

УДК 541.64:536.7

## **СОРБЦИЯ ВОДЫ РЕДКОСШИТЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ, МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ И ИХ СОПОЛИМЕРОВ**

**Л.В. Адамова<sup>1</sup>, Н.А. Боровкова<sup>1</sup>, А.П. Сафронов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

<sup>2</sup>Институт электрофизики, Уральское отделение РАН, г. Екатеринбург

Изучена сорбция воды гидрогелями ПАК, ПМАК и сополимерами АК-МАК составов 80:20 и 20:80. Оценена доступность полярных групп полимеров для молекул воды. Рассчитаны разности химических потенциалов растворителя  $\Delta\mu_1$ , полимеров  $\Delta\mu_2$ , энергии Гиббса смешения с водой  $\Delta g^m$ , параметры взаимодействия полимер – растворитель Флори-Хаггинса  $\chi_1$ . Показано, что сорбционная способность ПАК и ПМАК по-разному меняется с относительным давлением пара: в области малых значений P/Ps она выше у ПМАК, что обусловлено большей доступностью полярных групп полимера для молекул воды. В области высоких P/Ps сорбционная способность выше у ПАК вследствие большего термодинамического сродства к воде. Эти же факторы определяют сорбционную способность и термодинамическое сродство к воде сополимеров АК-МАК.

**Ключевые слова:** акриловая кислота, метакриловая кислота, гидрогели, водопоглощение, сорбция, термодинамика.

Гидрофильные гели сшитых полимеров – одна из наиболее активно развивающихся областей в современной науке и технологии. Это материалы, способные поглощать и удерживать огромные количества растворителя и обратимо изменять свой объем под влиянием внешних факторов. Области применения гелей постоянно расширяются, особенно интенсивно растет их использование в медицине, в фармакологии и косметологии, при решении экологических проблем. Главную роль в объемных эффектах гелей играют их термодинамические свойства, которые практически не изучены [1].

Цель данной работы состоит в исследовании термодинамики взаимодействия с водой редкосшитых гидрогелей полиакриловой кислоты (ПАК), полиметакриловой кислоты (ПМАК) и сополимеров на основе этих кислот, влияния состава сополимера на сорбционную способность по отношению к воде и термодинамических параметров взаимодействия гидрогелей с водой.

Объектами исследования являлись гели, синтезированные методом радикальной полимеризации, с различной концентрацией мономера

и с инициатором – персульфатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Были получены сополимеры состава АК/МАК: 100/0, 80/20, 60/40, 20/80, 0/100. Сшивающий агент – метиленадиакриламид  $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2)_2$ , плотность сшивки 1/100. Полимеризацию проводили в цилиндрических полиэтиленовых формах, в течение часа при температуре 80 °С. Полученные гели промывали в течение двух недель, смена воды проводилась каждый день. После промывания образцы сушили при температуре 70 °С.

Для изучения сорбции воды гидрогелями применяли весовой и объемный варианты сорбционного метода при 298 К. При использовании весового варианта метода статической интервальной сорбции остаточное давление воздуха составляло  $10^{-3}$  Па, чувствительность кварцевых спиралей – 0.5 мм/мг. Сорбцию паров воды объемным методом изучали с помощью автоматического сорбтометра ASAP 2020.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью оценки влияния концентрации мономера на сорбционную способность гидрогелей ПМАК была изучена сорбция паров воды полимерами, полученными при концентрации мономера 1.6 М и 2.7 М. Результаты представлены на рис. 1 в виде изотерм сорбции в координатах:  $x/m$  – количество грамм воды, поглощенное 1г полимера,  $P/P_s$  – относительное давление паров воды.

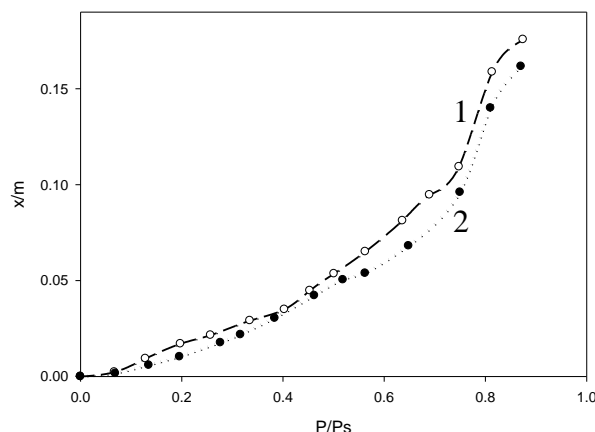
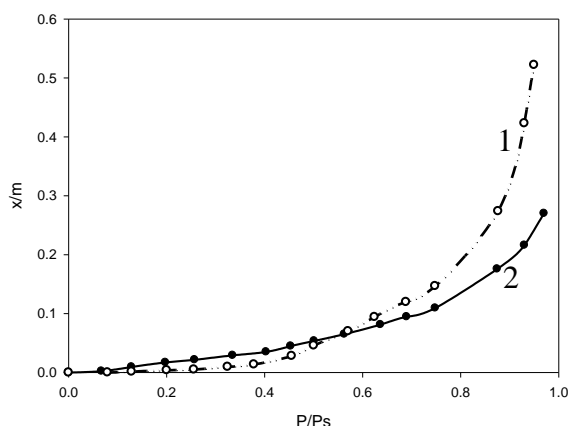


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды ПМАК, синтезированной при концентрации мономера 1 – 1.6М и 2 – 2.7 М

Из рис. 1 следует, что увеличение концентрации мономера, взятого при синтезе, приводит к незначительному уменьшению сорбционной способности по отношению к воде. По-видимому, это связано с увеличением молекулярной массы полимера, которое может явиться следствием роста концентрации мономера [2]. Известно, что с ростом молеку-

лярной массы ухудшается сродство полимеров к растворителям и, следовательно, сорбционная способность гелей по отношению к воде.



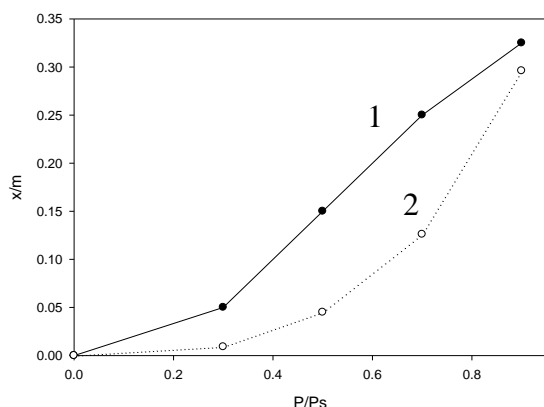
Р и с . 2. Изотермы сорбции паров воды: 1 – ПАК, 2 – ПМАК

Для оценки доступности полярных групп были рассчитаны изотермы сорбции воды полимерами по методике групповых вкладов Ван Кревелена. Метод основан на суммировании количеств воды, приходящихся на каждую функциональную группу молекулы полимера при различных относительных влажностях в предположении полной доступности полярных групп [3].

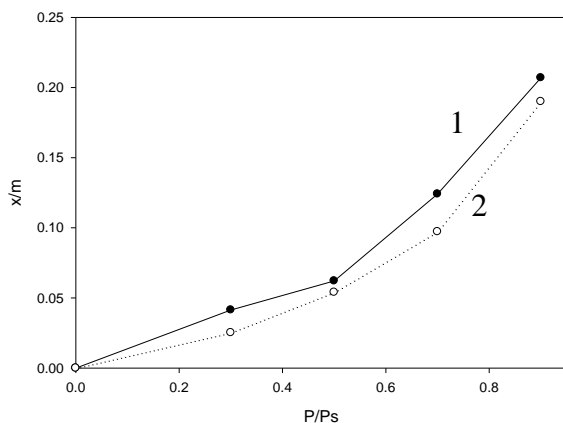
Расчетные изотермы сорбции вместе с экспериментальными приведены на рис. 3 и 4. Видно, что разница между рассчитанной и экспериментальной изотермами сорбции существенно больше для ПАК, чем для ПМАК, т.е. полярные группы ПАК менее доступны для молекул воды, чем ПМАК. Это подтверждают значения факторов недоступности  $A$ , представляющих собой отношение фактического количества поглощенной воды к этой же величине, рассчитанной в предположении полной доступности полярных групп.

$$A = (x/m)_{\text{эксп.}}(P/P_s) / (x/m)_{\text{теор.}}(P/P_s) \quad (1)$$

Чем меньше величина  $A$ , тем менее доступны полярные группы макромолекул для сорбата. Как следует из таблицы, при всех значениях относительных давлений величины  $A$  существенно меньше в случае ПАК, чем ПМАК.



Р и с . 3. Изотермы сорбции воды ПАК: 1 – теоретически рассчитанная, 2 – полученная экспериментально



Р и с . 4. Изотермы сорбции воды ПМАК: 1 – теоретически рассчитанная, 2 – полученная экспериментально

Факторы недоступности (A) для ПАК и ПМАК

P/Ps	A(ПАК)	A(ПМАК)
0.3	0.1800	0.6087
0.5	0.3000	0.8696
0.7	0.4257	0.7832
0.9	0.9108	0.9183

Данные по сорбции паров воды для сополимеров, различающихся содержанием АК и МАК, представлены на рис. 5. Из рисунка следует, что изотермы имеют небольшой S-образный участок в области малых относительных давлений пара, характерный для стеклообразных рыхлоупакованных полимеров [4], и пересекаются в области  $p/p_s \sim 0.8$ . Для сополимеров соблюдаются такие же закономерности, что и для гидрогелей ПАК и ПМАК. В области малых относительных давлений

сорбционная способность выше для сополимеров с большим содержанием ПМАК, что обусловлено более рыхлой упаковкой макромолекул, а в области больших относительных давлений – для сополимеров с большим содержанием ПАК как следствие улучшения термодинамического сродства.

На основании экспериментально полученных изотерм сорбции при  $T=298$  К рассчитывали разности удельных химических потенциалов растворителя:

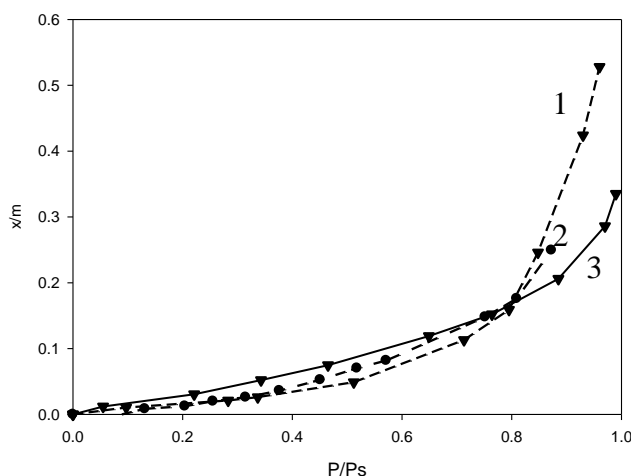
$$\Delta\mu_1 = (RT/M_1) * \ln(P/P_s) \quad (2)$$

Изменение химического потенциала полимерного компонента рассчитывалось по уравнению Гиббса – Дюгема:

$$\Delta\mu_2 = \int (\omega_1/\omega_2) d(\Delta\mu_1). \quad (3)$$

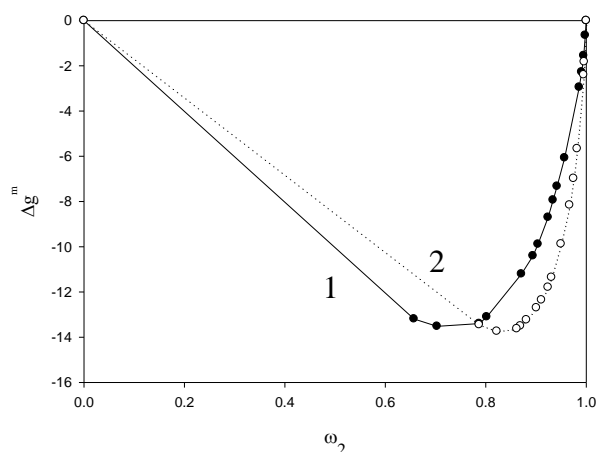
Зная  $\Delta\mu_1$  и  $\Delta\mu_2$ , рассчитывали среднюю удельную энергию Гиббса смешения полимеров с водой:

$$\Delta g^m = \omega_1\Delta\mu_1 + \omega_2\Delta\mu_2. \quad (4)$$



Р и с . 5. Изотермы сорбции паров воды сополимерами АК-МАК составов: 1 – 80/20; 2 – 40/60; 3 – 20/80

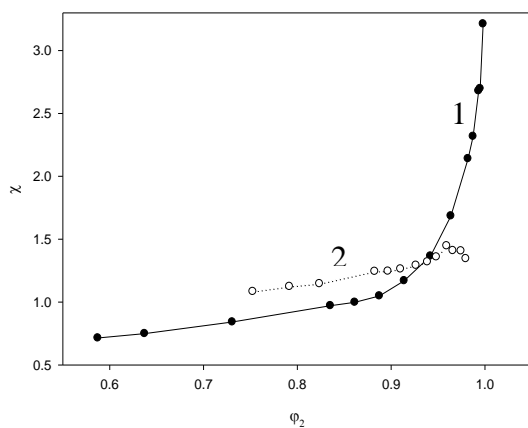
На рис. 6 представлена концентрационная зависимость энергий Гиббса смешения гелей ПАК и ПМАК с водой, которые имеют отрицательные значения. Кривые  $\Delta g^m = f(\omega_2)$  выпуклы книзу в изученной области составов, т.е.  $\partial^2 g/\partial\omega_2^2 > 0$ , что говорит о термодинамической устойчивости систем. Расположение кривых соответствует расположению изотерм: чем больше сорбционная способность полимера по отношению к воде, тем более отрицательна энергия Гиббса смешения их с водой во всей области составов.



Р и с . 6. Концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения для 1 – ПАК, 2 – ПМАК

Используя данные по сорбции паров воды, рассчитывали параметры взаимодействия полимер – вода Флори – Хаггинса  $\chi_1$ . Рассматривали параметр  $\chi_1$  как остаточный химический потенциал растворителя и находили его зависимость от объемной доли полимера  $\phi_2$ . С этой целью использовали уравнение 5:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln\left(\frac{p}{p_s}\right) = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_1\phi_2^2 \quad (5)$$



Р и с . 7. Зависимость параметра Флори–Хаггинса от объемной доли полимера для 1 – ПАК, 2 – ПМАК

Как видно на рис. 7, для ПАК параметр  $\chi_1$  резко уменьшается с концентрацией раствора при больших содержаниях полимера и практически перестает изменяться при разбавлении, что обычно наблюдается для плотноупакованных стеклообразных полимеров. Для ПМАК  $\chi_1$  экстремально зависит от состава раствора, что наблюдается для рыхлоупакованных полимеров [5]. Для характеристики термодинамического сред-

ства полимера к воде следует использовать значения  $\chi$ , не зависящие от концентрации, находящиеся в области разбавленных растворов.

Благодарим за частичную финансовую поддержку проектов фундаментальных исследований УРО РАН.

#### Список литературы

1. Филлипова О.Е. // Высокомолек. соед. 2000. Т.42А, №12. С. 2328.
2. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения, СПб.: Лань, 2013. 512 с.
3. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
4. Тагер А.А., Цилипоткина М.В. // Успехи химии. 1978. Т. 47А, № 1. С.152.
5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.

### WATER SORPTION OF HYDROGELS ON THE BASIC OF ACRYLIC AND METHACRYLIC ACIDS AND THEIR COPOLYMERS

L.V. Adamova<sup>1</sup>, N.A. Borovkova<sup>1</sup>, A.P. Safronov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ural Federal University,

<sup>2</sup>Institute of Electrophysics of UrB RAS\*\*.

The water sorption of the hydrogels of polyacrylic, polymethacrylic acid and copolymers of ААс-МАс of compositions 80:20 and 20:80 was determined. The accessibility of polar groups of polymers to the water molecules was examined. The chemical potentials of water  $\Delta\mu_1$ , polymer component  $\Delta\mu_2$ , the average Gibbs energy of swelling of the polymers in water  $\Delta g^m$  and Flory-Huggins parameter of interaction of polymers with water  $\chi_1$  have been determined.

It is shown that the sorption capacity of PMAc is higher at the low relative pressure due to high accessibility of polar groups of polymers to the water. Gels on PAc are sorbs greater amount of water at high relative pressure because of prevalent role of the thermodynamic affinity

These same factors determine the sorption capacity and thermodynamic affinity to water of the copolymers of ААс-МАс.

*Keywords: acrylic acid, methacrylic acid, hydrogels, water sorption, thermodynamics.*

*Об авторах:*

АДАМОВА Лидия Владимировна –доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений ИЕН УрФУ, г. Екатеринбург, e-mail: [lidia.adamova@urfu.ru](mailto:lidia.adamova@urfu.ru)

БОРОВКОВА Надежда Александровна - магистрант кафедры высокомолекулярных соединений ИЕН УрФУ, г. Екатеринбург, e-mail: [lidia.adamova@urfu.ru](mailto:lidia.adamova@urfu.ru)

САФРОНОВ Александр Петрович – профессор, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник института электрофизики УРО РАН, , г. Екатеринбург, e-mail: [Alexander.Safronov@usu.ru](mailto:Alexander.Safronov@usu.ru)