



Е. В. Воробьева
Н. П. Крутько

Полимерные комплексы в водных и солевых средах



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт общей и неорганической химии

Е. В. Воробьева
Н. П. Крутько

Полимерные комплексы в водных и солевых средах



Минск
«Беларуская навука»
2010

Воробьева, Е. В. Полимерные комплексы в водных и солевых средах / Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько ; Нац. акад. наук Беларуси ; Ин-т общ. и неорган. химии. – Минск : Беларус. навука, 2010. – 175 с. – ISBN 978-985-08-1179-0.

Рассмотрены вопросы исследования коллоидно-химических свойств дисперсий глины в солевых средах и концентрированных дисперсий хлорида калия в присутствии полимеров различной химической природы и полимерных комплексов. Изучены особенности получения, свойств и применения новых полимерных материалов с гидроаккумулирующими свойствами на основе полимерных комплексов. Дана оценка флокулирующего действия композиций полимеров в процессах разделения фаз в солевых дисперсных системах. Полученные результаты положены в основу методов управления свойствами и стабильностью водных и солевых дисперсных систем, а также процессами фазового разделения, структурообразования и создания новых материалов.

Предназначена для научных сотрудников, инженерно-технических работников, преподавателей высших учебных заведений, аспирантов и студентов старших курсов, всех, кто интересуется проблемами химии высокомолекулярных соединений, а также занимается исследованием и регулированием свойств и устойчивости полимерсодержащих дисперсных систем.

Табл. 7. Ил. 34. Библиогр.: 298 назв.

Р е ц е н з е н т ы:

академик, доктор химических наук, профессор
Ф. Н. Капуцкий,
член-корреспондент, доктор химических наук, профессор
А. В. Бильдюкевич

ISBN 978-985-08-1179-0 © Воробьева Е. В., Крутько Н. П., 2010
© Оформление. РУП «Издательский дом
«Беларуская навука», 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкое применение водорастворимых полимеров в промышленности для регулирования устойчивости дисперсных систем различного типа определяет необходимость всесторонней комплексной оценки влияния полимеров на свойства исходных дисперсных систем. При этом большое значение имеет установление взаимосвязи между агрегативной устойчивостью, дисперсностью, электроповерхностными и реологическими характеристиками дисперсной фазы и свойствами полимеров, вводимых в систему. Представления о процессах, происходящих в полимерсодержащих дисперсных системах, значительно упрощают как выбор полимеров, так и корректировку регламентов технологических процессов.

Анализ исследований, выполненных в последние годы, показывает появление новых возможностей управления устойчивостью и свойствами дисперсных систем полимерами, прежде всего за счет использования полимерных комплексов (ПК). Исследование механизмов взаимодействия высокомолекулярных соединений различной природы между собой в водных растворах и на поверхности частиц дисперсной фазы занимает значительное место в коллоидной химии.

Интерполимерные реакции между химически комплексными макромолекулами являются вполне оформившейся самостоятельной областью физико-химии полимеров. С другой стороны, достаточно подробно исследованы общие и специфические закономерности в полимерсодержащих дисперсных системах. Вместе с тем изучение образования ПК

и их свойств на границе раздела фаз в дисперсных системах еще не приобрело систематического характера. Практически не изученными остаются вопросы взаимодействия полимеров между собой и с поверхностью частиц в солевых растворах и соледержащих дисперсных системах. Очевидно, что закономерности интерполимерных реакций и регулирование устойчивости полимерсодержащих дисперсий не могут быть общими, а соответствующие теоретические представления – адекватными для водных и солевых систем.

Большинство технологических процессов осуществляется в присутствии низкомолекулярных электролитов, а ряд современных технологий, например связанных с обогащением калийных руд, предполагает наличие концентрированной солевой среды (смесь хлоридов калия и натрия). В современных технологиях горно-рудного обогащения широко применяются полимеры, а использование полимерных комплексов практически не известно в связи с отсутствием информации о комплексообразовании полимеров в солевой среде и характере граничных явлений в присутствии солей – смачивания, адсорбции, адгезии и т. д. Эмпирический подход к выбору полимеров и их композиций не дает результатов, так как не учитывает сложность взаимного влияния различных факторов. Совершенствование технологических процессов флокуляции, обезвоживания, сгущения дисперсий и управление ими является весьма проблематичным без решения фундаментальных задач и научно обоснованного подхода к проблемам прикладного характера.

На основании анализа литературных данных, а также собственных многолетних исследований авторами предпринята попытка установления связи между химическим составом и свойствами полимеров различных классов, межцепным взаимодействием при формировании ПК и явлениями, протекающими на границе раздела фаз в полимерсодержащих дисперсных системах.

Первая глава содержит результаты исследования процессов комплексообразования в водных растворах в зависи-

мости от физико-химических свойств растворов и природы полимеров. В этой главе приведены основные группы ПК: полиэлектролитные комплексы; комплексы неионогенных полимеров, полимеров и поверхностно-активных веществ; координационные (полимер-металлические) комплексы; ПК «матричного» типа.

Во второй главе впервые обсуждаются вопросы комплексообразования полимеров в присутствии низкомолекулярных электролитов высокой концентрации (насыщенные солевые растворы), а также возможность взаимодействия полимеров в таких условиях между собой и с частицами дисперсной фазы в солевых дисперсиях.

В третьей главе представлены данные, характеризующие влияние низкомолекулярных электролитов на свойства и устойчивость сформированных полимерных комплексов.

Четвертая глава посвящена вопросам получения и исследования относительно нового класса полимерных соединений – полимерных гидрогелей, полученных оригинальным способом через формирование ПК. Приведены результаты влияния параметров и состава среды набухания на устойчивость данных соединений.

Каждая из глав содержит ссылки на литературу по практическому использованию полимерных комплексов, что свидетельствует о значимости данного класса полимерных материалов и их высокой эффективности.

Авторы выражают искреннюю признательность всем, кто принимал участие в исследованиях, обсуждении полученных научных результатов, в особенности академику В. С. Комарову, члену-корреспонденту Ф. Ф. Можейко, а также И. И. Басалыга, Л. М. Старковой, Т. Г. Домовской и другим сотрудникам Института общей и неорганической химии НАН Беларуси. Отдельная благодарность рецензентам – академику Ф. Н. Капуцкому и члену-корреспонденту А. В. Бильдюкевичу за ценные замечания и помощь в подготовке книги к изданию.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

1.1. Физико-химические свойства растворов полимеров

Поведение полимеров в растворах и их физико-химические свойства принципиально отличаются от низкомолекулярных соединений, что в первую очередь связано с большими размерами молекул полимеров. Размеры макромолекул соотнесимы с коллоидными частицами, что обуславливает сходство некоторых свойств растворов полимеров и коллоидных зольей. Однако в отличие от коллоидных зольей растворы полимеров удовлетворяют основным критериям истинных растворов, таким, как: самопроизвольность образования, термодинамическая устойчивость, постоянство концентрации во времени, однофазность, гомогенность и др. [1, 2].

Критерием термодинамической стабильности системы служит ее подчинение правилу фаз Гиббса. Поскольку полимеры растворяются самопроизвольно, их образование сопровождается уменьшением энергии Гиббса:

$$\Delta G_{\text{см}} = (G_{\text{р}} - \sum G_{\text{исх. комп}}) < 0, \quad (1.1)$$

где $\Delta G_{\text{см}}$ – изменение энергии Гиббса при растворении; $G_{\text{р}}$ – энергия Гиббса раствора; $\sum G_{\text{исх. комп}}$ – сумма энергий Гиббса исходных компонентов до растворения.

Энергия Гиббса связана с изменением энтальпии и энтропии процесса растворения следующим уравнением:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}}, \quad (1.2)$$

где $\Delta H_{\text{см}} = (H_{\text{р}} - \sum H_{\text{исх. комп}})$ и $\Delta S_{\text{см}} = (S_{\text{р}} - \sum S_{\text{исх. комп}})$ – изменение энтальпии и энтропии системы при растворении (энтальпия и энтропия смешения) соответственно.

Условие $\Delta G_{\text{см}} < 0$ предлагает наличие следующих вариантов.

1. В случае $\Delta H_{\text{см}} < 0$ и $\Delta S_{\text{см}} > 0$ энтропия возрастает. Энергия взаимодействия между разнородными компонентами (растворителем и полимером) больше, чем между однородными.

2. Случай $\Delta H_{\text{см}} < 0$ и $\Delta S_{\text{см}} < 0$ (при $|\Delta H_{\text{см}}| > |T\Delta S_{\text{см}}|$) реализуется, например при растворении полимера с ионогенными группами в полярном растворителе (энтропия уменьшается за счет иммобилизации растворителя в образующихся сольватных оболочках вокруг звеньев макромолекул). С ростом T система расслаивается.

3. В случае $\Delta H_{\text{см}} > 0$ и $\Delta S_{\text{см}} > 0$ (при $|\Delta H_{\text{см}}| < |T\Delta S_{\text{см}}|$) энтропия возрастает (при смешении полимера и неполярного растворителя). Понижение T приводит к расслаиванию системы.

4. В случае $\Delta H_{\text{см}} = 0$ и $\Delta S_{\text{см}} > 0$ энтропия возрастает. Энергия взаимодействия и средняя плотность упаковки молекул при растворении полимера не меняются по сравнению с исходными компонентами (например, растворение полимера в соответствующем ему мономере).

Поскольку размеры молекул полимера значительно превышают размеры молекул растворителя, равновесие в растворах полимеров устанавливается значительно медленнее, чем в растворах низкомолекулярных веществ. Скорость установления равновесия определяется скоростью взаимной диффузии и зависит от природы полимера и растворителя, молекулярной массы и концентрации полимера, а также степени дисперсности полимерных частиц.

Начальной стадией растворения любого полимера является его набухание – процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением объема и изменением конформации его макромолекул. Благодаря способности макромолекул изменять свою форму растворитель не только заполняет пустоты между отдельными звеньями, но и увеличивает эффективные радиусы полимерных клубков.

В работах [2–4] теоретически обсуждается процесс набухания полимера сетчатого строения, который в общем случае происходит до тех пор, пока осмотическая сила растворителя, проникающего в фазу полимера, не уравновесится упругой силой полимерной сетки. Поглощение растворителя набухающим полимером сопровождается увеличением энтропии растворителя за счет смешения его с полимером и уменьшением энтропии полимера из-за распрямления цепей.

Для изменения химического потенциала растворителя при набухании полимера сетчатого строения получено следующее выражение:

$$\Delta\mu = RT \left[\frac{\ln(1-\varphi) + \varphi + \chi\varphi^2 + \rho V}{M_c(\varphi^{1/2} - \frac{2\varphi}{f})} \right], \quad (1.3)$$

где φ – объемная доля полимера в набухшем образце; ρ – плотность полимера; V – мольный объем растворителя; f – функциональность сетки, обычно тетрафункциональность, $f = 4$, т. е. каждый отрезок цепи ограничен двумя узлами сетки; M_c – молекулярная масса отрезков между соседними узлами пространственной сетки.

Учитывая, что при условии равновесия $\Delta\mu = 0$, и зная параметр взаимодействия системы полимер–растворитель χ , можно определить M_c :

$$M_c = \frac{-\rho V(\varphi^{1/2} - \frac{2\varphi}{f})}{\ln(1-\varphi) + \varphi + \chi\varphi^2}. \quad (1.4)$$

Можно считать установленным [3–5], что основным фактором, способствующим набуханию полимерного клубка, являются силы отталкивания звеньев в пределах последнего. Фактором, препятствующим набуханию, являются силы энтропийной упругости, которые возникают из-за снижения набора возможных конформаций при набухании (растяже-

нии) макромолекулы. Равновесное набухание достигается при условии баланса сил отталкивания и сил упругости.

В разбавленном растворе полимера осмотическая сила, приводящая к диффузии растворителя внутрь полимерного клубка, существенно зависит от взаимодействия системы полимер–растворитель. В случае, если речь идет о воде как растворителе полимеров, важно иметь в виду специфические структурные свойства воды. В связи с тем, что вода является полярной жидкостью, молекулы которой имеют дипольный момент при взаимодействии с внешним электрическим полем, между ее молекулами могут образовываться водородные связи. Поэтому молекулярная структура воды в каждый момент времени представляет собой пространственную сетку водородных связей, которая вследствие теплового движения постоянно перестраивается.

Молекулы неполярных (гидрофобных) веществ (например, жиры, масла и т. д.), не имеющие дипольного момента, не взаимодействуют с молекулами воды; структура воды нарушается за счет разрыва сетки водородных связей: гидрофобное вещество как бы «вытесняет» водородные связи из объема, занимаемого его молекулами. Вследствие этого в областях, прилегающих к гидрофобной поверхности, плотность водородных связей на единицу объема возрастает. Иными словами, молекулы воды в некоторых областях «вынуждены» формировать более плотную структуру, основанную на водородных связях, обладающую определенной потенциальной и кинетической энергией. Таким образом, возникающая структура является достаточно гибкой, ей присущи некоторые колебания, своеобразные «толчки», способствующие ассоциации гидрофобных групп [5]. Сближение неполярных частиц в воде, в результате чего области с модифицированной низкоэнтропийной структурой перекрываются, приводит к уменьшению свободной энергии системы и к возникновению дополнительных сил притяжения; в этом случае принято говорить о «гидрофобном взаимодействии».

Гидрофобные взаимодействия в растворах веществ дифильного характера являются причиной образования компактных структур, обеспечивающих наименьший контакт неполярных групп с водой. В случае растворов мыл такими компактными структурами являются мицеллы, в случае полимерных макромолекул, содержащих неполярные группы, – гидрофобные области, составленные из неполярных сегментов.

Полимеры, звенья которых содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации (ионогенные группы), – полиэлектролиты (ПЭ) – сочетают некоторые свойства неионогенных полимеров и низкомолекулярных электролитов. Так, растворы ПЭ, как и растворы других полимеров, обладают аномально высокой вязкостью и, подобно растворам простых электролитов, хорошо проводят электрический ток. В то же время гидродинамические и электрохимические свойства растворов ПЭ принципиально отличаются как от растворов неионогенных полимеров, так и от низкомолекулярных электролитов.

Следует отметить, что специфические свойства ПЭ проявляются лишь в условиях, в которых макромолекулы несут локально нескомпенсированные заряды. Эти свойства определяются, главным образом, взаимодействием заряженных групп полиионов между собой и с окружающими их низкомолекулярными противоионами. Известный эффект «полиэлектролитного набухания», выражающийся в повышении вязкости водного раствора ПЭ с разбавлением, обусловлен увеличением объема и, соответственно, линейных размеров макромолекулярных клубков вследствие электростатического отталкивания одноименно заряженных ионогенных звеньев цепи. По мере разбавления все большее число низкомолекулярных противоионов, компенсирующих заряд звеньев цепи, уходит из объема заряженного макромолекулярного клубка, образуя вокруг него расширяющийся диффузный слой. Следовательно, эффективный заряд макромолекул возрастает, что приводит к дополнительному набуханию полиэлектролитных клубков.

Влияние содержания ионогенных групп, в частности карбоксильных, в макромолекулах монокарбоксицеллюлозы (МКЦ) на процесс набухания рассматривается в работах [6, 7] с учетом суммарного эффекта гидратации ионов, гидратации углеводородного скелета и осмотического проникновения растворителя. Гидратация ионов зависит в первую очередь от величины кажущейся константы диссоциации полиэлектролита (pK), характеризующей степень диссоциации ионогенных групп. Значения pK , определенные методом потенциометрического титрования с использованием уравнения Гендерсона–Гассельбаха [8], характеризуют количество осмотически активных частиц (ионов водорода) в фазе ПЭ, т. е. параметр гидратации ионов. Гидратация углеводородного скелета зависит от гидратации гидроксильных и недиссоциированных групп МКЦ. Учитывая тот факт, что карбоксильная группа, встраиваясь в тетраэдрическую структуру воды, гидратируется лучше, чем гидроксильная [9], увеличение общего числа групп $-COOH$ в макромолекулах полимера способствует набуханию. Осмотическое проникновение определяется величиной удельной поверхности, которая находится в прямой зависимости от структурных параметров полимера или полимерной мембраны [9, 10], а именно: от наличия и протяженности «кристаллических» областей, где молекулярные цепи связаны системой прочных водородных связей и малодоступны для проникновения химических реагентов, и «аморфных» участков со слабым взаимонасыщением полимерных цепей, в которых в основном и протекают процессы сорбции и набухания.

В соответствии с осмотическим механизмом, который лежит в основе эффекта «полиэлектrolитного набухания», при контакте полимера с водой первые порции воды гидратируют макромолекулы ПЭ с образованием водородных связей и последующим отщеплением протона, который не может покинуть фазу полимера вследствие электростатического притяжения в отрицательно заряженной матрице. В результате в фазе ПЭ образуется раствор противоионов, концентрация

которого значительно превышает концентрацию внешнего раствора. Система изменяется так, чтобы выровнять эти концентрации за счет проникновения растворителя в фазу полимера. Сильное взаимодействие противоионов с карбоксильными группами, имеющее место при низких значениях рН, ослабевает с ростом последнего, степень диссоциации увеличивается, следовательно, возрастает и концентрация осмотически активных ионов, что должно приводить к увеличению степени набухания [11–13].

Как отмечалось выше, диффузионное проникновение в объем набухающего при растворении полимера компонентов смешанного растворителя определяется структурными параметрами полимерной цепи. При переходе от МКЦ к аминокарбоксилцеллюлозе (АКЦ) набухание полимера в воде резко возрастает, а при добавлении к воде органического растворителя (метанола, этанола, изопропанола) – уменьшается. Для выяснения причин такого поведения АКЦ в различных растворителях авторы [14–16] рассматривают природу внутрисолевых связей, считая возможным отнесение этих связей к донорно-акцепторным, обладающим жесткостью связей ковалентного типа. При набухании АКЦ в воде имеет место частичная или полная ионизация внутрисолевых связей, вызванная переходом протона к аминогруппе, которая в совокупности со значительной аморфизацией структуры целлюлозы способствует проникновению растворителя, т. е. к увеличению набухания. При переходе к водно-органическим средам с понижением диэлектрической проницаемости раствора взаимодействие между карбоксильными и алкиламинными группами приводит к появлению прочных межмолекулярных связей и уплотнению структуры полимерной сетки. Одновременно подавляется диссоциация свободных ионных групп, что также вызывает резкое уменьшение степени набухания АКЦ в водно-органических средах.

В присутствии электролита концентрация компенсирующих противоионов в макромолекулярных клубках не изменяется при разбавлении, и полиэлектролит в растворе ведет

себя, как неионогенный полимер. В частности, приведенная вязкость растворов ряда полиакриламидных соединений, которая, как и характеристическая вязкость, пропорциональна эффективному объему, занимаемому полиионом в растворе, уменьшается при введении в систему электролита с ростом концентрации последнего [17, 18]. Как видно из рис. 1.1, при отсутствии низкомолекулярного электролита вязкость растворов анионного и катионного полиэлектролитов (сополимеров акриламида) с содержанием ионогенных групп 20 % ($АПЭ_{20}$ и $КПЭ_{20}$) выше по сравнению с полиакриламидом (ПАА) и аналогичными полиэлектролитами с более низким содержанием заряженных групп (10 %) – $АПЭ_{10}$ и $КПЭ_{10}$.

В интервале концентраций соли 0,01–0,1 % изменение вязкости существенно, тогда как при дальнейшем увеличении содержания низкомолекулярной соли значения вязкости растворов ПАА, катионных и анионных ПЭ близки.

В некоторых случаях ионизация ПЭ может сопровождаться кооперативным конформационным переходом молекулярных цепей, т. е. достаточно резким изменением формы

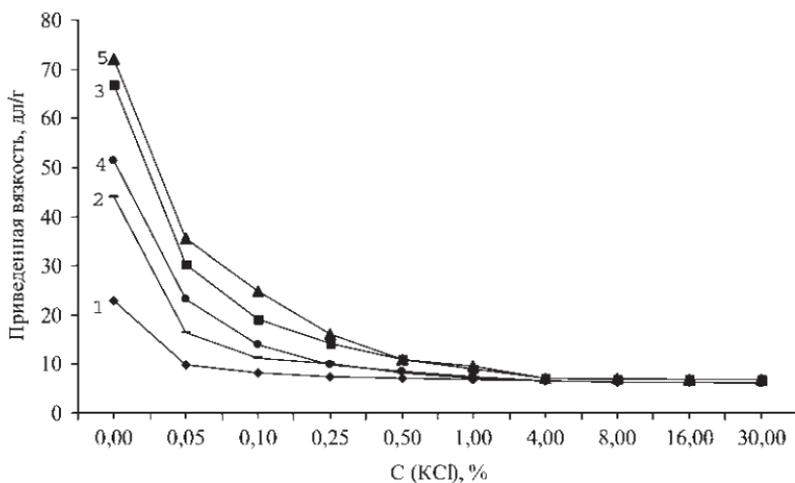


Рис. 1.1. Зависимость вязкости растворов полимеров от концентрации соли (хлорида калия): 1 – ПАА; 2 – $КПЭ_{10}$; 3 – $КПЭ_{20}$; 4 – $АПЭ_{10}$; 5 – $АПЭ_{20}$

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Формирование полимерных комплексов в водных растворах	6
1.1. Физико-химические свойства растворов полимеров	6
1.2. Комплексообразование неионогенных полимеров в водных растворах	18
1.3. Комплексы полимеров и поверхностно-активных веществ	24
1.4. Полиэлектролитные комплексы	31
1.5. Координационные (полимер-металлические) комплексы	35
1.6. Полимерные комплексы «матричного» типа	38
Глава 2. Комплексообразование полимеров в присутствии электролитов	45
2.1. Вода и водные растворы электролитов	46
2.2. Особенности формирования полиэлектролитных комплексов в растворах низкомолекулярных солей	49
2.3. Образование и свойства полимер-коллоидных комплексов в водной и солевой средах	53
2.4. Флокуляция глинисто-солевых дисперсий полиакриламидными соединениями и полимерными комплексами на их основе	66
Глава 3. Влияние электролитов на свойства полимерных комплексов	81
3.1. Ионизационное равновесие в растворах полиэлектролитных комплексов в присутствии электролитов	81
3.2. Влияние электролитов на гидрофобные взаимодействия компонентов в полимерных комплексах	84
3.3. Свойства комплексов, образованных в результате матричных полиреакций, в растворах электролитов	88

3.4. Использование полимерных комплексов в процессах структурообразования солевых дисперсных систем	94
Глава 4. Синтез, свойства и применение гидроаккумулирующих полимерных комплексов (полимерных гидрогелей)	106
4.1. Получение полимерных гидрогелей	106
4.2. Общие принципы набухания полимерных гидрогелей ..	109
4.3. Полимерные комплексы с гидроаккумулирующими свойствами	110
4.4. Влияние состава среды набухания на устойчивость гидроаккумулирующих полимерных комплексов	114
4.5. Особенности поведения полимерного гидрогеля на основе полиакриловой кислоты в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы	125
4.6. Стабильность полимерных гидрогелей при изменении параметров набухания	134
4.7. Применение гидроаккумулирующих полимерных комплексов	137
Заключение	140
Литература	144
Список сокращений	173

Научное издание

Воробьева Елена Викторовна
Крутько Николай Павлович

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
В ВОДНЫХ И СОЛЕВЫХ СРЕДАХ**

Редактор *Н. Т. Гавриленко*
Художественный редактор *И. Т. Мохнач*
Технический редактор *М. В. Савицкая*
Компьютерная верстка *С. Н. Костюк*

Подписано в печать 28.07.2010. Формат 84×108¹/₃₂.
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 9,24. Уч.-изд. л. 8,0. Тираж 150 экз.
Заказ 360.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом
«Беларуская навука». ЛИ № 02330/0494405 от 27.03.2009.
Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.