

В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык

ПОВЕДЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛУБКОВ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОПОЛИМЕРОВ С АКРИЛОНИТРИЛОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Исследовано влияние концентрации полиакриловой кислоты, сополимеров акриловой кислоты с акрилонитрилом и полиэтиленimina на рН раствора и объем клубка макромолекулы в растворе. Показано, что нейтрализация поликислот гидроксидом натрия приводит к увеличению объема клубка макромолекулы, а избыток гидроксида натрия — к незначительному уменьшению объема глобулы. Введение в раствор поликислоты индифферентной соли ведет к уменьшению рН раствора и объема клубка макромолекулы. Концентрация мономерных звеньев в клубке макромолекулы линейно зависит от концентрации ионов водорода в растворе до рН, близкого к 7, и от концентрации гидроксильных ионов при более высоких рН раствора. Приведены уравнения для расчета констант диссоциации полиэлектролитов в растворе и найдены некоторые из них.

Использование полиэлектролитов в промышленности находит все более широкое применение, в частности для стабилизации коллоидных систем, в источниках электрического тока и т.д. Это обуславливает интенсивное исследование поведения макромолекул, содержащих функциональные группы, способные ионизироваться в водных растворах. В ряде теоретических работ [1—3] рассмотрено влияние степени ионизации функциональных групп на состояние макромолекулы в растворе, ионной силы раствора — на константу диссоциации полиэлектролита [4]. Среднеквадратичное расстояние между концами цепи полимера падает с ростом концентрации полимера в растворе и добавленной в раствор индифферентной соли [5, 6], при этом форма макромолекулы приближается к сферической [5, 7]. Наблюдаемые изменения связывают с усилением гидрофобного взаимодействия [6], а не с конденсацией противоионов [7]. Однако предложенные модели в ряде случаев позволяют лишь качественно объяснить имеющиеся экспериментальные данные, а приведенные расчеты требуют большого числа констант, которые точно не определены. Поэтому представляет интерес дальнейшее исследование поведения макромолекулы полиэлектролита в растворе.

Для исследований использовали полиэтиленimin (ПЭИ) с молекулярной массой $60 \cdot 10^3$ фирмы Aldrich. Полиакриловую кислоту (ПАК) и ее сополимеры с акрилонитрилом с различной степенью гидрофобности (ПААН-1 и ПААН-2) получали по методике, описанной в работе [8]. Полиакриловую кислоту переосадили ацетоном из водного раствора и высушивали. Молекулярная масса полученной ПАК, измеренная вискозиметрически в диоксане, ока-

залась равной $1.6 \cdot 10^6$. Сополимеры акриловой кислоты с акрилонитрилом получали в виде дисперсий, стабилизированных аммиаком. Конверсия мономера, определенная бромид-броматным методом, превышала 99.5%. Радиус частиц дисперсий, измеренный по светорассеянию [9], оказался равным $1.3 \cdot 10^{-8}$ см для ПААН-1 и $2.2 \cdot 10^{-8}$ см для ПААН-2. Характеристическая вязкость ПАК и ее сополимеров, измеренная в диметилформамиде при 26°C , равна 1.303 для ПАК, 1.436 для ПААН-1 и 1.359 для ПААН-2. Отношение звеньев акриловой кислоты к акрилонитрилу, найденное потенциометрическим титрованием растворов сополимеров в диметилформамиде, для ПААН-1 равно 1.22, а для ПААН-2 составляет 0.49.

Вязкость водных растворов полиэлектролитов измеряли на вискозиметре Бишофа при 20°C . Вязкость растворов полимеров может быть описана уравнениями [10]:

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + K_x[\eta]^2c; \quad (1)$$

$$\ln \eta_{от}/c = [\eta] - K_k[\eta]^2c, \quad (2)$$

где $\eta_{уд}$ и $\eta_{от}$ — удельная и относительная вязкости раствора полимера, K_x и K_k — коэффициенты, c — концентрация полимера в растворе, $K_k = 0.5 - K_x$.

Из выражений (1) и (2) получено уравнение:

$$[\eta] = \{2[\eta_{уд}/c - \ln \eta_{от}/c]/c\}^{1/2}. \quad (3)$$

Объем макромолекулы в растворе рассчитывали по формуле [10]:

$$V_m = [\eta]M_p/N_A, \quad (4)$$

где M_p — молекулярная масса полимера, N_A — число Авогадро.

Концентрацию ионов водорода измеряли на

pH-метре pH-673 с использованием стеклянно-го и хлорсеребряного электродов при 20 °С. Точность измерения pH составляла 0.05.

Проведенные исследования показали, что снижение концентрации полиакриловой кислоты и полиэтиленimina приводит к увеличению объема макромолекулы. В то же время для дисперсий сополимеров акриловой кислоты с акрилонитрилом объем частиц практически не изменялся при изменении их концентрации в воде. pH дисперсий при этом практически не изменялось. Нейтрализация раствора ПАК 0.1 н. раствором гидроксида натрия приводила к росту размеров глобулы макромолекулы. Объем частиц дисперсии ПААН-1 увеличивался при увеличении pH до 4.7, а дальнейший рост pH приводил к полному растворению полимера и дальнейшему росту объема глобулы макромолекулы. В то же время дисперсия ПААН-2 не растворялась даже при pH больше 12. Однако увеличение pH до 7 приводило к значительному увеличению размера частиц. Изменение pH от 7 до 11 практически не влияло на размер частиц дисперсии ПААН-2, тогда как объем клубка макромолекулы ПАК и ПААН-1 уменьшался.

Очевидно, что pH раствора полиэлектролита и объем глобулы макромолекулы зависят от концентрации функциональных групп полимера в его глобуле.

Массу макромолекулы полимера рассчитывали по формуле:

$$m_p = M_p / N_A \quad (5)$$

Концентрация функциональных групп в глобуле макромолекулы равна:

$$c_m = m_p / (M_z V_m) \quad (6)$$

где M_z — молекулярная масса звена полимера.

Для сополимеров ПААН-1 и ПААН-2 молекулярную массу звена рассчитывали на одну карбоксильную группу с учетом соотношения акриловая кислота : акрилонитрил в сополимере.

Масса воды в глобуле макромолекулы может быть рассчитана по формуле:

$$m_w = V_m \rho - m_p \quad (7)$$

где ρ — плотность глобулы. В первом приближении $\rho = 1000 \text{ г/дм}^3$ (если считать, что плотность макромолекулы определяется, в основном, плотностью растворителя).

Концентрация воды в глобуле макромолекулы равна:

$$c_w = m_w / (M_{H_2O} V_m) \quad (8)$$

где $M_{H_2O} = 18 \text{ г/моль}$ — молекулярная масса воды.

Как показали расчеты, концентрация воды в глобуле макромолекулы мало отличается от ее концентрации в растворе. Даже для дисперсий ПААН-1 и ПААН-2 концентрация воды изменялась от 44 до 55 моль/л, что близко к концентрации воды в растворе (55.6 моль/л). Таким образом, частицы дисперсии ПААН-1 и ПААН-2 представляют собой рыхлые клубки, содержащие достаточно большое количество растворителя.

Зависимость концентрации мономерных звеньев поликислоты в клубке макромолекулы от степени нейтрализации (α) кислоты имеет нелинейный характер (рис. 1), причем концентрация мономерных звеньев снижается с увеличением степени нейтрализации ПАК, достигая минимума при $\alpha=1$. В то же время рост концентрации хлорида натрия в растворе ведет к увеличению концентрации мономерных звеньев в глобуле полимера, причем при низких концентрациях NaCl наблюдается практически линейная зависимость c_m от концентрации NaCl, которая достигает максимума при концентрации хлорида натрия более 0.3 моль/л (рис. 1, кривые 2—4). Следует отметить, что влияние увеличения концентрации NaCl на изменение концентрации мономерных звеньев в клубке макромолекулы снижается с увеличением степени ионизации полиакриловой кислоты.

Исследование влияния концентрации хлорида натрия в растворе на pH раствора полиак-

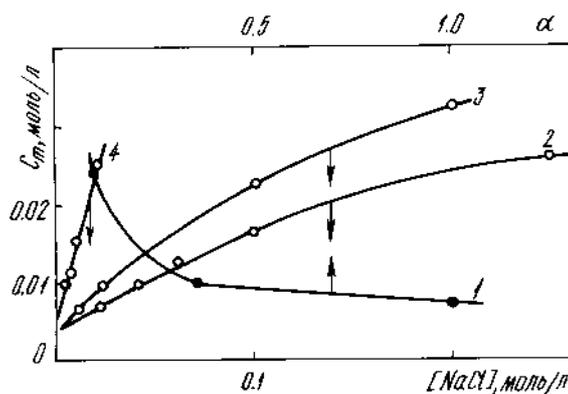


Рис. 1. Изменение концентрации мономерных звеньев полиакриловой кислоты в клубке макромолекулы при изменении степени нейтрализации ПАК (1) и концентрации хлорида натрия в растворе при степени нейтрализации 1 (2), 0.33 (3) и 0.1 (4). Экспериментальные данные взяты из работы [11].

риловой кислоты показало, что с увеличением концентрации NaCl pH раствора снижается. Следовало бы ожидать, что увеличение концентрации ионов натрия ведет к увеличению степени ионизации полиакриловой кислоты и, соответственно, к снижению концентрации мономерных звеньев в клубке макромолекулы и увеличению размеров клубка. Это противоречит приведенным ранее данным.

На основании полученных экспериментальных данных можно полагать, что на концентрацию мономерных звеньев в клубке макромолекулы, в основном, оказывает влияние концентрация ионов водорода в растворе вокруг глобулы. Действительно, наблюдается линейная зависимость между ними в диапазоне pH от 3.9 до 6.8 для полиакриловой кислоты (рис. 2, прямая 1), причем эта зависимость отвечает экспериментальным точкам, полученным как при разбавлении ПАК водой, так и при ее нейтрализации гидроксидом натрия и введении в раствор полиакриловой кислоты хлорида натрия. Аналогичные прямые (рис. 2, прямые 2, 3) получены для сополимеров акриловой кислоты с акрилонитрилом ПААН-1 и ПААН-2 при нейтрализации дисперсий гидроксидом натрия. Рассчитанные коэффициенты корреляции (R_1) и тангенсы угла наклона прямых (K_1) приведены в таблице. Следует отметить, что отрезок, отсекаемый на оси ординат для ПАК и ПААН-1, находится в пределах ошибки эксперимента, тог-

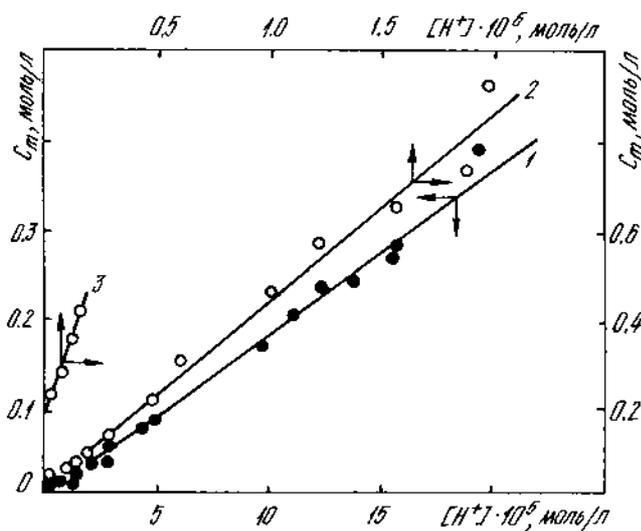


Рис. 2. Зависимость концентрации мономерных звеньев в клубке макромолекулы полиакриловой кислоты (1) и ее сополимеров с акрилонитрилом ПААН-1 (2) и ПААН-2 (3) от концентрации ионов водорода в растворе.

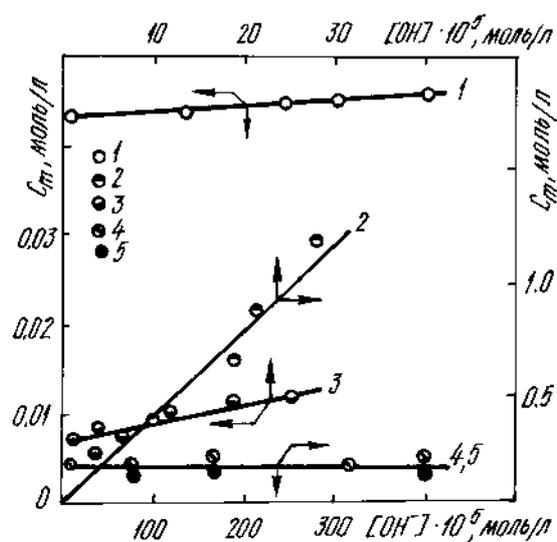


Рис. 3. Зависимость концентрации мономерных звеньев в клубке макромолекулы ПААН-1 (1), полиэтиленимина (2), полиакриловой кислоты (3) и ПААН-2 (4, 5), найденной по вязкости (1—4) и нефелометрически (5), от концентрации гидроксильных ионов в растворе.

да как для ПААН-2 он равен 0.184 ± 0.10 моль/л. Величина K_1 увеличивается со снижением содержания карбоксильных групп в глобуле макромолекулы полимера.

Концентрация мономерных звеньев в глобуле полиэтиленимина возрастает с увеличением концентрации гидроксильных ионов в растворе при увеличении концентрации полимера в растворе (рис. 3, прямая 2). Рассчитанный коэффициент корреляции и тангенс угла наклона прямой приведены в таблице. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, находится в пределах ошибки эксперимента.

Увеличение концентрации гидроксильных ионов в щелочной среде приводит к росту концентрации мономерных звеньев в глобуле макромолекулы полиакриловой кислоты и ПААН-1 (рис. 3, прямые 3 и 1). Однако оно заметно менее выражено, чем влияние ионов водорода, а в случае ПААН-2 концентрация гидроксильных ионов практически не влияет на концентрацию мономерных звеньев в глобуле макромолекулы (рис. 3, прямые 4, 5). Рассчитанные коэффициенты корреляции и тангенсы углов наклона прямых приведены в таблице. Отрезки, отсекаемые прямой на оси ординат, очевидно, соответствуют минимальной концентрации мономерных звеньев полимера (c_{mm}) в водном растворе (таблица).

Коэффициенты корреляции и некоторые константы, описывающие состояние макромолекулы в растворе

Полимер	pH	R_1	K_1	c_{mm} , моль/л	R_2	K_2	$\log K_p$
ПАК	3.6—6.8	0.995	$(1.79 \pm 0.01) \cdot 10^3$	—	0.979	6.4 ± 0.8	-7.24 ± 0.09
ПААН-1	4.7—6.8	0.937	$(4.36 \pm 0.18) \cdot 10^4$	—	0.980	275 ± 25	-6.3 ± 0.4
ПААН-2	5.8—6.8	0.999	$(1.45 \pm 0.12) \cdot 10^5$	0.184 ± 0.010	—	—	—
ПЭИ	9.2—10.5	0.961	$(3.7 \pm 0.8) \cdot 10^3$	—	0.990	0.1—1	-6.80 ± 0.14
ПАК	7.2—10.5	0.989	19 ± 4.0	$(7.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	—	—	—
ПААН-1	7.2—11.6	0.999	0.72 ± 0.04	$(4.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	—	—	—
ПААН-2	7.6—11.6	0.996	0	0.180 ± 0.014	—	—	—

Сравнительные исследования влияния концентрации низкомолекулярных кислот и аминов, а также полиакриловой кислоты и полиэтиленimina показали, что pH полиэлектролитов значительно меньше отличается от 7, чем у низкомолекулярных соединений, и рассчитанные константы диссоциации полиэлектролитов почти на порядок ниже, чем у низкомолекулярных аналогов. Это позволило предположить, что в высокомолекулярных соединениях происходит распределение ионов водорода или гидроксильных ионов между глобулой макромолекулы и окружающим ее раствором, причем концентрация ионов водорода или гидроксильных ионов в растворе вне глобулы, измеряемая потенциометрически, ниже их концентрации в глобуле макромолекулы.

Концентрацию ионизированных карбоксильных групп в глобуле поликислоты находили, полагая, что она равна сумме концентраций ионов водорода в окружающем глобулу макромолекулы растворителе, в пересчете на суммарный объем клубков макромолекул, и ионов водорода в глобуле.

Число макромолекул в единице объема раствора рассчитывали по формуле:

$$N_m = cN_A/M_p, \quad (9)$$

где c — концентрация полимера, г/л.

В таком случае кажущаяся концентрация ионов водорода в одной глобуле полимера, соответствующая концентрации ионов водорода вне глобулы макромолекулы, может быть рассчитана по формуле:

$$[H^+]_m = [H^+]/(N_m V_m), \quad (10)$$

где $[H^+]$ — концентрация ионов водорода в рас-

творе вне глобулы макромолекулы, определяемая потенциометрически.

В первом приближении мы полагали, что концентрация ионов водорода в глобуле макромолекулы пропорциональна $[H^+]_m$:

$$[H^+]_{mm} = K_2[H^+]_m, \quad (11)$$

где K_2 — постоянная.

В таком случае концентрация ионизированных карбоксильных групп в глобуле макромолекулы равна:

$$[COO^-]_m = [H^+]_m + [H^+]_{mm}. \quad (12)$$

При частичной нейтрализации полиакриловой кислоты гидроксидом натрия дополнительное количество ионизированных карбоксильных групп образуется за счет образования солей. Следует отметить, что при небольших степенях нейтрализации практически все ионы натрия связаны в глобуле макромолекулы, что подтверждается измерениями электропроводности растворов [12]. Поэтому в общем случае концентрацию ионизированных карбоксильных групп в глобуле можно рассчитать по формуле:

$$[COO^-]_m = [H^+]_m + [H^+]_{mm} + [Na^+]/(N_m V_m), \quad (13)$$

где $[Na^+]$ — концентрация гидроксида натрия, введенного в раствор полиакриловой кислоты, моль/л.

Полагая, что в глобуле макромолекулы существует равновесие, можно записать:

$$K_p[H_2O]_m[COOH]_m = [H^+]_{mm}[COO^-]_m, \quad (14)$$

где $[H_2O]_m$ — концентрация воды в глобуле макромолекулы.

Из уравнения (14) следует:

$$Y = \log K_p + X, \quad (15)$$

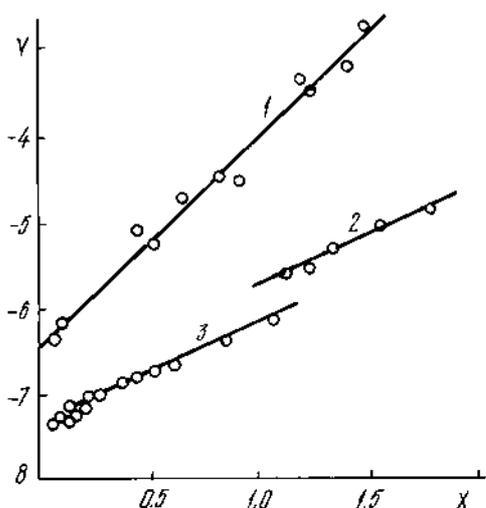


Рис. 4. Зависимость Y от X в координатах уравнения (15) для сополимера ПААН-1 (1); полиэтиленимина (2) и полиакриловой кислоты (3).

где $Y = \log\{([\text{H}^+]_{mm}[\text{COO}^-]_m) / (c_m - [\text{COO}^-]_m)\}$ для поликислот и $Y = \log\{([\text{OH}^-]_{mm}[\text{NH}_2^+]_m) / (c_m - [\text{NH}_2^+]_m)\}$ для полиоснований.

Величины K_p и K_2 могут быть рассчитаны по уравнению (15) с учетом выражений (9) — (11), (13) вариационным способом при изменении K_2 от 0.1 до 1000.

Как видно из рис. 4, экспериментальные данные хорошо ложатся на прямые в координатах уравнения (15) для полиакриловой кислоты при различных ее концентрациях в растворе и частичной нейтрализации гидроксидом натрия (прямая 3), сополимера акриловой кислоты с акрилонитрилом ПААН-1 при частичной его нейтрализации гидроксидом натрия (прямая 1) и полиэтиленимина при различных его концентрациях в растворе (прямая 2). Коэффициенты корреляции прямых (R_2) и константы приведены в таблице. Тангенсы углов наклона прямых для полиакриловой кислоты и полиэтиленимина соответственно равны 1.07 ± 0.11 и 1.12 ± 0.18 , что свидетельствует об адекватности уравнения (15) экспериментальным данным. Тангенс угла наклона прямой (1) для ПААН-1 равен 2.3 ± 0.4 . Это, очевидно, свидетельствует в пользу ассоциации карбоксильных групп с образованием димеров в клубке макромолекулы, которые под действием гидроксида натрия распадаются в соответствии с реакцией:



Введение раствора хлорида натрия в раствор полиакриловой кислоты ведет к снижению рН раствора и увеличению концентрации мономерных звеньев полимера в глобуле макромолекулы. Это может быть связано с перераспределением ионов водорода, натрия и хлора между раствором вне глобулы и в самой глобуле. Полагая, что снижение рН раствора полиакриловой кислоты в присутствии хлорида натрия связано с градиентом концентраций ионов натрия и хлора между глобулой макромолекулы и раствором вне ее, избыток концентрации ионов натрия в глобуле макромолекулы, в первом приближении, можно рассчитать по формуле:

$$\Delta[\text{Na}^+]_m = ([\text{H}^+] - [\text{H}^+]_a) / (2N_m V_m), \quad (17)$$

где $[\text{H}^+]$ и $[\text{H}^+]_a$ — концентрация ионов водорода в растворе полиакриловой кислоты в присутствии и в отсутствие хлорида натрия при постоянной концентрации ПАК в растворе.

Концентрацию ионов водорода в глобуле макромолекулы рассчитывали по формуле, полученной из уравнения (14):

$$[\text{H}^+]_m = -K_p[\text{H}_2\text{O}]_m/2 + ((K_p[\text{H}_2\text{O}]_m/2)^2 + K_p[\text{H}_2\text{O}]_m(c_m - [\text{Na}^+]_m))^{1/2}. \quad (18)$$

Градиент концентраций ионов между раствором вне глобулы макромолекулы и в ней, очевидно, обратно пропорционален концентрации ионов, что косвенно подтверждают данные рис. 1. В то же время в состоянии равновесия можно ожидать, что градиент концентраций ионов

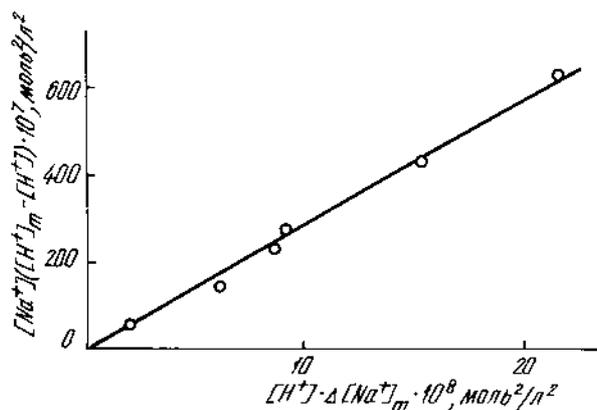


Рис. 5. Зависимость градиента концентраций ионов водорода и ионов натрия между раствором вне глобулы макромолекулы и в ней для раствора полиакриловой кислоты с различными концентрациями хлорида натрия в растворе.

водорода будет пропорционален градиенту концентраций ионов натрия. Таким образом, можно записать:

$$[\text{Na}^+](\text{[H}^+]_m - [\text{H}^+]) = K_3[\text{H}^+][\text{Na}^+]_m, \quad (19)$$

где K_3 — постоянная величина.

Как видно из рис. 5, экспериментальные данные для раствора полиакриловой кислоты при различных концентрациях хлорида натрия в ней хорошо ложатся на прямую в координатах уравнения (19). Коэффициент корреляции равен 0.991. Прямая проходит через начало координат, что подтверждает адекватность выражения (19) экспериментальным данным. Величина K_3 равна 300 ± 40 .

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив концентрації поліакрилової кислоти, кополімерів акрилової кислоти з акрилонітрилом та поліетиленіміну на рН розчину та об'єм клубка макромолекули у водному розчині. Показано, що нейтралізація полікислот гідроксидом натрію приводить до збільшення об'єму клубка макромолекули, а надлишок гідроксиду натрію — до незначного зменшення об'єму глобули. Введення в розчин полікислоти нейтральної солі приводить до зменшення рН розчину та об'єму клубка макромолекули. Концентрація мономерних ланок у клубку макромолекули лінійно залежить від концентрації іонів водню в розчині до рН, близького до 7, і від концентрації гідроксильних іонів при більших рН. Наведені рівняння для розрахунку констант дисоціації поліелектролітів у водному розчині і знайдені деякі з них.

SUMMARY. An influence of the concentration of polyacrylic acid, copolymer of acrylic acid with acrylonitrile and polyethyleneimine on the solution pH and the volume of macromolecule globule in water solution were investi-

gated. Neutralisation of the polyacids by sodium hydroxide leads to the increase of the volume of macromolecule globule and the excess of the sodium hydroxide leads to the decrease of the globule volume. Addition of the neutral salt in the polyacid solution leads to the decrease of the solution pH and the volume of macromolecule globule. The concentration of monomer links in the macromolecule globule linearly depends on the concentration of hydrogen ions in solution till pH close to 7 and on the concentration of hydroxide ions at higher pH of solution. The equations for calculation of the constants of polyelectrolyte dissociation in solution and some of them were found.

1. *Physical Chemistry of Polyelectrolytes* / Ed. T. Radeva. -New-York: Marcel Dekker, 2001.
2. *Brender Ch.* // J. Chem. Phys. -1991. -**94**, № 11. -P. 3213.
3. *Alessandrini J.L., Vila J.* // Phys. Rev. -1994. -**494**. -Pt. A. -P. 3584.
4. *Reed C.E., Reed W.F.* // J. Chem. Phys. -1991. -**94**. -Pt. 2. -P. 8479.
5. *Christos G.A., Garnie S.L.* // Chem. Phys. Lett. -1990. -**172**, № 1. -P. 249.
6. *Hedi M.* // J. Phys. (Fr.). -1990. -**51**, № 5. -P. 2321.
7. *Higgs P.G., Raphael E.* // J. Phys. (Fr.). -Sec. 1. -1991. -**1**, № 1. -P. 1.
8. *Григорьев А.П., Федотова О.Я.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс. -М.: Высш. шк., 1986. -С. 162.
9. *Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ* / Под ред. Р.Э. Неймана. -М.: Высш. шк., 1972. -С. 52.
10. *Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б.* Введение в физико-химию растворов полимеров. -М.: Наука, 1978. -С. 185.
11. *Flory P.J., Osterheld J.E.* // J. Phys. Chem. -1954. -**58**, № 2. -P. 653.
12. *Huizenga J.R., Grieger P.F., Wall F.T.* // J. Amer. Chem. Soc. -1950. -**72**, № 4. -P. 2636.

Поступила 23.01.2003,
вторично — 22.04.2004

Государственный университет "Львовская политехника"