

ДИНАМИКА ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ СОПОЛИМЕРОМ ДИМЕТИЛДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

И. М. Борисов, С. Т. Рашидова, Р. С. Лукша

ИВАН МИХАЙЛОВИЧ БОРИСОВ – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы». Область научных интересов: Кинетика, окисление, органические сульфиды, межфазный катализ, суперабсорбенты, фазовые равновесия. Тел.: +7 (347) 273-02-90. E-mail: borisovim@yandex.ru.

РИМА СЕРГЕЕВНА ЛУКША – ассистент кафедры химии ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы». Область научных интересов: полимеры, гидрогели, сополимеризация, кинетика процессов абсорбции и десорбции. E-mail: luksha90@mail.ru.

САЖИДА ТАГАЕВНА РАШИДОВА – кандидат химических наук, доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы». Область научных интересов: Полимеры, металлопорфирины, физико-химические свойства. E-mail: tagaevna@bk.ru.

450008, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Октябрьской революции, 3-а.

В работе представлены результаты исследований набухания циклоцепного сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриловой кислотой в воде. Впервые показано возрастание максимально возможной влагоемкости сополимера при увеличении относительного объема используемой воды. Полученные результаты объяснены на основе двухстадийной равновесной схемы водопоглощения: вода + гидрогель \rightleftharpoons гидратированные ассоциаты линейных макромолекул \rightleftharpoons нерастворимые микрочастицы с абсорбированной водой.

Ключевые слова: Сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриловой кислотой, синтез, кинетика набухания, гидрогель, абсорбция воды.

DYNAMICS OF WATER ABSORPTION BY A COPOLYMER OF DIMETHYLDIALLYLAMMONIUM CHLORIDE AND ACRYLIC ACID

I. M. Borisov, S. T. Rashidova, R. S. Luksha

Ul. Oktyabrskoj revoljucii, d. 3-a, Ufa, 450008, Bashkortostan Republic, Russian Federation, Bashkir State Pedagogical University n. a. M. Akmulla

The paper presents the results of studies of the swelling of the cyclic chain copolymer of N, N-dimethyl-N, N-diallylammonium chloride with acrylic acid in water. For the first time, an increase in the maximum possible moisture capacity of the copolymer is shown with an increase in the relative volume of water used. The results are explained on the basis of a two-stage equilibrium water absorption scheme: water + hydrogel \rightleftharpoons hydrated associates of linear macromolecules \rightleftharpoons insoluble microparticles with absorbed water.

Key words: N, N-dimethyl-N, N-diallylammonium chloride copolymer with acrylic acid, synthesis, swelling kinetics, hydrogel, water absorption.

Динамика водопоглощения напрямую связана со структурными изменениями в гидрогелях и, в первую очередь, зависит от условий достижения термодинамического и механического равновесия [1–4]. Ранее в работе [5, 6] представлены особенности поглощения воды гидрогелем на основе сополимера диметилдиаллиламмоний хлорида (ДМДААХ) и акриламида (АА), не характерные для традиционно используемых гидрогелей. В настоящей работе продолжено изучение кинетических закономерностей поглощения воды гидрогелем на основе сополимера диметилдиаллиламмоний хлорида и акриловой кислоты (АК).

Экспериментальная часть

Синтез гидрогеля сополимера ДМДААХ и АК проводили по методике, описанной в [6], используя в качестве второго сополимера акриловую кислоту. Инициирование осуществляли персульфатом аммония (ПСА). При расчете скорости инициирования учитывали тот факт, что распад ПСА лимитируется гомолизом пероксидной связи в персульфат-ионе с константой скорости $\lg k_2 = (12 \pm 3) - (105 \pm 21) \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} / 2,3RT$ (коэффициент корреляции 0,98) и поэтому константа скорости распада инициатора зависит от активности $S_2O_8^{2-}$ [7]. Вследствие этого, экспериментально определяемая константа скорости распада ПСА зависит от его начальной концентрации и температуры (табл. 1).

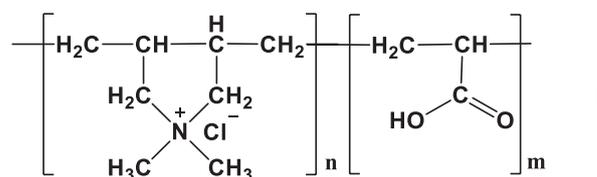
Кинетику сорбции воды гидрогелем сополимера ДМДААХ и АК изучали гравиметрическим методом путем периодического взвешивания массы набухшего гидрогеля. Влагоемкость гидрогеля определяли по формуле:

$$\text{Влагоемкость} = (m_t - m_0) / m_0$$

где m_0 и m_t – массы гидрогелей исходного и набухшего в момент времени t . УФ-спектры растворов снимали на спектрофотометре UV-1800 фирмы «Shimadzu».

Результаты и их обсуждение

Для получения высокоэффективного водонерастворимого гидрогеля, как и в случае сополимера ДМДААХ и АА [5], проводили радикальную сополимеризацию предварительно полученного олигомера ДМДААХ с АК и добавками мономерного ДМДААХ в присутствии инициатора – персульфата аммония. Основываясь на общепринятых представлениях о механизме радикальной сополимеризации и исходя из строения сомономеров с учетом применяемой методики синтеза, можно прогнозировать образование линейных макромолекул I.



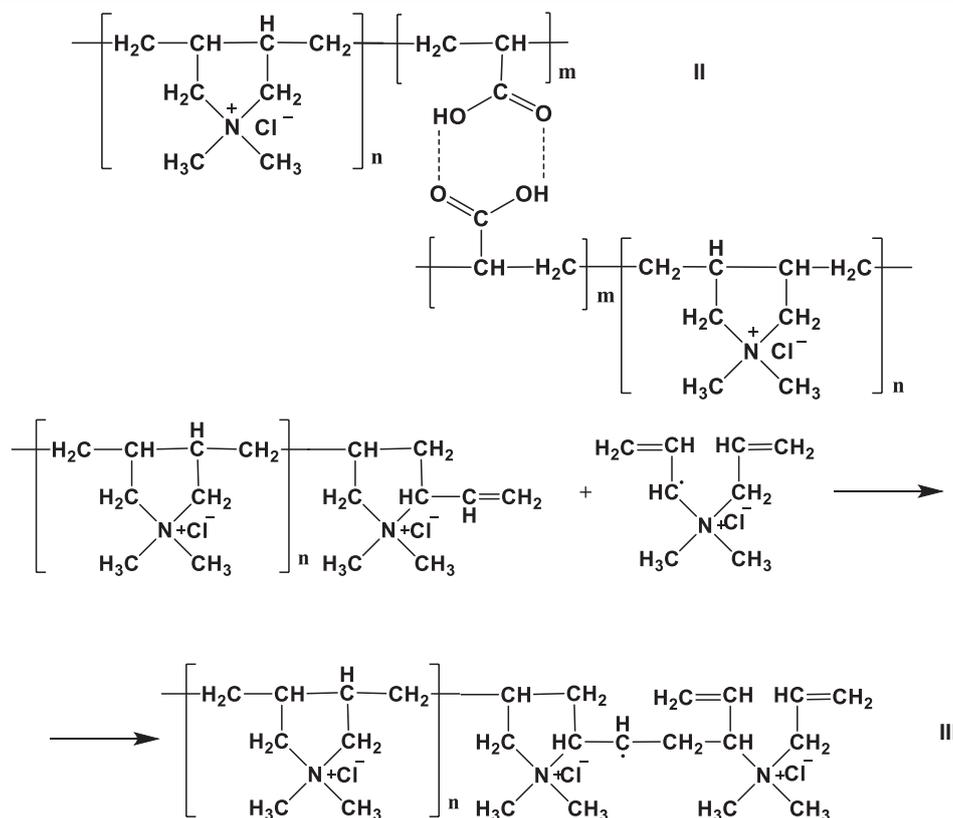
По литературным данным [8, 9], линейные макромолекулы ДМДААХ, как правило, водорастворимы. Образующиеся при сополимеризации ДМДААХ с АК линейные макромолекулы могут образовать малорастворимые в воде ассоциаты II.

Как и в случае гидрогеля на основе ДМДААХ и АА, нерастворимая в воде фракция сополимера ДМДААХ и АК представлена, по нашему мнению, также и объемно-структурированными частицами. В реакции мономерной молекулы ДМДААХ с радикалами инициатора образуется углеродцентрированный радикал, при присоединении которо-

Таблица 1

Зависимость экспериментально определяемой константы скорости распада ПСА от температуры и начальной концентрации инициатора

[ПСА] ₀ , моль/л	Уравнение Аррениуса	Коэффициент корреляции
0,008	$\lg k_{\text{экс}} = (14,4 \pm 4,9) - (124 \pm 34) \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} / 2,3RT$	0,996
0,024	$\lg k_{\text{экс}} = (15,1 \pm 2,1) - (130 \pm 15) \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} / 2,3RT$	0,999
0,048	$\lg k_{\text{экс}} = (14,2 \pm 7,1) - (124 \pm 47) \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} / 2,3RT$	0,992
0,065	$\lg k_{\text{экс}} = (16,5 \pm 6,0) - (139 \pm 42) \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} / 2,3RT$	0,995
0,080	$\lg k_{\text{экс}} = (17,7 \pm 8,9) - (149 \pm 61) \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} / 2,3RT$	0,991
0,130	$\lg k_{\text{экс}} = (15,6 \pm 6,6) - (134 \pm 46) \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} / 2,3RT$	0,994
0,380	$\lg k_{\text{экс}} = (14,3 \pm 4,2) - (124 \pm 29) \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} / 2,3RT$	0,997



го по двойной связи олигомера ДМДААХ возникает новый интермедиат III.

Этот интермедиат содержит три реакционных центра в виде свободной валентности на атоме углерода и двух двойных связей, вследствие чего возможно образование объемно-структурированного сополимера при их рекомбинации или в ходе присоединения к растущей цепи АК.

Сополимер ДМДААХ+АК отличается от сополимера ДМДААХ+АА [5, 6]. Так, в УФ-спектре воды, контактирующей с сополимером ДМДААХ и АК, обнаруживается максимум поглощения при 890–1000 нм, характерный для мономерных или олигомерных молекул ДМДААХ (рис. 1). Особо следует отметить, что в УФ-спектрах отсутствуют максимумы поглощения в областях 200–250 нм и 400–600 нм, характерные для АК.

С увеличением времени контакта гидрогеля с водой интенсивности полос поглощения уменьшаются и после 2 суток вообще исчезают (рис. 1). Эти данные свидетельствуют о том, что из гидрогеля вымываются вместе с водой только не вступившие в реакцию водорастворимые олигомеры или мономерные молекулы ДМДААХ. Одновременно этот факт указывает на обратимый характер диффузии воды в гидрогель: вода не только диффундирует в гидрогель, но и выходит во «внешнюю» водную фазу.

Динамика водопоглощения гидрогелем и интегральная максимально возможная влагоемкость

V_{\max} напрямую зависят от надмолекулярной структуры сополимера. Поэтому изучение кинетических закономерностей поглощения воды сополимером ДМДААХ и АК позволяет получить определенные сведения о его надмолекулярной структуре. В процессе поглощения воды сополимером ДМДААХ и АК (рис. 2) проявляются те же закономерности, что и в случае гидрогеля ДМДААХ+АА [6].

Поглощение воды гидрогелем происходит с убывающей во времени скоростью (рис. 2). Поток массы воды $I = dm/dt$, определенный как масса поглощенной воды за определенный промежуток времени, на начальных стадиях водопоглощения линейно зависит от относительного объема используемой воды $V_{\text{отн}} = V_{\text{воды}}/m_{\text{геля}}$ (л/г) и описывается соотношением

$$I = (15,5 \pm 0,7) + (8,9 \pm 1,8) \cdot V_{\text{отн}} \quad (1)$$

Однако одна и та же масса сополимера ДМДААХ и АК ($m_{\text{геля}} = 0,2$ г), как и в случае сополимера ДМДААХ и АА [6], способна поглощать разное количество воды в зависимости от объема используемой воды, что не объясняют модели авторов [2, 10], разработанные для традиционно используемых гидрогелей.

В момент достижения максимально возможной влагоемкости гидрогеля (табл. 2) значительная часть используемой («внешней») воды остается неизрасходованной (55 ÷ 85 %). Иными словами,

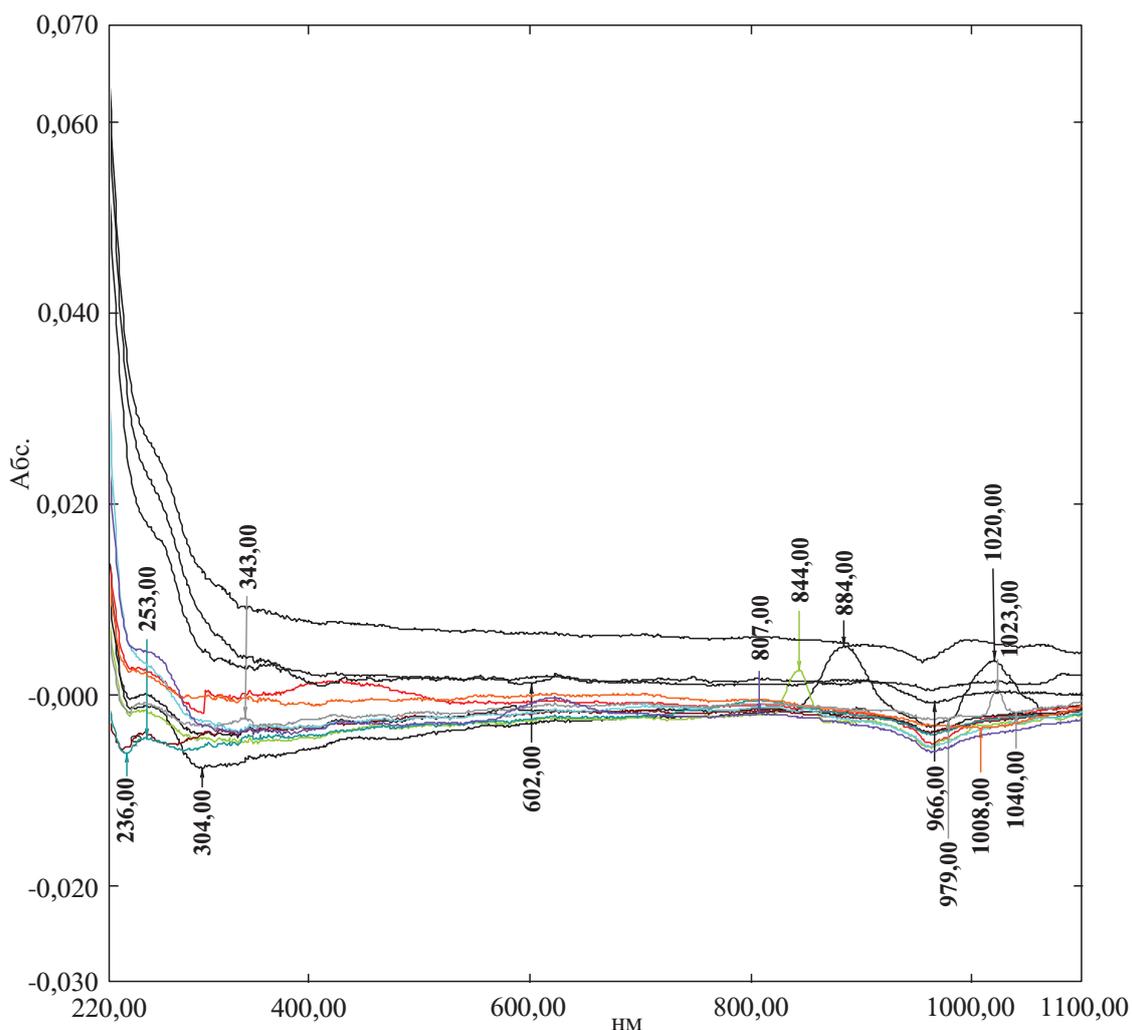


Рис. 1. УФ-спектры воды, находившейся в контакте с гидрогелем

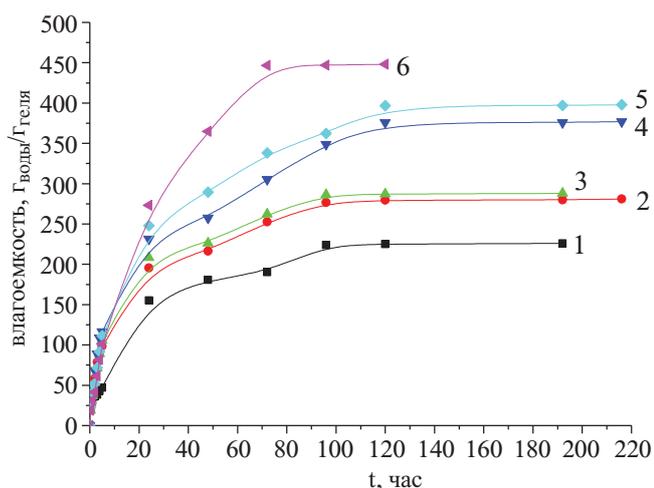
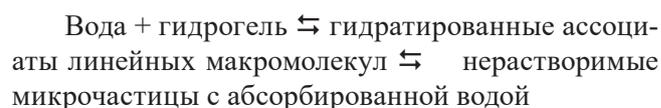


Рис. 2. Кинетика водопоглощения сополимера ДМДААХ и АК при варьировании объемной доли воды

$T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{гидрогеля}} = 0,2\text{ г}$.
 Объем воды: 1 – 100 мл, 2 – 200 мл, 3 – 300 мл,
 4 – 400 мл, 5 – 500 мл, 6 – 600 мл

после достижения максимального водопоглощения остается очень много «внешней» используемой воды, но она перестает поглощаться. Такая закономерность поглощения воды возможна в том случае, если используемая «внешняя» вода и вода «внутренняя» в гидрогеле связаны равновесием, как и в случае сополимера ДМДААХ и АА [6]. По совокупности полученных данных необычные закономерности поглощения воды сополимером ДМДААХ и АК можно объяснить на основе следующей схемы:



Наличие двух равновесных стадий в этой схеме позволяет представить водопоглощение как динамичный процесс. Поэтому при увеличении относительного объема «внешней» воды (табл. 2) оба равновесия смещаются вправо, что приводит

Зависимость максимальной влагоемкости и эффективной константы водопоглощения от объема используемой воды. $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{геля}} = 0,2\text{ г}$.

$V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл	100	200	300	400	500	600
V_{max} , (г воды / г геля)	224	279	286	375	396	446
$k_{\text{эф}}$, $\cdot 10^6$, с^{-1}	$8,3 \pm 2,4$	$7,3 \pm 0,9$	$7,5 \pm 0,9$	$7,5 \pm 2,0$	$6,6 \pm 1,1$	$7,3 \pm 0,9$

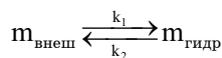
к увеличению массы «внутренней» абсорбированной воды.

К сожалению, на кривых водопоглощения (рис. 2) слабо проявляется двухстадийный характер абсорбции воды гидрогелем ДМДААХ + АК. Вследствие этого не удается разделить каждую стадию предлагаемой схемы водопоглощения в виде

$$m \rightleftharpoons m_1 \rightleftharpoons m_2$$

где m_1 и m_2 – массы поглощенной воды на первой и второй стадиях.

Поэтому для нахождения уравнения кривой водопоглощения была использована упрощенная схема:



Такой подход правомерен, когда доминирует первая стадия и на второй равновесной стадии абсорбируется относительно небольшая масса воды, а общую массу поглощенной воды можно рассматривать как сумму $m(\text{гидр}) = m_1 + m_2$.

Экспериментально определяемый поток диффузии воды в гидрогель $I = dm/dt$ будет зависеть от двух потоков: поглощенной гидрогелем воды и вышедшей из гидрогеля

$$\begin{aligned} I &= \frac{dm_{\text{гидр}}}{dt} = k_1 (m_{0(\text{внеш})} - m_{t(\text{гидр})}) - k_2 m_{t(\text{гидр})} = \\ &= k_1 (m_{0(\text{внеш})} - k_1 m_{t(\text{гидр})}) - k_2 m_{t(\text{гидр})} = \\ &= (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 m_{0(\text{внеш})}}{k_1 + k_2} - m_{t(\text{гидр})} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

где $m_{0(\text{внеш})}$ – исходная масса используемой «внешней» воды; $m_{t(\text{гидр})}$ – масса поглощенной воды; k_1 и k_2 – эффективные параметры, характеризующие абсорбцию и десорбцию воды.

В условиях равновесного состояния в конце опыта поглощается максимально возможная масса воды $m_{\infty(\text{гидр})}$ (рис. 2) и при этом

$$\frac{dm_{\text{гидр}}}{dt} = 0; (k_1 + k_2) \neq 0; \frac{k_1 m_{0(\text{внеш})}}{k_1 + k_2} - m_{\infty(\text{гидр})} = 0.$$

Из последнего соотношения следует

$$\frac{k_1 m_{0(\text{внеш})}}{k_1 + k_2} = m_{\infty(\text{гидр})}$$

и поэтому уравнение (2) можно представить в виде

$$\frac{dm_{\text{гидр}}}{dt} = (k_1 + k_2)(m_{\infty(\text{гидр})} - m_{t(\text{гидр})}) \quad (3)$$

Обозначим сумму $(k_1 + k_2)$ как $k_{\text{эф}}$ – эффективную константу водопоглощения. Разделяя переменные в уравнении (3) и интегрируя в пределах от начальной массы $m_{t(\text{гидр})} = 0$ при $t=0$ до массы $m_{t(\text{гидр})} = m_{\infty(\text{гидр})}$ в момент достижения равновесия в конце опыта получим формулу

$$\ln \frac{m_{\infty(\text{гидр})}}{m_{\infty(\text{гидр})} - m_{t(\text{гидр})}} = k_{\text{эф}} t \quad (4)$$

Масса поглощенной воды значительно превышает массу исходного «сухого» гидрогеля (табл. 2) и поэтому в пределах ошибки эксперимента можно принять, что при гравиметрическом анализе фактически определяются $m_{t(\text{гидр})}$ и $m_{\infty(\text{гидр})}$.

Теоретически полученное уравнение (4) действительно описывает кривые водопоглощения сополимером ДМДААХ и АК (рис. 2), т.е. они трансформируются в прямые линии в координатах данного уравнения с коэффициентами корреляции $0,98 \div 0,99$. По тангенсу угла наклона этих трансформаций определили значения эффективных констант водопоглощения (табл. 2). Как видно из табл. 2, эффективные константы водопоглощения в пределах ошибки эксперимента остаются постоянными при варьировании объема используемой «внешней» воды. Так как $k_{\text{эф}} = k_1 + k_2$, скорее всего, и константы k_1 и k_2 сохраняются неизменными. В этом случае поток диффузии воды в гидрогель, согласно уравнению (2), будет зависеть, прежде всего, от массы «внешней» воды и равносвязанной с ней массы абсорбированной воды. Поэтому с ростом $m_{0(\text{внеш})}$ линейно возрастает поток диффузии, о чем свидетельствует уравнение (1).

В конце опыта (рис. 2) достигается максимальная влагоемкость, при этом экспериментально определяемый поток диффузии воды в гидрогель становится равным нулю. Из уравнения (2) следует, что в этих условиях потоки абсорбируемой и десорбируемой воды равны, т.е. $k_1 \cdot m_{o(внеш)} = k_{эф} \cdot m_{\infty(гидр)}$. Вследствие этого, увеличение массы (или объема) используемой «внешней» воды приведет к возрастанию максимальной влагоемкости гидрогеля, о чем свидетельствуют данные табл. 2.

Литература

1. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2130–2136.
2. Денисюк Е.Я., Волкова Е.Р. Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1160–1168.
3. Денисюк Е.Я., Волкова Е.Р. Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 896–904.
4. Денисюк Е.Я. Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 7. С. 1255–1268.
5. Борисов И.М., Рашидова С.Т., Лукаша Р.С. Изв. высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 6. С. 62–65.
6. Борисов И.М., Лукаша Р.С., Рашидова С.Т., Агеева Т.А., Койфман О.И. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2019. Т. LXIII. № 1. С. 46–54.
7. Борисов И.М., Лукаша Р.С., Рашидова С.Т. Изв. АН. Сер. химическая. 2015. № 10. С. 2512–2514.
8. Воробьева А.И., Кутушева Э.Р., Леплянин Г.В., Гайсина Х.А., Прочухан Ю.А. Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 5. С. 868–871.
9. Калязина О.В., Мурзабекова Т.Г., Лелюх Т.Ф., Грицкова И.А. Известия Академии наук, сер. хим. 2007. № 3. С. 515–518.
10. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12, С. 2130–2136.