их характеристики приведены в табл. 1.

Известно, что в воде полимеры набухают сильнее, чем в паре (эффект Шредера). Результаты исследования взаимодействия полимеров с водяным паром обычно приводятся в виде изотерм сорбции воды. Методом ДДП получали изотермы десорбции (рис. 1). Установлено, что во всем исследованном интервале концентраций изотермы сорбции воды в пределах ошибки эксперимента совпадают с изотермами десорбции. Это значит, что полученные результаты являются равновесными. Совпадение наблюдали для всех без исключения исследованных полимеров.

Из совпадения изотерм следует, что количество «связанной» воды в полимере остается таким же, как и в паре, а изменение объема связано со «свободной» водой. Установлено, что при давлении пара $p/p^\circ = 1$ из образца испаряется вода, которая находилась не только вне геля, но и частично внутри геля. Следовательно, методом ДДП нельзя определить количество «свободной» воды в геле, так как ее свойства не отличаются от свойств воды, которая находилась вне полимера. Тем не менее, этим методом установлено, что вся вода, кроме «связанной», испаряется из геля при относительном давлении пара, равном единице, то есть при том же давлении,

Таблица 1. Перечень основных полимеров, исследованных в работе

Марка полимера	Тип матрицы	Сшивки, масс. %	Полярные группы	Ионная форма
КУ-2х4	Стирол-дивинилбензол (ДВБ)	4	$-\text{SO}_3^-$	H^+
КУ-2х8	Стирол-ДВБ	8	$-\text{SO}_3^-$	$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{K}^+$
КУ-2х12	Стирол-ДВБ	12	$-\text{SO}_3^-$	H^+
КРС-20п	Стирол-ДВБ	20	$-\text{SO}_3^-$	H^+
РРС-100	Стирол-ДВБ	8	$-\text{SO}_3^-$	H^+
Dowex 50х8	Стирол-ДВБ	8	$-\text{SO}_3^-$	H^+
АВ-17х8	Стирол-ДВБ	8	$-\text{N}(\text{CH}_3)^+$	$\text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$
КБ-4	Полиметакрилат-ДВБ	6,5	$-\text{COO}^-$	Na^+, K^+
ФФС 1,6/0,8	Фенолформальдегидная смола (ФФС)	—	$-\text{OH}$	H^+
ПВС-линейный	Поливиниловый спирт (ПВС)	—	$-\text{OH}$	
ПВС-10	ПВС — эпихлоргидрин (ЭХГ)	25	$-\text{OH}$	
ПВС-20	ПВС — ЭХГ	50	$-\text{OH}$	
ПААм-3р	Полиакриламид (ПААм)	3	$-\text{CONH}_2$	
ПААм-3	ПААм	3	$-\text{CONH}_2$	
ПААм-6	ПААм	6	$-\text{CONH}_2$	

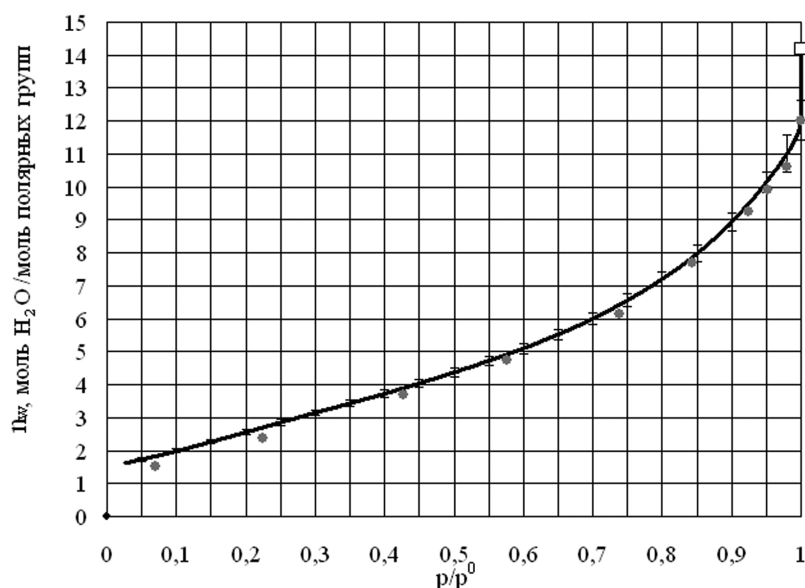


Рис. 1. Изотермы сорбции и десорбции воды для сульфокатионита с 8 % ДВБ в H^+ -форме: (●) — изотерма сорбции воды; (▲) — изотерма десорбции воды; (□) — количество воды в полимере, определенное оптическим методом

при котором испаряется вода, находящаяся снаружи. Таким образом, методом ДДП показано, что синерезис наблюдается для всех полимеров даже в атмосфере насыщенного водяного пара.

Определение количества «свободной» воды в набухшем полимере выполнено с привлечением результатов, полученных оптическим методом. Этим методом измеряли объемы гелей в воде. Затем с учетом изменений парциальных мольных объемов воды рассчитывали массу всей воды в набухшем полимере и, вычитая из нее массу «связанной» воды, находили массу «свободной» воды. Результаты таких расчетов приведены в табл. 2. Видно, что полимеры, набухшие в воде, всегда содержат «свободную» воду. Кроме того, из полученных данных следует, что на количество «свободной» воды в полимерах влияют как природа самой полимерной молекулы, так и природа и количество сшивающего вещества. В таблице 2 приведены соотношения долей «свободной» и «связанной» воды в гелях сшитых полимеров разной природы. Хорошо видно, что количества «свободной» и «связанной» воды в ПГ сопоставимы.

Оптическим методом было исследовано также влияние активности воды во внешнем растворе на количество «свободной» воды в геле. Эксперименты проводили на водородной форме катионитов, а в качестве внешней фазы использовали растворы H_2SO_4 различных концентраций.

Результаты одного из экспериментов приведены на рис. 2. Как следует из рисунка, изменение

объема ПГ в основном связано с изменением количества «связанной» воды, а количество «свободной» воды изменяется мало. Из этого следует, что расстояние между полимерными цепями в геле постоянно и не зависит от активности воды во внешней фазе. Наблюдаемое при этом изменение объема геля связано с изменением количества «связанной» воды.

Известно, что в полимерах, сшитых ДВБ, количество сорбированной воды уменьшается при увеличении количества поперечных связей. Однако, как было установлено, изотермы, полученные для полимеров с другой сшивкой, говорят о том, что в некоторых случаях сшивка не влияет на удельную сорбцию воды. В частности, это касается ПВС, сшитого ЭХГ, и ПААм, сшитого N,N-метиленабисакриламидом. Из полученных результатов следует, что для этих полимеров количество сшивок не влияет на количество «связанной» воды. Более того, на примере ПВС установлено, что совпадают изотермы десорбции воды для ПВС, сшитого разным количеством ЭХГ, и линейного (несшитого) полимера.

Таким образом, полученные в работе результаты показали, что наличие сшивки не всегда оказывает влияние на сорбцию полимером воды из пара, а главное, что в паре даже несшитые полимеры обладают предельной степенью набухания. Если длина молекулы сшивающего вещества такова, что не препятствует образованию гидратных оболочек вокруг полимерных цепей, то в этом случае сшивка

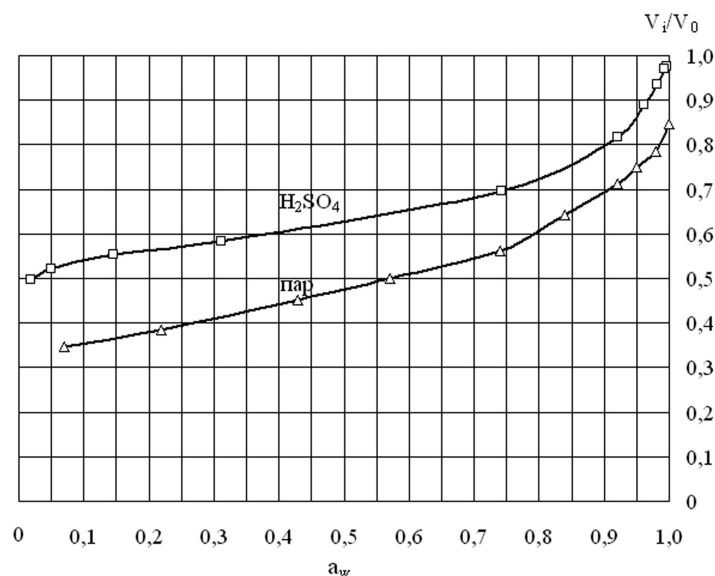


Рис. 2. Влияние агрегатного состояния внешней фазы (пар — жидкость) на набухание сульфокатионита в Н-форме. V/V_0 — относительный объем геля

Таблица 2. Количества «свободной» и «связанной» воды в полимерных гелях, моль H₂O/моль полярных групп

Полимер	Общее влаго- содержание, моль H ₂ O/моль пол. групп	Количество «связан- ной» воды, моль H ₂ O/ моль пол. групп	Количество «свобод- ной» воды, моль H ₂ O/ моль пол. групп	Доля «сво- бодной» воды, %
КУ-2×4 Н ⁺	29,0±2,0	28,0±0,3	1,0±2,3	3
КУ-2×8 Н ⁺	14,2±0,7	12,2±0,4	2,0±1,1	14
КУ-2×8 Li ⁺	16,3±1,2	12,5±0,6	3,8±1,8	23
КУ-2×8 К ⁺	12,4±1,0	8,4±0,5	4,0±1,5	32
КУ-2×12 Н ⁺	≥13,8	10,2±0,3	3,6	26
КРС-20п Н ⁺	≥8,5	7,4±0,2	1,1	13
РРС-100 Н ⁺	15,7±0,7	12,5±0,4	3,2±1,1	20
Dowex 50×8 Н ⁺	15±1	11,8±0,4	3,2±1,4	21
АВ-17×8 ОН ⁻	18,0±1,6	15,5±0,5	2,5±2,1	14
АВ-17×8 Cl ⁻	22,1±1,6	11,8±0,4	10,3±2,0	47
АВ-17×8 NO ₃ ⁻	22,9±1,6	9,5±0,5	13,4±2,1	59
КБ-4 Na ⁺	> 15	12,0±0,4	> 3	> 20
КБ-4 К ⁺	≥15	12,0±0,4	≥3	≥20
ФФС 1,6/0,8	≥12,6±0,6	11,3±0,5	≥1,3	≥10
ПВС-линейный	—	10,6±3,0	—	—
ПВС-10	44±1	13,1±0,4	30,9±1,4	70
ПВС-20	40±1	13,1±0,4	26,9±1,4	67
ПААм-3р	≥16,2	12,6±0,5	≥3,6	≥22
ПААм-3	23,5±1,2	12,5±0,5	11,0±1,7	47
ПААм-6	13,6±0,7	12,2±0,5	1,4±1,2	10

не влияет на сорбцию воды из пара. Если сшивки достаточно короткие, то в местах сшивок расстояние между полимерными цепями может оказаться меньше, чем толщина двух гидратных оболочек (двух ДС). В этом случае количество сшивающего агента будет влиять на количество «связанной» воды.

Количество «свободной» воды в геле увеличивается при уменьшении количества сшивки. Этот результат предсказуем. Даже в тех случаях, когда длина молекулы сшивающего вещества достаточно велика, чтобы не препятствовать гидратации полимерных цепей, то все равно сшивка ограничивает максимальное расстояние между ними.

Существование даже у несшитых полимеров предельной степени набухания в паре и отсутствие (в некоторых случаях) влияния сшивки на сорбцию воды из пара указывает на то, что причиной ограниченной сорбции воды полимерами из пара является полимерная цепь, которая наделяет полярные группы свойствами, аналогичными свойствам полярных групп твердых поверхностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют заключить, что при равновесии с паром в полимерах присутствует только «связанная» вода, а при контакте с водой в них проникает также и «свободная» вода. Предложено объяснение причины, по которой для систем «полимер — насыщенный водяной пар» и «полимер — вода» существуют два разных равновесных состояния, различающихся количеством и свойствами воды в полимере. Это связано с двумя разными процессами, происходящими между полимером и водой, а именно — образование гидратных оболочек вокруг полимерных цепочек и поглощение «свободной» воды полимерной глобулой. Первый процесс протекает уже в атмосфере водяного пара. При этом в результате сорбции и последующей конденсации воды происходит образование ПР. От свойств обычных растворов ПР отличаются наличием минимальной предельной концентрации, которая достигается в атмосфере насыщенного водяного пара. Причина существования в ПР минимальной концентрации связана со свойством полимерных молекул образовывать ДС. Объем ДС ограничен, а вода, находящаяся за его пределами, не будет испытывать влияния полярных групп. Следствием этого является тот факт, что минимальная концентрация ПР определяется максимальным количеством воды в объеме ДС.

Второй процесс — это набухание ПР в воде. На образовавшийся в результате сорбции воды ПР

оказывает влияние поверхностное натяжение на границе ПР — пар. Оно препятствует сорбции «свободной» воды и, соответственно, дальнейшему растворению полимера. Если ПР перенести из пара в воду, то поверхностное натяжение исчезает. Это позволяет полимерным молекулам распрямляться, чтобы принять энергетически более выгодное положение. В образующееся при этом пространство между полимерными цепями проникает «свободная» вода. Если полимерные молекулы сшиты, то поперечные связи ограничивают растворение, и оно останавливается на стадии набухания. В результате набухания образуется ПГ — двухфазная система, состоящая из ПР и «свободной» воды, объем которой ограничивается полимерной сеткой. Представлены экспериментальные результаты, которые показывают, что состояние ПГ — пар не является равновесным. Количество «связанной» воды в геле определяется в основном свойствами полярных групп, а количество «свободной» воды — природой и количеством сшивающего агента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.
2. Николаев Н. И., Григорьева Г. Л., Волков В. И. и др. Ионный обмен / Под ред. М. М. Сенявина. М.: Наука, 1981. С. 91.
3. Frankel L. S. // *Analyt. Chem.* 1973. V. 45. № 8. P. 1570.
4. Куриленко О. Д., Гребенюк В. Д., Манк В. В. // *Вестн. АН УССР.* 1973. № 11. С. 28.
5. Быстров Г. С., Григорьева Г. А., Мазитов Р. К. и др. // *Коллоидн. журн.* 1973. Т. 35. № 2. С. 336.
6. Ребров А. В., Озерин А. Н., Якунин А. Н. и др. // *Высокомолекуляр. соед.* 1987. Т. 29. № 7. С. 1453.
7. Угланская В. А., Чикин Г. А., Селемев В. Ф. и др. Воронеж: Изд. ВГУ, 1989. 206 с.
8. Деодар С., Лунер Ф. В сб. *Вода в полимерах* / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984. С. 273.
9. Ферантонтов Н. Б., Рубин Ф. Ф., Ковалева С. С. Пат. 228250 (2005) // Б. И. 2006. № 24.
10. Школьников Е. И., Волков В. В. // *Доклады академии наук.* 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
11. Чалых А. Е. // Тезисы докладов пятой всероссийской конференции «Полимеры 2010». М.: МГУ, 2010. С. 90.
12. Корыта И. Ионы, электроды, мембраны. М.: Мир, 1983. 270 с.
13. Березина Н. П., Карпенко Л. В. // *Коллоидн. журн.* 2000. Т. 62. № 6. С. 749.
14. Ferapontov N. B., Gorshkov V. I., Parbuzina L. R., et al. // *React. Funct. Polym.* 1999. V. 41. P. 213.
15. Vallieres C., Winkelmann D., Roizard D., et al. // *J. Membr. Sci.* 2006. № 278. P. 357.

Ферапонтов Николай Борисович — д.х.н., в.н.с., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; тел.: (495) 9394019, e-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru

Вдовина Светлана Николаевна — аспирант, химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; тел.: (495) 9394019, e-mail: svetlvd@yandex.ru

Гагарин Александр Николаевич — н.с., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; тел.: (495) 9394433, e-mail: a.gagarin@phys.chem.msu.ru

Струсовская Надежда Львовна — к.х.н., с.н.с., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; тел.: (495) 9391087, e-mail: nls@phys.chem.msu.ru

Токмачев Михаил Геннадьевич — к.ф.-м.н., н.с., физический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; e-mail: miket@mail.ru

Ferapontov Nikolay B. — grand PhD (chemistry sciences), leading scientific employee of Chemical faculty, Lomonosov Moscow State University; tel.: (495) 9394019, e-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru

Vdovina Svetlana N. — the post graduate student of Chemical faculty, Lomonosov Moscow State University; tel.: (495) 9394019, e-mail: svetlvd@yandex.ru

Gagarin Alexander N. — scientific employee of Chemical faculty, Lomonosov Moscow State University; tel.: (495) 9394433, e-mail: a.gagarin@phys.chem.msu.ru

Strusovskaya Nadezhda L. — PhD (chemistry sciences), senior scientific employee of Chemical faculty, Lomonosov Moscow State University; tel.: (495) 9391087, e-mail: nls@phys.chem.msu.ru

Tokmachev Michael G. — PhD (physical and mathematical sciences), scientific employee of Physical faculty, Lomonosov Moscow State University; e-mail: miket@mail.ru