

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА СШИТОЙ И ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

И.Э. Сулейменов¹, Г.А. Мун², Э.Е. Копишев³

¹Алматинский университет энергетики и связи

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби

³Павлодарский Государственный университет

Введение

Производные полиакриловой кислоты являются одними из основных синтетических полимеров, используемых для массового производства полимерных гидрогелей. Как отмечалось в [1,2], для различных практических приложений, например, для реализации принтеров нового типа на основе гидрогелей, часто целесообразно использовать модификации промышленно производимого гидрогеля, а не ставить вопрос об организации самостоятельного производства.

Удобным средством модификации гидрогелей является образование интерполимерных комплексов, стабилизированных водородными связями [2]. Такие комплексы, как известно [3–6], образуются с участием недиссоциированных функциональных групп полиакриловой кислоты. Степень диссоциации указанных групп, в свою очередь, существенно зависит от условий, в частности, от концентрации низкомолекулярных солей. Существуют и другие практические приложения, например, хемомеханические преобразователи, работа которых также зависит от степени диссоциации функциональных групп [1]. Образование комплексов указанного типа существенно зависит от степени ионизации карбоксильных групп [2]. Поэтому изучение влияния низкомолекулярных солей на данный параметр представляет не только академический, но и практический интерес.

В данной работе показано, что влияние низкомолекулярной соли на поведение как сшитой, так и линейной полиакриловой кислоты в значительной степени обусловлено эффектами ионного обмена. Это позволяет предсказать существенное влияние ионного обмена на формирование любых комплексов, стабилизированных водородными связями с участием недиссоциированных карбоксильных групп.

Материалы и методы

В работе изучались гели на основе полиакриловой кислоты. Равновесная степень набухания в дистиллированной воде составляла 24 г/г. Использовалась полиакриловая кислота ММ = 250 000 и 450 000, Aldrich, а также низкомолекулярные соли (NaCl, Na₂SO₄, K₃[Fe(CN)₆]) марки ч.д.а.

Регистрировались зависимости степени набухания полиакрилатного гидрогеля от концентрации соли в окружающем растворе, а также кинетика изменения рН раствора над гелем при его помещении в растворы низкомолекулярных солей.

Регистрировались также зависимости рН раствора, содержащего поликислоту двух молекулярных масс (ММ = 250 000 и 450 000) и низкомолекулярную соль, от концентрации низкомолекулярной компоненты.

Результаты

На рисунке 1 представлены зависимости степени набухания геля на основе полиакриловой кислоты от концентрации соли, обладающей анионами различной валентности, в растворе над гелем. Видно, что при увеличении концентрации соли степень набухания геля вначале возрастает, а потом начинает спадать. На начальном участке рассматриваемых кривых гелем на основе слабой поликислоты обнаруживается поведение, заметно отличающееся от случая сильно заряженных гелей, степень набухания которых монотонно уменьшается по мере увеличения содержания низкомолекулярной соли в системе.

На рисунке 2 представлен пример зависимости рН раствора над гелем от времени. (При этих проведении измерений гелем на основе поликислоты помещали в раствор низкомолекулярной соли фиксированной концентрации.) Видно, что с течением времени раствор над гелем существенно обогащается по ионам водорода; его кислотность увеличивается.

На рисунке 3а,б представлены зависимости рН раствора, содержащего полиакриловую кислоту различной ММ и низкомолекулярную соль от концентрации последней. Видно, что увеличение концентрации низкомолекулярной соли заметно способствует сдвигу рН раствора в сторону увеличения кислотности.

Обсуждение

Увеличение степени набухания геля на начальных участках кривых рисунка 1 объясняется ионным обменом между веществом гидрогеля и окружающим раствором по ионам водорода. Прямым доказательством протекания ионного обмена по ионам водорода является увеличение кислотности раствора над образцом, рисунок 2.

Частичная диссоциация полиакриловой кислоты:



приводит к появлению подвижных ионов водорода, которые покидают объем гидрогеля вследствие диффузии. В свою очередь, уменьшение ионов водорода в объеме геля приводит к сдвигу равновесия в реакции (1) вправо, что отвечает увеличению степени ионизации сетки. Известно [7], что повышение

степени заряженности сетки отвечает увеличению степени набухания гидрогеля. В частности, этот эффект можно интерпретировать через увеличение амплитуды двойного электрического слоя, определяющего электростатическую компоненту давления набухания в соответствии с теорией [8].

По указанной причине добавление сравнительно небольшого количества низкомолекулярной соли приводит к увеличению степени набухания геля на основе полиакриловой кислоты, а не к ее снижению, как это имеет место, скажем, для гелей на основе солей сильных поликислот.

Снижение степени набухания при сравнительно больших степенях набухания объясняется уменьшением электростатической компоненты давления набухания при увеличении концентрации любых низкомолекулярных ионов в системе. Этот фактор является общим для полиэлектролитных гидрогелей любой природы [7], однако при сравнительно небольших концентрациях соли он проявляется относительно слабо, что позволяет регистрировать на опыте увеличение степени набухания геля вследствие ионного обмена. Совместное действие указанных выше факторов приводит к наличию максимума на кривой зависимости степени набухания от концентрации низкомолекулярной соли в системе.

Протекание ионного обмена между полиакрилатным гелем и раствором низкомолекулярной соли является легко объяснимым эффектом, хотя он и не отражен в литературе в достаточной мере.

Менее очевидным является существование сходного эффекта в растворах. Повышение кислотности раствора, наблюдаемое для ПАК обеих молекулярных масс, можно интерпретировать на основе аналогии с поведением той же кислоты в сухой форме. Данная аналогия позволяет предположить, что в рассматриваемом диапазоне концентраций и ММ протекает ионный обмен между внутренними областями макромолекулярных клубков и окружающим их раствором, т.е. по отношению к ионному обмену клубки ведут себя подобно микро- или наночастицам гидрогеля.

Из данного предположения, подтверждаемого результатами прямых измерений pH, рисунка 3 а,б, вытекает важное следствие. Распределение концентраций ионов водорода в растворе слабых поликислот, строго говоря, не является однородным. Следовательно, не является однородным и распределение других параметров, традиционно используемых для термодинамического описания таких систем. Другими словами, возможности для использования понятия «фаза» в термодинамическом смысле для растворов полиэлектролитов, строго говоря, являются ограниченными, так как свойства клубков, как это в том числе, вытекает и из результатов [9,10], определяются локальными значениями концентраций низкомолекулярных компонент.

Если отталкиваться от схемы строения раствора, предложенной в [11], то можно заключить, что ионы водорода, высвобождающиеся в результате

ионного обмена, увеличивают кислотность среды в промежутках между клубками (область 2 на рисунке 4). Следовательно, полученные результаты подтверждают модель строения раствора, предложенную в [11].

На основе полученных результатов также можно высказать предположение, что характер ионного обмена между гидрогелем и окружающим раствором по ионам водорода может служить инструментом для изучения неоднородных гидрогелей на основе слабых полиакриловых кислот. Действительно, сдвиг равновесия в реакции (1) зависит от плотности карбоксильных групп, а, следовательно, и от их распределения по объему сетки. Поэтому количество выделившихся из геля ионов водорода будет не одинаковым при однородном и неоднородном распределении карбоксильных групп по объему образца.

Выводы

1. Характер зависимости степени набухания геля на основе полиакриловой кислоты от концентрации низкомолекулярной соли определяется конкуренцией между двумя факторами:

- частичным вытеснением ионов водорода в окружающий раствор, приводящим к увеличению степени набухания и
- уменьшением электростатической компоненты давления набухания при возрастании концентрации низкомолекулярных ионов в растворе

Совместное действие указанных факторов приводит к появлению максимума на кривой зависимости степени набухания геля от концентрации низкомолекулярной соли.

2. Для адекватного описания раствора полиакриловой кислоты требуется учет неоднородного распределения концентраций ионов водорода (т.е. pH) по объему, которое возникает, в том числе, вследствие ионного обмена между внутренними областями клубка и окружающим раствором.

3. Эффекты ионного обмена оказывают заметное влияние на формирование любых комплексов, образованных поликислотами и стабилизированными водородными связями с участием карбоксильных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ергожин Е.Е., Зезин А.Б., Сулейменов И.Э., Мун Г.А. Гидрофильные полимеры в нанотехнологии и наноэлектронике. Алматы – М. 2008. 268 с.
2. Сулейменов И.Э., Мун Г.А., Проскура К.А., Семенякин Н.В. Новые разновидности принтеров на основе полимерных гидрогелей // Мат. межд. конф. «Наноструктуры в полисахаридах: формирование структура, свойства, применение», Ташкент, 8-9 октября 2008 г, С. 116-119.
3. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. – Алматы: «Фъльым», 2002.-220 с.
4. Tsuchida E., Abe K. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes // Adv. Polym. Sci. 1982. 45. P.1.

5. Бельникевич Н.Г., Будтова Т.В., Иванова Н.П., Панарин Е.Ф., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. Комплексообразование в водных растворах смесей полиакриловой кислоты с поливиниловым спиртом и его сополимерами // Высокомолек. ссд. 1989. Т.31.А. № 8. С.1691-1697.

6. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Bitekenova A.B. Effect of copolymer composition on interpolymer complex formation of (co)poly (vinil ether)s with poly(acrylic acid) in aqueous and organic solutions // Macromol. Rapid Commun.-2000.-V.21.7.-P.381-384.

7. Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Полимерные гидрогели. Алматы. «Гылым». 1998. 240 С.

8. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. Применение диффузионного подхода для описания набухания полиэлектролитных гидрогелей. // Высокомолекул. ссд. Б.1995, Т.37. №1, С. 147-153

9. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Шапенова Э.М., Бельникевич Н.Г., Бектуров Е.А. Обобщенная форма соотношения Фуосса для вязкости полиэлектролитов в солевых растворах сложного состава // Высокомолекул. ссд., 2005, том 47 (А), № 10, С. 1841-1853.

10. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Рустемова Э.М., Бектуров Е.А. Проблемы физической химии полиэлектролитов. Алматы – СПб, 2007. 268 с.

11. Suleimenov, I. E. Rustemova E. M. and Bekturov E. A. Mechanisms of viscosity of polyacids and polybases in the region of pronounced polyelectrolyte effect. Polymer Science Series A Volume 49, Number 3, P. 320-327.

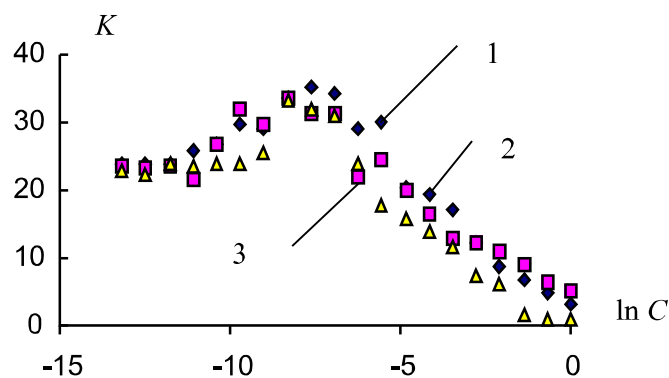


Рисунок 1 - Зависимость степени набухания геля на основе ПАК от логарифма концентрации раствора низкомолекулярной соли; 1 - NaCl, 2 - Na₂SO₄, 3 - K₃[Fe(CN)₆], концентрация измеряется в моль/литр

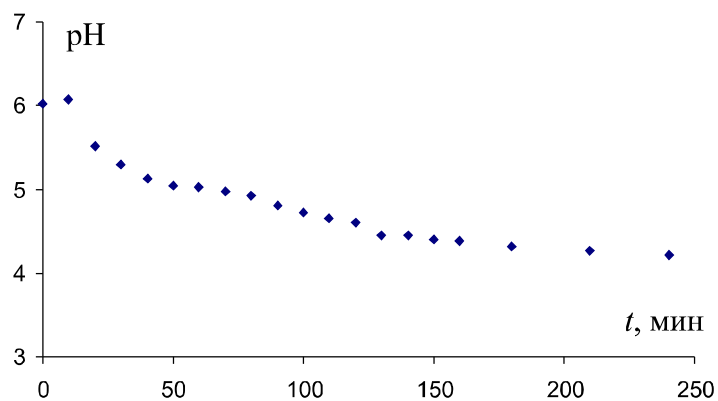


Рисунок 2 - Пример зависимости pH раствора, содержащего хлорид натрия, над гелем на основе ПАК от времени; исходная концентрация $C = 10^{-3}$ моль/л

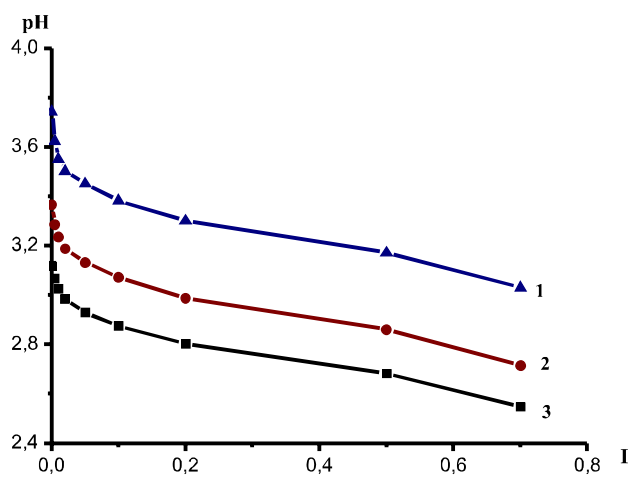


Рисунок 3а - Зависимость pH от ионной силы раствора ПАК-250000;
1-[ПАК]=0,014моль/л; 2-[ПАК]=0,05моль/л; 3-[ПАК]=0,1моль/л

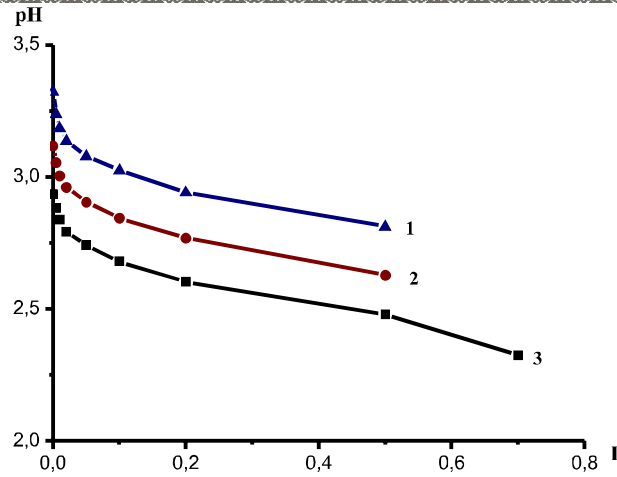


Рисунок 36 - Зависимость pH от ионной силы раствора ПАК-450000;

1-[ПАК]=0,025моль/л; 2-[ПАК]=0,05моль/л; 3-[ПАК]=0,1моль/л

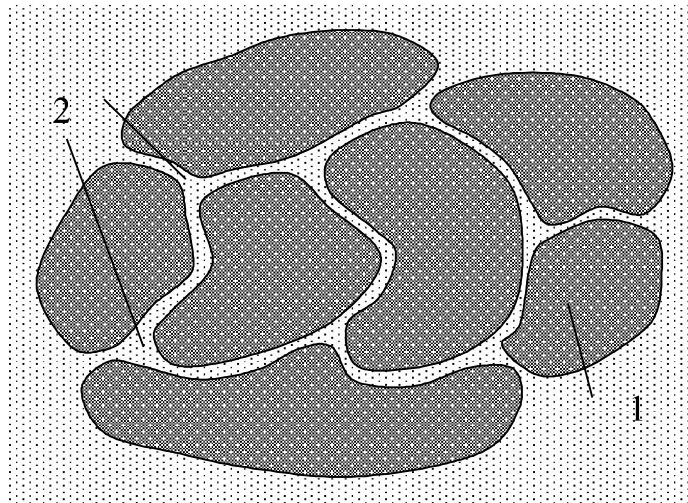


Рисунок 4. Схема обогащения межклубкового пространства ионами водорода при ионном обмене

Түйіндеме

Ион алмасушы үрдістер әлсіз карбондық қышқыл негізінде түрлі жүйе тәртібінде ықпал жасайтыны көрсетілген. Осы ықпал көлемі ішінде қышқылды гелмен немесе шумақта орналасқан сутегі

иондардың ығысуында мәнделген, бұл тігілген және сызықты полимер ионизация дәрежесінің ұлғаюына әкеліп соқтырады. Жүйедегі орта молекулалық электролиттердің гидрогелдердің ұлғаюына байланысты құрамдарда аномалді дәреже биіктігі байқалады және негізінде белгілі шарттар болып табылады. Бұл бұл ион алмасушы құрамында полиқышқыл және төмен молекулалық тұздар қосылыстарында қышқылдың қоспасы белгілі ықпал жасайды. Бақыланған нәтиже қоспа құрамындағы көлем бойында шумақтың біртектілік сипаттамаға сай орналасуына байланысты моделін қадағалайды. Берілген моделге, облысын, макрошумақтармен орналысымында, төмендетілген концентрациядағы мономерлік бұйындарда облыстармен араластырылады. Ион алмасуы барысында сутегі иондарына қатысты соңғы облысында орналасады.

Resume

It is shown, that ion exchange influence strongly on behavior of any systems based on polycarbon acids. This influence is mainly connected with removing of hydrogen ions from a volume occupied either by acid gel or by polyacid macromolecular coils. Such removing results in sufficient increasing of degree of ionization both cross-linked and linear polymers. Particularly, anomalous increasing of swelling ratio of acid hydrogel placed into low-molecular salt solution during increasing of salt concentration is observed. It is shown that ion exchange influence strongly on acidity of mixture of solutions of polyacids and low-molecular salts too. Observed phenomena confirm the model of structure of polymer solution, which takes into account inhomogeneous distribution of fragments of macromolecules in solution. In accordance with the model, regions occupied by macromolecular coils are alternating by regions fulfilled by practically free solution. Ion exchange leads to enrichment of the latter regions by hydrogen ions.