

УДК 541 (49+64)

**Комплексы на основе поливинилового спирта и
сополимера натриевых солей стиролсульфоновой и
малеиновой кислот**

©2023 г. Е.А. Литманович, О.А. Пышкина*, Д.Е. Оченков,

С.А. Панцерная, Р.В. Гроссман, В.Е. Савченкова,

М.В. Жилкин, В.Г. Сергеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

**e-mail: pyshkina@genebee.msu.ru*

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

Впервые методами статического и динамического светорассеяния и капиллярной вискозиметрии исследовано взаимодействие поливинилового спирта и сополимера натриевых солей стиролсульфоновой и малеиновой кислот в водных растворах. Показано, что между ними образуются комплексы на водородных связях, при этом в разбавленных растворах происходит компактизация клубков поливинилового спирта, а в полуразбавленных растворах наблюдается дополнительное структурирование раствора. Оценены активационные параметры (энтальпия и энтропия) вязкого течения, подтверждающие образование комплексов. Изучены концентрационные режимы растворов поливинилового спирта, сополимера и комплексов. Показано, что в растворах комплексов исчезает полуразбавленный режим без зацеплений.

ВВЕДЕНИЕ

Увеличивающийся темп роста промышленности приводит к необходимости все более жестких условий эксплуатации изделий на основе полимеров. Для использования повышенных температур, агрессивных сред, высоких механических нагрузок становится необходимым применение материалов с новым комплексом эксплуатационных свойств. Однако разработка и синтез новых полимеров является долгосрочным и дорогостоящим процессом. Один из эффективных способов решения данной задачи – применение смесей уже существующих полимеров, которые сочетают в себе сбалансированный комплекс свойств, присущих индивидуальным компонентам.

Совмещение различных видов полимеров можно осуществлять как технологически в массе (на оборудовании), так и с использованием растворов полимеров. В настоящее время выпускается большой объем изделий, получаемых переработкой полимерных материалов через раствор – растворные адгезионные композиции, нетканые волокнистые материалы, покрытия, лаки, краски и т.д. Как правило, основная проблема при создании смесевых композиций заключается в несовместимости большинства полимеров. В связи с этим исследование влияния растворителя, химической

природы полимеров и их соотношения на совместимость полимеров в растворе – важная научно-техническая задача в технологии производства полимерных материалов и изделий.

Поливиниловый спирт представляет собой широко используемый неионогенный полимер со сложным поведением в водных растворах [1–5], в то время как сополимеры стиролсульфоновой и малеиновой кислот являются полиэлектролитами с высокой плотностью заряда, содержащими в своей цепи одновременно сильные сульфоновые и слабые малеиновые кислотные группы. Такое строение сополимеров делает их перспективными объектами для создания композиций из водных растворов, поскольку известно, что наличие ионогенных групп в цепи приводит к значительному улучшению совместимости с другими полимерами [6, 7]. К настоящему времени работы, посвященные исследованию смесей указанных полимеров в водных растворах, отсутствуют. Однако в последнее время в литературе появился ряд работ по получению мембран и волокон с высокой протонной проводимостью из поливинилового спирта и сополимеров стиролсульфоновой и малеиновой кислот [8–12]. В связи с этим в настоящей работе изучено взаимодействие между поливиниловым спиртом и сополимером стиролсульфоновой и малеиновой кислот в водных растворах в широком концентрационном интервале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поливиниловый спирт (ПВС, степень полимеризации 1291, приблизительно 1300) и натриевую соль сополимера стиролсульфокислоты и малеиновой кислоты (3 : 1) (ПССМ-Na, степень полимеризации 97, приблизительно 100), производства “Sigma-Aldrich” применяли без предварительной очистки. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, деионизированную системой ионообменных колонок “MilliQ” (“Millipore”, США), для приготовления солевых растворов – хлорид натрия (“Химреактив”, Россия).

Для измерений методом светорассеяния исходные растворы ПВС и ПССМ-Na приготавливали растворением навесок полимеров в 0.1 М NaCl при перемешивании в течение 1 суток. Раствор ПВС прогревали 2.5 ч при 65 °С. Смеси готовили, добавляя рассчитанное количество 1%-ного раствора ПССМ-Na к 1%-ному раствору ПВС. Массовую долю ПССМ-Na в смесях рассчитывали по формуле

$$\omega_{\text{ПССМ-Na}} = \frac{m_{\text{ПССМ-Na}}}{m_{\text{ПССМ-Na}} + m_{\text{ПВС}}}, \quad (1)$$

где $m_{\text{ПССМ-Na}}$ – масса ПССМ-Na в смеси, $m_{\text{ПВС}}$ – масса ПВС в смеси. Рабочие растворы получали из исходных методом последовательных разбавлений. Перед измерениями растворы очищали от пыли

фильтрацией через мембранные фильтры (материал мембраны – гидрофилизированный тефлон, средний диаметр пор 0.22 мкм).

Для измерений методом вискозиметрии исходные растворы ПВС и ПССМ-На готовили растворением навесок полимеров в воде при перемешивании в течение 1 суток. Раствор ПВС прогревали при 65 °С в течение 2.5 ч. Смеси готовили, добавляя рассчитанное количество 5%-ного (или 10%-ного) раствора ПССМ-На к 5%-ному (или 10%-ному) раствору ПВС. Массовую долю ПССМ-На в смесях рассчитывали как указано выше.

Относительную вязкость растворов $\eta_{\text{отн}}$ определяли в капиллярном вискозиметре Уббелоде с подвешенным мениском, время истечения растворителя $t_0 = 47$ с (25 °С). Перед измерением образцы термостатировали в течение 15 мин, температуру в ячейке поддерживали с точностью ± 0.2 °С. Динамическую вязкость рассчитывали, как

$$\eta = \frac{t \cdot \eta_0}{t_0} \quad (2),$$

где t – время истечения раствора, η_0 – вязкость растворителя (воды) при данной температуре. Удельную вязкость $\eta_{\text{уд.}}$ находили по формуле

$$\eta_{\text{уд.}} = \eta_{\text{отн.}} - 1, \quad (3)$$

Концентрацию раствора измеряли в г/дл.

Статическое и динамическое светорассеяния измеряли с помощью фотометра “Photocor Complex” производства Общества с ограниченной ответственностью “Фотокор” (Россия), с He–Ne-лазером мощностью 10 мВт в качестве источника света с длиной волны $\lambda = 633$ нм. Поскольку индикатрисы рассеяния для всех образцов оказались симметричными, ММ определяли под углом 90° к направлению падающего света. Температуру в измерительной ячейке поддерживали 25.0 ± 0.2 °С. Обработку результатов статического светорассеяния проводили по уравнению Дебая

$$\frac{K \cdot C}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2 \cdot A_2 \cdot C \quad (4)$$

где $K = \frac{4\pi^2 n^2 (\partial n / \partial c)^2}{\lambda_0^4 N_A}$ – оптическая постоянная раствора, моль см² г⁻²;

c – концентрация раствора, г/см³; R_θ – отношение Рэлея, см⁻¹; A_2 – второй вириальный коэффициент, моль см³ г⁻².

Инкременты показателя преломления растворов $\partial n / \partial c$ находили с использованием дифференциального лазерного рефрактометра “Optilab T-Rex” (“Wyatt”, США) при длине волны 633 нм и температуре 25 °С.

Корреляционные функции флуктуации интенсивности рассеянного света при измерении динамического светорассеяния регистрировали с помощью 288-канального коррелятора “Photocor-FC” с псевдо кросс-корреляционной системой счета фотонов. Полученные данные обрабатывали с использованием программы DynaLS, результатом являлись распределения рассеивающих частиц по гидродинамическим радиусам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Смеси ПВС и ПССМ-Na в разбавленных растворах исследовали методами динамического и статического светорассеяния. Для подавления полиэлектролитного эффекта работу проводили в присутствии низкомолекулярной соли (0.1 М NaCl). По данным динамического светорассеяния, средний гидродинамический радиус клубков равен 10 нм для ПВС и 3 нм для ПССМ-Na. Для всех смесей (величина массовой доли сополимера ω составляет 0.261, 0.346, 0.515 и 0.68) значения R_h равны 7 ± 1 нм. На рис. 1 представлено распределение амплитуды рассеяния ПВС и ПССМ-Na и в качестве примера приведено распределение по размерам для смеси с массовой долей сополимера $\omega = 0.261$.

Рис.1

Следует отметить, что интенсивность рассеяния растворов ПССМ-На очень низкая по сравнению с растворами ПВС и смесей, поэтому корреляционная функция накапливается только при самой большой концентрации (3%). Во всех исследованных растворах смесей концентрация ПССМ-На существенно ниже, следовательно, присутствие несвязанного сополимера в растворе смеси не может проявиться на распределениях по размерам. Меньшие величины R_h для смесей ПВС и ПССМ-На по сравнению с ПВС можно объяснить увеличением степени свертывания клубков ПВС в присутствии сополимера. Этот эффект может быть вызван как образованием компактных частиц комплекса, так и ухудшением качества растворителя для ПВС при добавлении сополимера. Таким образом, по результатам динамического светорассеяния нельзя сделать однозначного вывода о наличии или отсутствии взаимодействий между полимерными компонентами. Дополнительная информация была получена методом статического светорассеяния. Результаты приведены в табл. 1.

Табл.1

Значения второго вириального коэффициента закономерно увеличиваются с повышением содержания сополимера в смеси. Следовательно, уменьшение гидродинамических радиусов частиц в растворах смесей по сравнению с размером клубков ПВС нельзя

объяснить ухудшением качества растворителя, и причиной, очевидно, является взаимодействие макромолекул ПВС с цепями сополимера, приводящее к образованию компактизованных частиц интерполимерного комплекса.

Для подтверждения вывода об образовании комплекса ПВС и ПССМ-Na в разбавленных растворах полученные экспериментально средневесовые молекулярные массы смесей следует сравнить с аддитивными значениями.

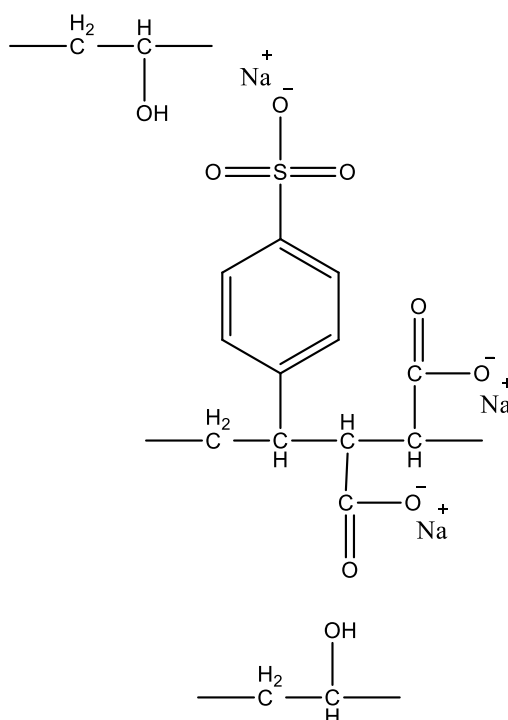
Рис.2

На рис. 2 представлена зависимость средневесовой молекулярной массы от состава смеси и для сравнения приведена аддитивная зависимость при отсутствии взаимодействий. Как видно, экспериментальные значения среднемассовой молекулярной массы для всех исследованных смесей превосходят аддитивные величины, рассчитанные для смесей невзаимодействующих компонентов:

$$\overline{M}_w(ad\delta) = \omega_{\text{ПВС}} \cdot \overline{M}_w(\text{ПВС}) + \omega_{\text{ПССМ-Na}} \cdot \overline{M}_w(\text{ПССМ-Na}), \quad (5)$$

где $\omega_{\text{ПВС}}$ и $\omega_{\text{ПССМ-Na}}$ – массовая доля ПВС и ПССМ-Na в смесях, $\overline{M}_w(\text{ПВС})$ и $\overline{M}_w(\text{ПССМ-Na})$ – среднемассовые молекулярные массы ПВС и ПССМ-Na. Это свидетельствует об образовании интерполимерного комплекса в разбавленных растворах. Можно предположить, что взаимодействие между ПВС и сополимером осуществляется за счет водородных связей между атомом водорода

гидроксильной группы в составе ПВС и атомом кислорода сульфогруппы и/или карбоксильной группы в составе ПССМ-Na. Ниже представлено схематическое изображение образования комплекса на водородных связях между ПВС и ПССМ-Na.



Комплексы на водородных связях между атомом водорода гидроксильной группы в составе ПВС и атомом кислорода карбоксильной группы в составе цитрата натрия описаны в работе [13].

Несмотря на то, что среднемассовые молекулярные массы смесей значительно превышают аддитивные величины, они для всех составов смесей меньше, чем молекулярная масса ПВС. Это означает, что степень связывания компонентов невелика, что объясняется

маленькой длиной цепей сополимера, содержащих порядка 100 звеньев. Тем не менее, даже такие слабые взаимодействия способны обеспечить совместимость смесей полимеров как в растворе, так и в массе.

Из литературных данных известно, что если в полимерной смеси есть несовместимость, то она, как правило, начинает проявляться при переходе раствора в полуразбавленный режим [14, 15]. Кроме того, концентрационный режим определяет строение и свойства растворов поликомплексов [16–18]. В разбавленных растворах такие комплексы обычно образуют индивидуальные частицы, а в полуразбавленных – межмолекулярные агрегаты, формирующие сетку зацеплений. Определение границ концентрационных режимов в растворах исходных полимеров и их смесей проводили методом капиллярной вискозиметрии. Растворы полимеров и их смесей готовили в воде в отсутствие низкомолекулярного электролита. ПВС – неионогенный полимер, а ПССМ-Na в этих условиях – отрицательно заряженный полиэлектролит. На рис. 3 представлены зависимости логарифма удельной вязкости от логарифма концентрации ПВС, ПССМ-Na и их смеси с массовой долей сополимера $\omega = 0.3$. Зависимости в этих координатах были проанализированы в соответствии со скейлинговой

моделью для незаряженных полимеров [19] (ПВС) и полиэлектролитов [20] (ПССМ-Na).

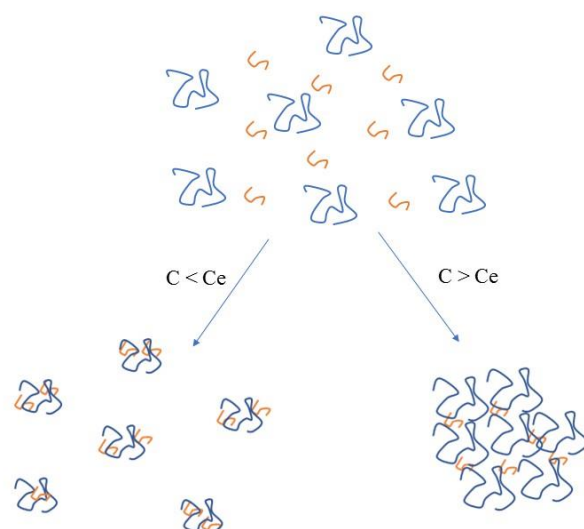
Как видно, концентрационная зависимость удельной вязкости в логарифмических координатах для ПВС (рис. 3, кривая 1) состоит из трех линейных участков. Начальный участок ($c \leq 3\%$) имеет угловой наклон 1,2, т.е. в данном диапазоне концентраций $\eta_{уд.} \propto c^{1,2}$, что, согласно скейлинговой модели, соответствует разбавленному раствору неионогенного полимера. Концентрация, при которой происходит изменение наклона зависимости, отвечает концентрации кроссовера C^* . Угловой наклон второго линейного участка ($3 \leq c \leq 5\%$) равен 2,3. Скейлинговое соотношение $\eta_{уд.} \propto c^2$ соответствует полуразбавленному режиму раствора без зацеплений для незаряженного полимера. Смена углового наклона после этого участка кривой отвечает концентрации образования зацеплений C_e . В интервале концентраций $c \geq 5\%$ $\eta_{уд.} \propto c^{3,5}$, что соответствует полуразбавленному зацепленному режиму.

На рис. 3 (кривая 2) приведена зависимость логарифма удельной вязкости ПССМ-Na от логарифма концентрации. Данная зависимость аппроксимируется прямой с наклоном 0,8, что соответствует полуразбавленному раствору полиэлектролита без зацеплений (теоретический наклон 0,5, экспериментально полученные для

различных полиэлектролитов значения лежат в интервале 0.5–0.9) [21–23]. Таким образом, сополимер не образует сетку зацеплений во всем исследованном диапазоне. Причиной является невысокая степень полимеризации, недостаточная для формирования сетки. Следует отметить, что для бессолевых растворов полиэлектролитов значения концентрации кроссовера C^* , как правило, очень малы [20]. В нашем случае, очевидно, C^* меньше нижнего предела исследованных концентраций.

Концентрационная зависимость удельной вязкости смеси ПВС и ПССМ-Na состава $\omega = 0,3$ в логарифмических координатах (Ошибка! Источник ссылки не найден. кривая 3) состоит из двух линейных участков. Начальный участок ($c \leq 4\%$) имеет угловой наклон 1.2, т.е. в данном диапазоне концентраций $\eta_{уд.} \propto c^{1.2}$, что, согласно скейлинговой модели, отвечает разбавленному раствору неионогенного полимера. Угловой наклон второго линейного участка ($c \geq 4\%$) равен 3.0, что соответствует полуразбавленному режиму с зацеплениями. Другими словами, для смеси с массовой долей сополимера $\omega = 0.3$ наблюдается исчезновение полуразбавленного режима без зацеплений, что можно объяснить следующим образом. Как видно из данных, полученных методом динамического светорассеяния, взаимодействие между ПВС и ПССМ-Na в режиме

разбавленных растворов сопровождается компактизацией макромолекул ПВС, т.е. увеличением концентрации звеньев внутри клубка ($c_{\text{кл}}$). Кроссовер между разбавленным и полуразбавленным режимами происходит при заполнении полимерными клубками всего объема раствора, т.е. при условии $C^* \approx c_{\text{кл}}$. Следовательно, комплексообразование приводит к повышению C^* . Возможность межцепного взаимодействия соседних клубков ПВС в присутствии ПССМ-Na обуславливает понижение C_e . Короткие цепочки сополимера, который сам по себе не способен образовывать сетку, связывают между собой соседние клубки ПВС, тем самым структурируя раствор. Повышение C^* при одновременном понижении C_e вызывает сужение области полуразбавленных растворов без зацеплений, вплоть до полного ее исчезновения. Схему структурирования раствора смеси ПВС–ПССМ-Na при переходе от разбавленного раствора к полуразбавленному можно представить следующим образом:



Аналогичное исчезновение полуразбавленного режима без зацеплений наблюдали ранее для интерполиэлектrolитных комплексов полиметакриловой кислоты с блок-сополимером стирола и N-этил-4-винилпиридиний бромида [24], полиакриловой кислоты с полистиролсульфонатом натрия [25], полимер-коллоидных комплексов полидиметилдиаллиламмоний хлорида с додецилсульфатом натрия [26] и полиакриловой кислоты с тетрадецилтриметиламмоний бромидом [27]. Комплексы, описанные в работах [24, 26 и 27], стабилизированы солевыми связями, а комплексы, описанные в работе [25], – ион-дипольными взаимодействиями. Кроме того, подобный эффект был обнаружен в растворах комплексов полистиролсульфоната натрия с

полиэтиленоксидом, образующихся за счет межцепных водородных связей [28].

Для качественной оценки совместимости двух полимеров в общем растворителе можно воспользоваться правилом логарифмической аддитивности [29]: в случае несовместимости наблюдается микрофазовое расслоение, при этом вязкость смеси снижается ниже величины, рассчитанной согласно значениям вязкости исходных компонентов (аддитивная вязкость). В случае совместимости конформация макромолекул не изменяется, и вязкость смеси равна аддитивной вязкости. Если происходит взаимодействие между полимерами, то образуются ассоциаты макромолекул обоих видов, и наблюдается повышение вязкости.

Зависимость динамической вязкости растворов ПССМ-Na–ПВС при концентрации 5% от состава смесей (массовой доли сополимера ПССМ-Na ω) была измерена при различных температурах в интервале 25–60 °С. Результаты приведены на рис.4.

Рис.4

Для оценки совместимости полимеров сопоставили экспериментальные значения вязкости, полученные при разных температурах и составах, с аддитивной величиной, которую рассчитывали по формуле

$$\eta_{\text{ад.}} = \omega \cdot \lg(\eta_{\text{ПССМ-Na}}) + (1 - \omega) \cdot \lg(\eta_{\text{ПВС}}), \quad (6)$$

в которой ω – массовая доля ПССМ-Na в смеси, $(1-\omega)$ – массовая доля ПВС в смеси, $\eta_{\text{ПССМ-Na}}$ – вязкость 5%-ного раствора ПССМ-Na, $\eta_{\text{ПВС}}$ – вязкость 5%-ного раствора ПВС. На рис. 4 аддитивные зависимости показаны линиями, а экспериментально измеренные величины – точками. Как видно, величины, полученные из аддитивного соотношения, совпадают с экспериментальными. Следовательно, несовместимости в системе не наблюдается. Отсутствие возрастания вязкости растворов комплексов ПВС–ПССМ-Na по сравнению с величинами, полученными из аддитивного соотношения, можно объяснить невысокой степенью связывания компонентов и компактизацией цепей ПВС при комплексообразовании.

Полученные нами температурные зависимости вязкости исследуемых систем были проанализированы с использованием активационной теории Аррениуса–Френкеля–Эйринга [29] для определения активационных параметров вязкого течения. Уравнение использовали в логарифмической форме:

$$\ln(\eta) = \ln(A) - \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

Энтальпию активации вязкого течения можно найти по тангенсу угла наклона графика $\ln(\eta) = f(1/T)$, а по пересечению с осью ординат можно определить энтропию вязкого течения в предположении, что предэкспоненциальный член уравнения A соответствует энергии

Рис.5

тепловых колебаний атомов и для всех жидкостей приблизительно равен 10^{-4} Па с (рис. 5). На **Ошибка! Источник ссылки не найден.** 5 видно, что данные хорошо линеаризуются в указанных координатах.

Рис.6

На рис. 6 представлена зависимость энтальпии и энтропии активации вязкого течения от состава полимерного раствора. Из полученной зависимости энтальпии активации вязкого течения смесей при концентрации 5%, представленной на **Ошибка! Источник ссылки не найден.** , следует, что для смесей всех составов, как и для чистых полимерных компонентов, энтальпия активации вязкого течения $\Delta H^\ddagger > 0$. Видно также, что сначала с повышением содержания ПССМ-Na энтальпия вязкого течения возрастает, а затем при дальнейшем увеличении содержания сополимера в смеси уменьшается. Это подтверждает образование комплекса между макромолекулами ПВС и ПССМ-Na, причем наиболее прочная структура наблюдается при составе 0.1–0.2.

Знак и величина ΔS_B отражает механизм процесса течения [30]. Если превалирует процесс разрушения структуры раствора, то при каждом акте течения система становится менее упорядоченной, поэтому значение энтропии активации положительно. Если преобладает процесс разворачивания и ориентации макромолекул, то система становится при течении более упорядоченной, и энтропия

активации отрицательна. Для всех исследованных систем значения $\Delta S^\ddagger$ положительны (рис.6б), и максимальная величина $\Delta S^\ddagger$ соответствует составам $\omega(\text{ПССМ-Na}) = 0.1\text{--}0.2$ мас.%. Положительные значения $\Delta S^\ddagger$ характерны для структурированных систем. Из данных, представленных на **Ошибка! Источник ссылки не найден.** следует, что смеси всех изученных составов значительно более структурированы, чем растворы исходных полимеров. При этом состав смесей, при котором наблюдается максимальное структурирование, соответствует составу, отвечающему наиболее сильному взаимодействию компонентов (рис.6а).

Как видно на рис. 6, при повышении концентрации от 5 до 10 мас.% энтальпия и энтропия вязкого течения как исходных компонентов ПВС и ПССМ-Na, так и их комплексов повышается. Возрастание активационных параметров вязкого течения с увеличением концентрации характерно для полуразбавленных растворов полимеров в хороших растворителях [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование смесей ПВС и ПССМ-Na в водных растворах показало, что между полимерными компонентами происходит формирование комплексов как в разбавленных, так и в

полуразбавленных растворах. Наиболее вероятный механизм взаимодействия – образование межцепных водородных связей между атомом водорода гидроксильной группы ПВС и атомом кислорода сульфогруппы и/или карбоксильной группы в составе ПССМ-Na. В разбавленных растворах комплексообразование сопровождается компактизацией клубков ПВС. Взаимодействие полимерных компонентов приводит к изменению границ концентрационных режимов растворов ПВС: в присутствии сополимера концентрация кроссовера C^* возрастает, а концентрация образования сетки зацеплений C_c уменьшается. В результате в растворах комплексов исчезает полуразбавленный режим без зацеплений. В полуразбавленном режиме образование комплекса с сополимером приводит к дополнительному структурированию раствора за счет связывания соседних макромолекул ПВС цепочками сополимера. Зависимость активационных параметров вязкого течения от состава смеси свидетельствует о том, что максимальное структурирование раствора достигается при составе 0.1–0.2. Зависимость вязкости от соотношения компонентов соответствует совместимой смеси полимеров в общем растворителе, что обосновывает перспективность использования смесей ПВС–ПССМ-Na для создания пленкообразующих композиций на их основе.

Работа выполнена в рамках проекта “Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений” (Госзадание номер АААА-А21-121011990022-4).

Таблица 1. Результаты статического светорассеяния и рефрактометрии

ω	M_w	A_2 , моль см ³ /г ²	$\partial n/\partial c$, см ³ /г
0 (ПВС)	56800 ± 300	$(5.2 \times 10^{-4}) \pm (1 \times 10^{-5})$	$0.1704 \pm (7 \times 10^{-4})$
0.261	53800 ± 900	$(5.7 \times 10^{-4} \pm (3 \times 10^{-5})$	$0.1670 \pm (2 \times 10^{-4})$
0.346	53000 ± 1000	$(9.5 \times 10^{-4}) \pm (1.5 \times 10^{-4})$	$0.1666 \pm (6 \times 10^{-4})$
0.515	48000 ± 100	$(1.2 \times 10^{-3}) \pm (2 \times 10^{-4})$	$0.1647 \pm (2 \times 10^{-4})$
0.680	$43000 \pm 4\,000$	$(1.4 \times 10^{-3}) \pm (2 \times 10^{-4})$	$0.1620 \pm (5 \times 10^{-4})$
1 (ПССМ-Na)	18900 ± 300	$(1.93 \times 10^{-3}) \pm (3 \times 10^{-5})$	$0.1581 \pm (2 \times 10^{-4})$

Подписи к рисункам

Рис. 1. Распределение амплитуды рассеяния ПВС (1), ПССМ-Na (2) и их смеси (3) состава $\omega = 0,261$ по гидродинамическим радиусам $R_h = 10$ (1), 3 (2) и 7 нм (3) соответственно. Концентрация полимеров 0.06% для ПВС и смеси, 3% для ПССМ-Na. Угол рассеяния 90° , $T = 25^\circ\text{C}$. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Рис. 2. Зависимость средневесовой молекулярной массы смесей ПВС–ПССМ-Na (1) от массовой доли ПССМ-Na; для сравнения приведена аддитивная зависимость при отсутствии взаимодействий (2).

Рис. 3. Зависимость логарифма удельной вязкости ПВС (1), ПССМ-Na (2) и их смеси с массовой долей сополимера $\omega = 0.3$ (3) от логарифма концентрации. Стрелками показаны границы концентрационных режимов растворов.

Рис. 4. Зависимость экспериментальных и аддитивных величин логарифма удельной вязкости от массовой доли ПССМ-Na ω при 25 (1), 35 (2), 45 (3) и 60°C (4). Линии соответствуют аддитивным

зависимостям, точки — экспериментальным данным. Суммарная концентрация полимеров 5 мас. %.

Рис. 5. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры для составов (ПССМ-Na) = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.6 (5), 0.8 (6) и 1 мас.% (7)). Суммарная концентрация полимеров 5 мас. %.

Рис. 6. Зависимость энтальпии (а) и энтропии (б) активации вязкого течения от состава полимерного раствора $\omega(\text{ПССМ-Na})$. Суммарная концентрация полимеров 10 (1) и 5 мас. % (2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А., Аникеева А.А., Адамова Л.В., Андреева В.М., Кузьмина Т.В., Цилипоткина М.В. // Высокомолек. соедин. А. 1971. Т. 13. № 3. С. 659.
2. Hara C., Matsuo M. // Polymer. 1995. V. 36. № 3. P. 603.
3. Klenin V.J., Fedusenko I.V., Klokhtina Yu.I. // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 12. P. 1231.
4. Лазарева Т.Г., Ваишук Е.В. // Высокомолек. соедин. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1438.
5. Pae B.J., Moon T.J., Lee C.H., Ko M.B., Park M., Lim S., Kim J., Choe C.R. // Korea Polym. J. 1997. V. 5. № 2. P. 126.
6. Василевская В.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соедин. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 930.
7. Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соедин. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
8. Kang M.-S., Choi Y.-J., Moon S.-H. // J. Membr. Sci. 2002. V. 207. P. 157.
9. Kim D.S., Guiver M.D., Nam S.Y., Yun T.I., Seo M.Y., Kim S.J., Hwang H.S., Rhim J.W. // J. Membr. Sci. 2006. V. 281. P. 156.

10. Kang M.-S., Kim J.H., Won J., Moon S.-H., Kang Y.S. // J. Membr. Sci. 2005. V. 247. P. 127.
11. Lin C.W., Huang Y.F., Kannan A.M. J. // Power Sources. 2007. V. 171. P. 340.
12. Nitanan T., Akkaramongkolporn P., Rojanarata T., Ngawhirunpat T., Opanasopit P. // Polym. Bull. 2013. V. 70. P. 1431.
13. Yazdani M.R., Etula J., Zimmerman J.B., Seppälä A. // Green Chem. 2020. V. 22. P. 5444.
14. Belnikevich N.G., Mrkvickova L., Quadrat O. // Polymer. 1983. V. 24. № 6. P. 713.
15. Николаева О.В., Будтова Т.В., Калюжная Л.М., Бельникевич Н.Г., Власова Е.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соедин. 1999. Т. 41. № 7. С.1176..
16. Nikolaeva O., Budtova T., Bobrova N., Bronnikov S. // J. Macromol. Sci. B. 2001. V. 40. № 3–4. P. 539.
17. Liu R.C.W., Morishima Y., Winnik F.M. // Polymer. 2002. V. 34. № 5. P. 340.
18. Dreval' V.E., Vasil'ev G.B., Litmanovich E.A., Kulichikhin V.G. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 7. P. 751.
19. Rubinstein M., Colby R.H. Polymer Physics. New York: Oxford Univ. Press, 2003.

20. Dobrynin A.V., Colby R.H., Rubinstein M. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 6. P. 1859.
21. Lopez C.G., Rogers S.E., Colby R.H., Graham P., Cabral J.T.J. // *Polym. Sci., Polym. Phys.* 2015. V. 53. P. 492.
22. Gulati A., Jacobs M., Lopez C.G., Dobrynin A.V. // *Macromolecules*. 2023. V. 56. P. 2183.
23. Del Giudice F., Calcagno V., Taliento V.E., Greco F., Netti P.A., Maffettone P.L. // *J. Rheol.* 2017. V. 61. P. 13.
24. Litmanovich E.A., Syaduk G.V., Lysenko E.A., Zezin A.B., Kabanov A.V., Kabanov V.A. // *Polymer Science A*. 2006. V. 48. № 9. P. 997.
25. Litmanovich E.A., Kotova E.V., Efremov V.V. // *Colloid Polym. Sci.* 2019. V. 297. № 3. P. 371.
26. Litmanovich E.A., Kasaikin V.A., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Dokl. Phys. Chem.* 2000. V. 373. № 1–3. P. 121.
27. Litmanovich E.A., Zakharchenko S.O., Stoichev G.V. // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. № 29. P. 8567.
28. Vetosheva P.I., Bodaev V.O., Pyshkina O.A., Litmanovich E.A., Sergeev V.G. // *Polymer Science B*. 2021. V 63. № 2. P. 126.
29. Бартнев Г.М., Вишницкая Л.А. // *Высокомолек. соед.* 1964. Т. 6. № 4. P. 751.
30. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М: Научный мир, 2007.

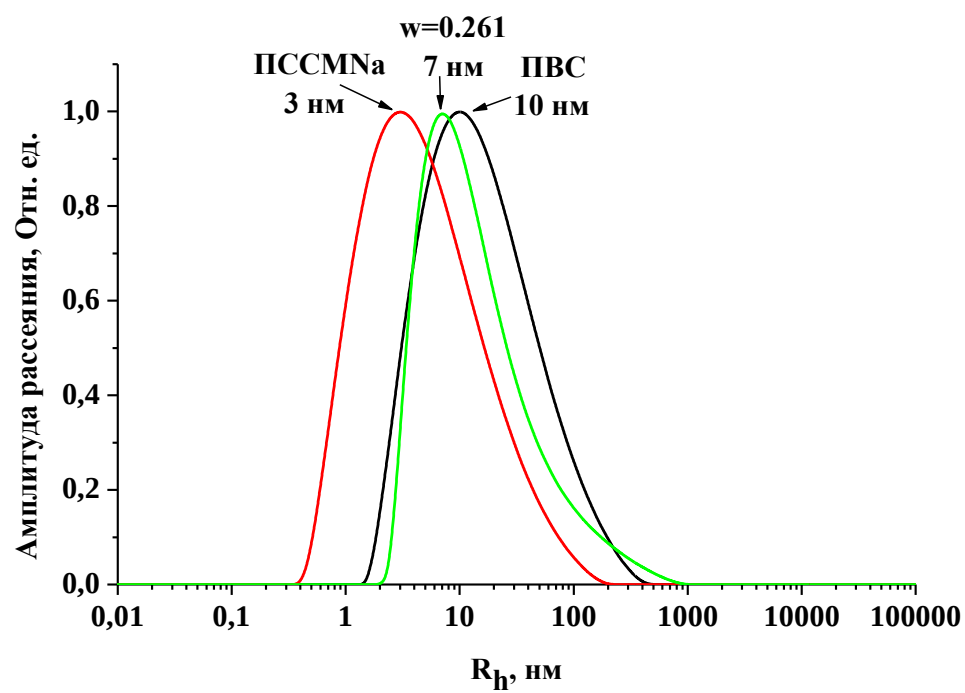


Рис.1

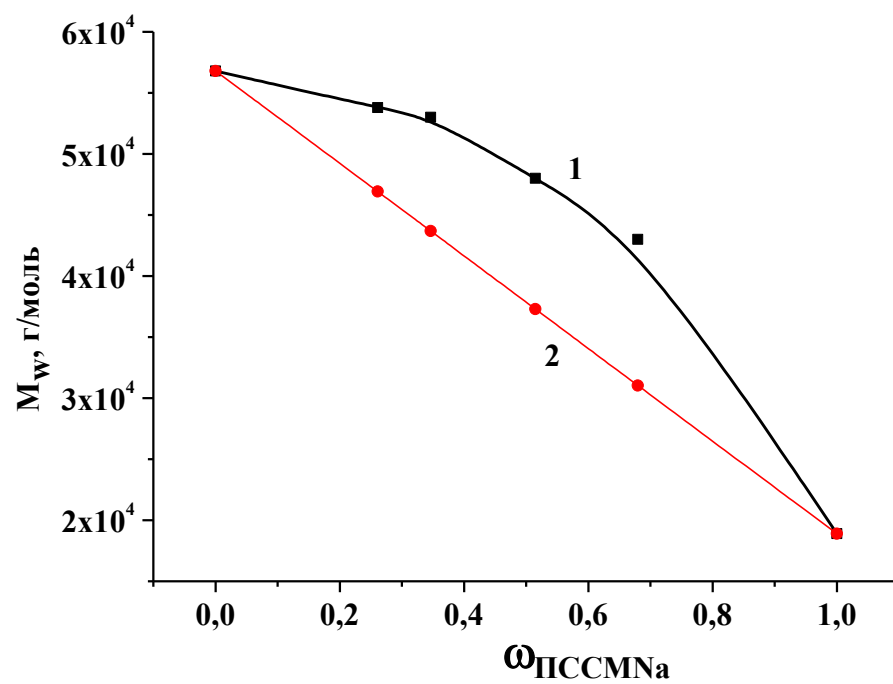


Рис.2

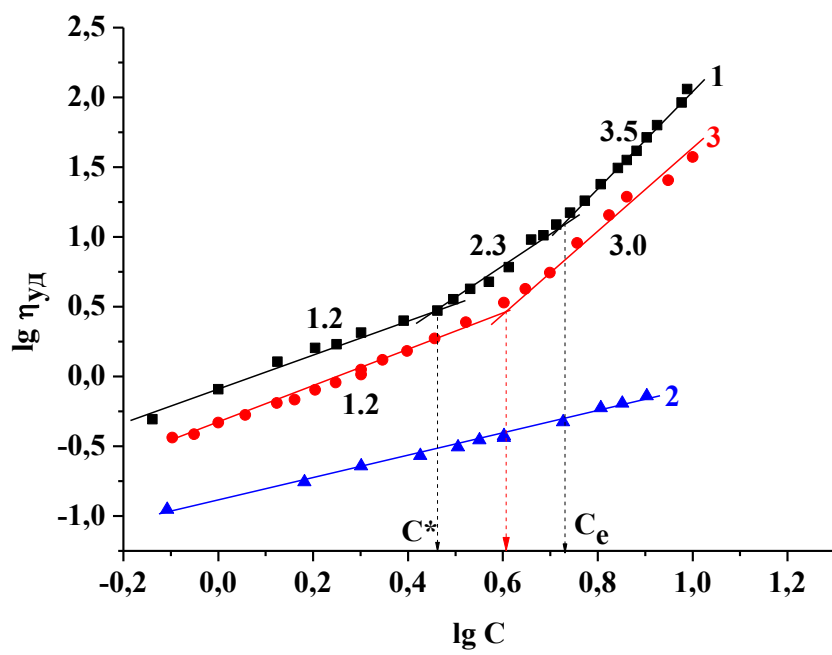


Рис.3

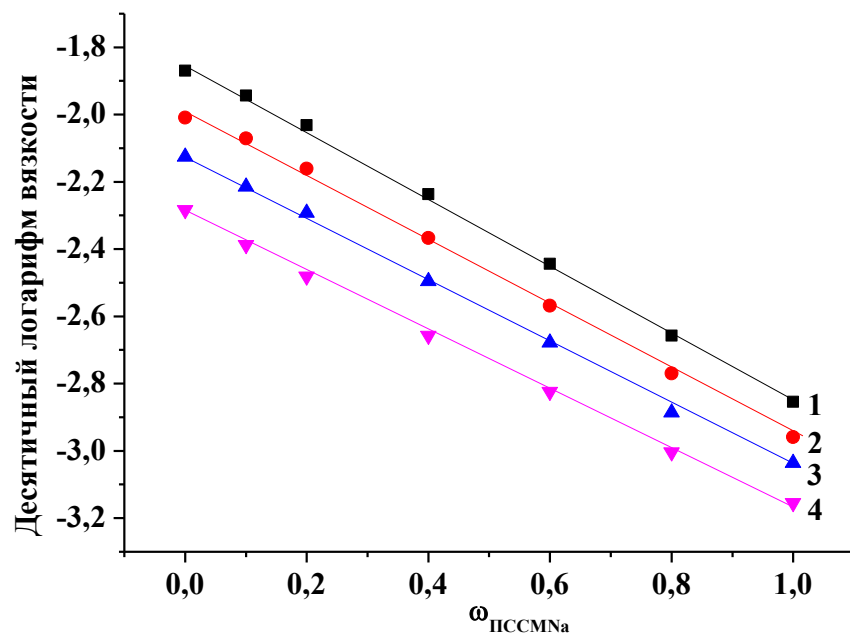


Рис.4

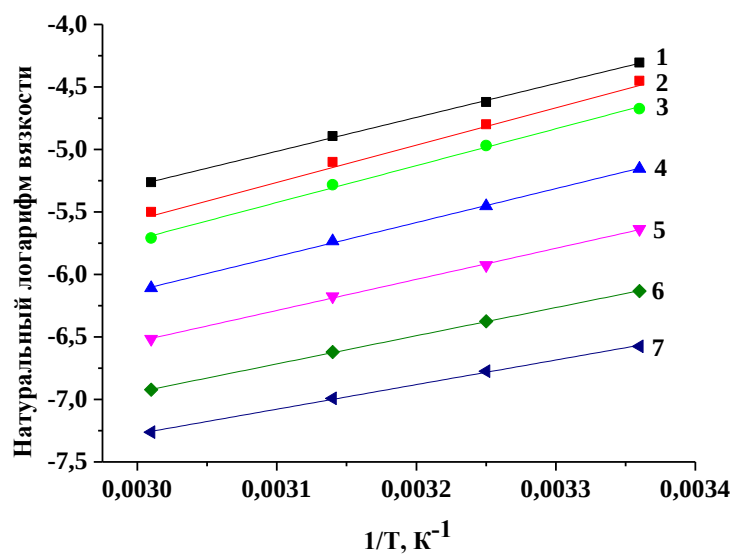


Рис5

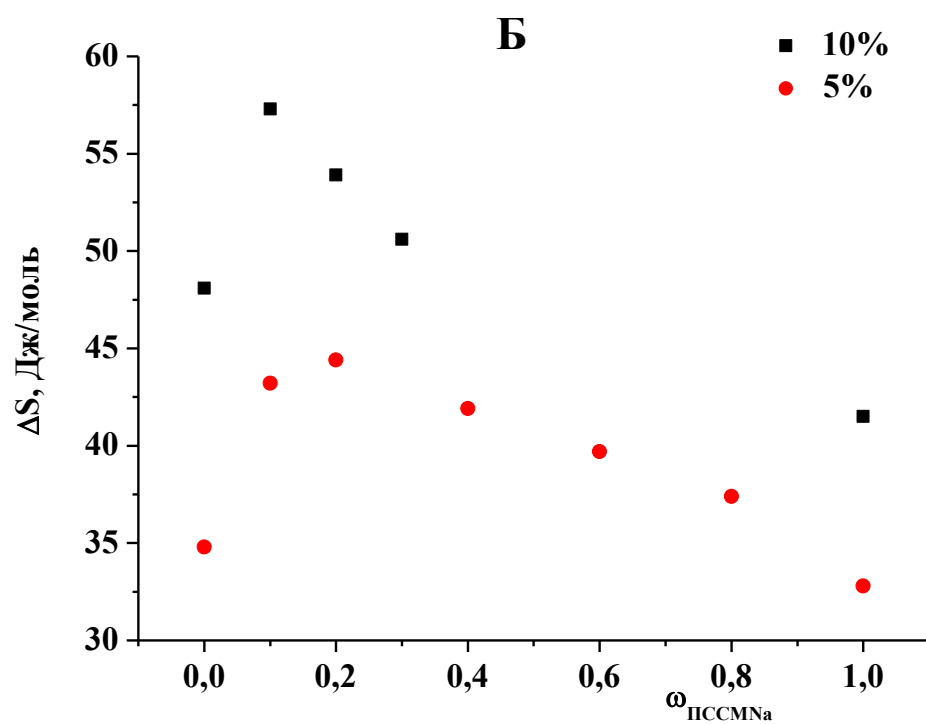
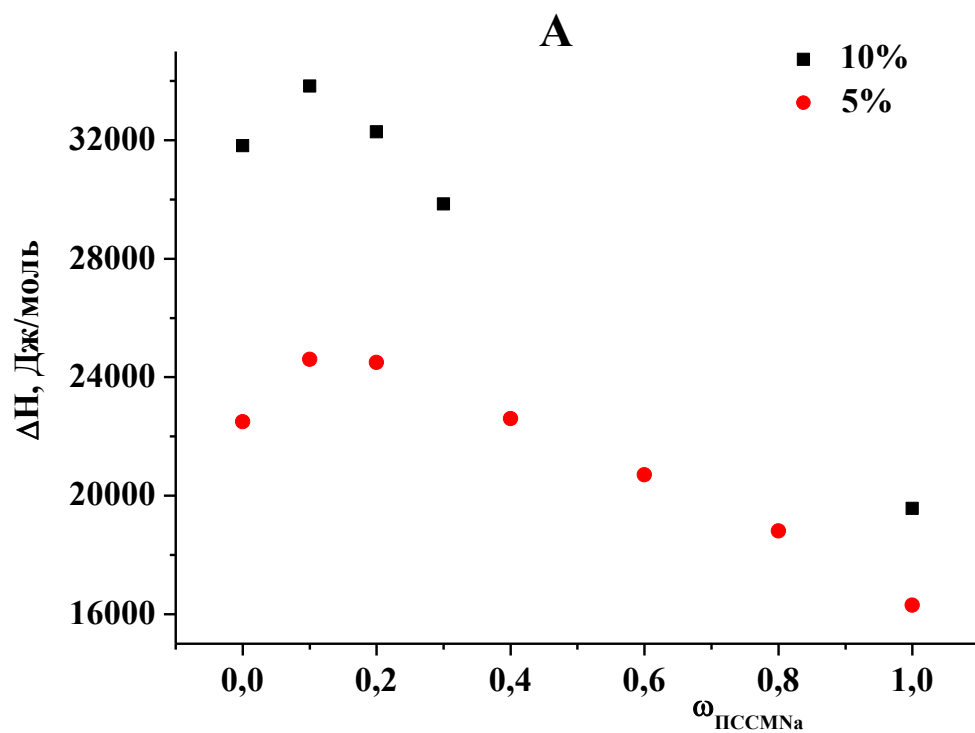


Рис.6

Abstract

The interaction between polyvinylalcohol and copolymer of styrenesulfonic and maleic acids sodium salts in aqueous solutions was for the first time studied by means of static and dynamic light scattering and capillary viscometry. It was shown that they form complexes on hydrogen bonds, and in diluted solutions one can observe the compaction of polyvinylalcohol coils, and in semidiluted solutions – the additional structuring in the solution. The activation parameters (enthalpy and entropy) of viscous flow were estimated, confirming complex formation. The concentration regimes of polyvinylalcohol, copolymer and complexes solutions were studied and it was shown that semidiluted regime disappears in the complex solutions.