

УДК 541(64+49)

Н. Г. Бельникович, Т. В. Будтова, Н. П. Иванова,
Е. Ф. Панарин, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ И ЕГО СОПОЛИМЕРАМИ

Изучено реологическое поведение разбавленных растворов «полуэлектролитной» смеси полиакриловая кислота – ПВС в воде при суммарной концентрации полимера 0,5 вес.%. На зависимостях относительной вязкости от состава смеси полимеров в ряде случаев наблюдается положительное отклонение от аддитивности с максимумом вблизи состава 20 вес.% полиакриловой кислоты. Для проявления эффекта ММ образца полиакриловой кислоты должна быть выше критической, а ММ образца ПВС может быть произвольной. Наблюдаемые эффекты объясняются позиций образования нестехиометрических полиэлектролитных комплексов. Привлечение развитых в работе модельных представлений о надмолекулярной организации комплексов к анализу экспериментальных данных позволило заключить, что наиболее вероятной является статистически разветвленная макромолекула с трехфункциональными узлами ветвлений.

Исследование процессов формирования нестехиометрических полиэлектролитных комплексов (НПЭК) актуально, поскольку открывает возможности получения полимерных систем с новыми свойствами [1]. Известно образование водорастворимых НПЭК как между противоположно заряженными полиэлектролитами [1–3], так и между полиэлектролитами и нейтральными полимерами – ПЭГ [2], поливинилцирролидоном [4] и ПВС [5, 6], однако недостаточно полно изучено влияние термодинамического качества растворителя, содержание звеньев иного строения, молекулярной массы и других факторов на формирование таких комплексов и их структуру. Именно эти вопросы рассмотрены в настоящей работе на примере взаимодействия полиакриловой кислоты (ПАК) с ПВС, содержащих различное количество ацетатных звеньев.

Для контроля за процессом комплексообразования в водных растворах ПАК и ПВС был избран вискозиметрический метод как наиболее простой и достаточно информативный. В этом методе за процессом комплексообразования следят по отклонению относительной вязкости η_{sp}/c растворов смеси полимеров от аддитивного значения [7]. Вязкости измеряли на вискозиметре Уббелоде. Параметры вискозиметра выбирали таким образом, чтобы время истечения растворителя составляло >100 с. Это исключало необходимость введения в экспериментальные данные каких-либо поправок.

ПАК получали [8] полимеризацией мономера в бензоле в присутствии изопропилового спирта в качестве регулятора ММ и инициатора ДАК. Полимер очищали переосаждением из метанола в этилацетат. Значения ММ образцов ПАК оценивали методом ГПХ.

В работе использовали промышленные образцы ПВС марки В и марки 18/11 (9 мол.% ацетатных групп). Образец ПВС с 19 мол.% ацетатных групп получали этанолизом [9]. Состав сополимера определяли методом обратного титрования. Характеристики образцов и их обозначения приведены в таблице.

Растворы смесей полимеров готовили смешением растворов отдельных компонентов в соответствующих пропорциях. Для подавления полиэлектролитного эффекта в отдельных случаях в систему вводили NaOH или NaCl .

Измерение характеристических вязкостей полиэлектролитных систем методом ионогенного разбавления, единственно корректного, крайне трудоемко. Но в связи с тем, что η_{sp} изменяется пропорционально $[\eta]$, мы воспользовались оценками η_{sp} .

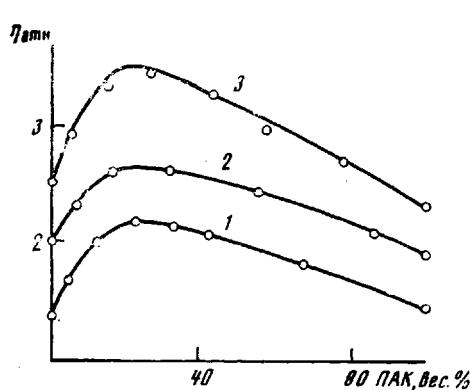


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости относительной вязкости водных растворов смесей ПВС-8/0 и ПАК-10 от их состава при суммарных концентрациях полимера 0,5 (1); 0,75 (2) и 1,05 вес.% (3); 25°

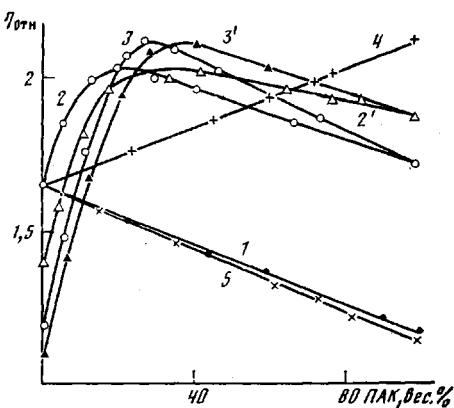


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительной вязкости 0,5%-ных растворов смесей ПВС с ПАК от их состава. 1 – ПВС-8/0 – ПАК-1,5, вода, 25°; 2 – ПВС-8/0 – ПАК-10, вода, 25°; 2' – то же при 80°; 3 – ПВС-0,6/0 – ПАК-10, вода, 25°; 3' – то же при 80°; 4, 5 – ПВС-8/0 – ПАК-10, 25°. 1 м. NaOH (4) и 1 м. NaCl (5)

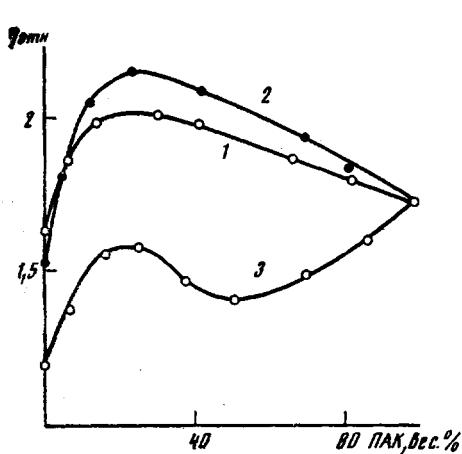


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости относительной вязкости 0,5%-ных водных растворов смесей ПВС или его сополимеров с ПАК от их состава; 25°. 1 – ПВС-8/0 – ПАК-10, 2 – ПВС-7/9 – ПАК-10, 3 – ПВС-1/19 – ПАК-10

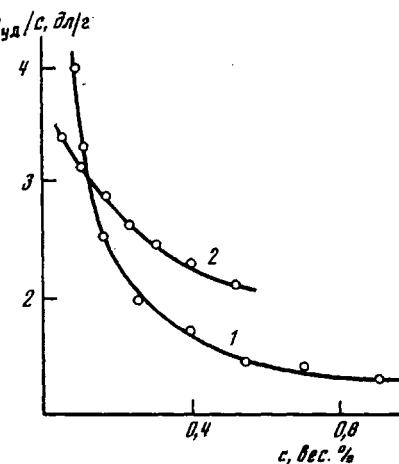


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости водных растворов ПАК-10 (1) и смеси 25 вес.% ПАК-10 и 75 вес.% ПВС-8/0 (2) от суммарной концентрации полимера, c ; 25°

Зависимости $\eta_{отн}$ от состава смеси растворов ПАК – ПВС представлены на рис. 1–4. В главной серии опытов измерения проводили при 25°. Суммарная концентрация полимера была выбрана равной 0,5 вес.-%, поскольку общий характер реологического поведения в изученном интервале концентраций (0,5–1 вес.-%) оказался независимым от суммарной концентрации (рис. 1). Во всех случаях максимум на кривых $\eta_{отн}$ – состав наблюдался при одном и том же составе. С повышением концентрации возрастала лишь величина максимума. Наблюданное положительное отклонение от аддитивности в тех случаях, когда оно имело место, достигает максимума не при составе 1 : 1. Этот факт свидетельствует об образовании НПЭК. Он подтверждается и седиментационными опытами, в которых наблюдался только один пик как в случае растворов гомополиме-

ров, так и их смесей, характеризуемых положительным отклонением от аддитивности на зависимостях $\eta_{отн}$ — состав.

Сопоставление поведения системы (рис. 2) с низкомолекулярным образцом ПАК-1,5 (кривая 1) и системы с высокомолекулярным образцом ПАК-10 (кривая 2) позволяет заключить, что для образования НПЭК (положительное отклонение от аддитивности) величина ММ образца ПАК должна быть выше некоторой критической.

Напротив, величина ММ образца ПВС в пределах изученного интервала (таблица) не влияет на процесс комплексообразования (рис. 2, кривые 2 и 3). Аналогичный эффект наблюдали ранее и для других НПЭК [2].

Влияние состава сополимера ПВС на процесс комплексообразования иллюстрируется данными, приведенными на рис. 3. К сожалению, мы не располагали образцами сополимеров с различным содержанием ацетатных групп, но с одинаковой ММ. Вследствие этого на изучаемый эффект накладывается и определенное влияние ММ. Величины $\eta_{отн}$ заметно различаются. Тем не менее положение максимумов на кривых относительно оси составов остается неизменным в пределах 0—19 мол.% ацетатных групп. Максимумы различаются лишь своей величиной. Это позволяет утверждать, что в рассматриваемом интервале состав сополимера не отражается на характере комплексообразования в системе. И если учесть, что ацетатные группы, статистически распределенные по цепи ПВС, не могут избирательным образом контактировать со звеньями ПАК, то отсутствие влияния их количества на комплексообразование может быть объяснено лишь малым числом контактов (точек или участков) между макромолекулами, входящими в комплекс.

Попытка определить гидродинамический размер комплекса не увенчалась успехом, поскольку величина $\eta_{уд}/c$ (рис. 4) при разбавлении растворов возрастила, свидетельствуя о том, что у комплексов, как и у ПАК, обнаруживается полиэлектролитное набухание.

При добавлении в систему NaOH между щелочью и ПАК протекает реакция, в результате которой образуется натриевая соль ПАК (Na-ПАК). Макромолекулы Na-ПАК и ПВС вследствие ионизации замещенных групп оказываются неспособными к избирательным взаимодействиям, обусловленным межцепными водородными связями, а следовательно, и не образуют комплексов (рис. 1, кривая 4). Этот факт, дополнительно к влиянию ММ образцов ПАК на комплексообразование и отсутствие влияния ММ образцов ПВС, подтверждает определяющую роль макромолекул ПАК в образовании НПЭК.

Распад комплексов происходит и при добавлении в систему NaCl, поскольку низкомолекулярная соль изменяет ионную силу раствора и подавляет избирательные взаимодействия между макромолекулами ПАК и ПВС (рис. 1, кривая 5). Отметим, что в отличие от NaOH введение NaCl приводит к резкому понижению гидродинамических размеров присутствующих в растворе макромолекул, поскольку в данном случае определяющую роль играет известный эффект высыпивания.

Влияние температуры на процесс комплексообразования можно проиллюстрировать данными рис. 1 (кривые 2 и 2', а также 3 и 3'). Повышение

Молекулярные характеристики образцов

Образец	$M \cdot 10^{-4}$	Содержание ацетатных групп, мол. %	$[\eta] ^*$, дл/г
ПАК-1,5	1,5	—	0,18
ПАК-10	10	—	1,4
ПВС-8/0	8	0	0,85
ПВС-0,6/0	0,6	0	0,15
ПВС-7/9	7	9	0,80
ПВС-1/19	1	19	0,29

* Для ПАК в 1 м. NaOH, для ПВС — в воде.

температуры от 25 до 80° отражается в некоторой степени лишь на положении максимума на кривых $\eta_{\text{отв}}$ — состав (незначительное смещение в сторону больших содержаний ПАК в смеси, связанное с ослаблением избирательных взаимодействий). Изменение характеристик растворов с температурой происходит обратимым образом. Отметим попутно, что для растворов ПАК повышение температуры понижает термодинамическое качество растворителя ($\eta_{\text{отв}}$ уменьшается при прочих равных условиях). Для растворов ПВС наблюдается обратная картина, чем и обусловлено «выполаживание» кривых в области больших содержаний ПВС.

Попытаемся предложить модель, с помощью которой было бы возможно описать структуру НПЭК. Запишем суммарную длину (мера кажущейся молекулярной массы) всех макромолекул, участвующих в образовании комплекса, в форме

$$nL_1 + nzL_2, \quad (1)$$

где L_1 и L_2 — контурные длины входящих в комплекс макромолекул первого и второго вида, n и nz — число молекул первого и второго вида. Очевидно, что для каждой пары полимеров должно существовать некоторое $z_{\text{кр}}$, характеризующее максимальное число макромолекул второго вида, связывающихся в комплекс с макромолекулами первого вида. Наши дальнейшие рассуждения относятся к $z \leq z_{\text{кр}}$.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов смеси полимеров можно записать как

$$[\eta]_{\text{ад}} = w_1 [\eta]_1 + w_2 [\eta]_2, \quad (2)$$

где $[\eta]_{\text{ад}}$ — аддитивное значение характеристической вязкости, w_1 и w_2 — весовые доли макромолекул

$$w_1 = \frac{L_1}{L_1 + zL_2}, \quad w_2 = \frac{zL_2}{L_1 + zL_2} \quad (3)$$

Согласно Флори, имеем

$$[\eta] = \theta \langle h^2 \rangle^{1/2} M^{-1} = \theta \langle LA \rangle^{1/2} M^{-1} \quad (4)$$

Здесь θ — постоянная Флори, $\langle h^2 \rangle$ — среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи, A — величина сегмента Куна, характеризующая термодинамическую жесткость цепи.

Рассмотрим возможные варианты организации макромолекул в комплексе и связанные с этим отклонения величины $[\eta]$ от $[\eta]_{\text{ад}}$.

Вариант 1. Структура комплекса представляется подобной структуре блок-сополимера (рис. 5, а). Пусть для простоты $n=1$. По длине макромолекулы L_1 статистически распределяются z макромолекул, каждая с длиной L_2 . При этом $zL_2 \leq L_1$. Характеристику жесткости цепи в местах спаривания обозначим A^* . Тогда для комплекса

$$\langle h^2 \rangle_k = (L_1 - zL_2) A_1 + zL_2 A^* \quad (5)$$

И соответственно

$$[\eta_k] = [\eta]_1 w_1 \left(1 + \frac{zL_2}{L_1} \left(\frac{A^*}{A_1} - 1 \right) \right) \quad (6)$$

Для критических условий $zL_2 = L_1$ получаем

$$[\eta]_k = [\eta]_1 w_1 A^*/A_1 \quad (7)$$

Для случая $A_1 = A^*$ имеем

$$[\eta]_k = [\eta]_1 w_1 < [\eta]_{\text{ад}} \quad (8)$$

И, наконец, для $A^* > A_1$, начиная с некоторого A ,

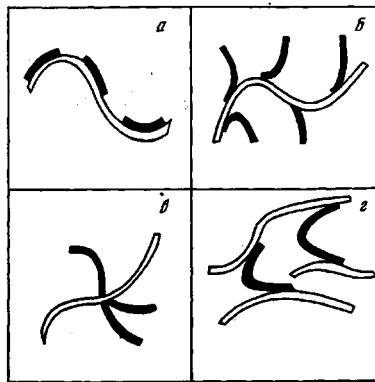
$$[\eta]_k > [\eta]_{\text{ад}} \quad (9)$$

Вариант 2. Структура комплекса представляется подобной разветвленной макромолекуле (термодинамическая жесткость цепей при образовании комплекса принимается для простоты неизменной). Характеристическая вязкость разветвленной макромолекулы связана с характеристической вязкостью линейной макромолекулы той же молекулярной массы соотношением [5]

$$[\eta]_p = [\eta]_{\text{лг}} g(m), \quad (10)$$

где $g(m)$ — показатель разветвленности, $m = 2z+1$ — общее число отрезков цепи разветвленной структуры комплекса (рис. 5, б). Характеристическая вязкость для такой

Рис. 5. Модели структуры нестехиометрических полизелектролитных комплексов: *a* – блок-сополимерная структура, *б* – гребнеобразная структура, *в* – звездообразная структура, *г* – статистически разветвленная структура



системы записывается как [10]

$$[\eta]_p = [\eta]_1 \cdot (1 + zL_2/L_1)^{1/2} \quad (11)$$

Вариант 2.1. Макромолекулярное образование комплекса подобно гребнеобразной макромолекуле с регулярно расположенными ветвями одинаковой длины. В этом случае [10]

$$g(m) = \frac{1 + 3L_2/L_1}{1 + mL_2/(f-2)/L_1}, \quad (12)$$

где f – функциональность узла ветвления. Для случая $f=3$

$$[\eta]_{rp} = [\eta]_1 \left(1 + \frac{zL_2}{L_1} \right)^{1/2} \frac{(1 + 3L_2/L_1)}{(1 + mL_2/L_1)} \quad (13)$$

Расчет показывает, что с увеличением z значение $[\eta]_{rp}$ уменьшается.

Вариант 2.2. В случае звездообразного строения разветвленной макромолекулы [10] (рис. 5, *в*)

$$g(m)_{sa} = (3m-2)/m^2 \quad (14)$$

и соответственно

$$[\eta]_{sa} = [\eta]_1 \cdot (1 + zL_2/L_1)^{1/2} \frac{(3(2z+1)-2)}{(2z+1)^2} \quad (15)$$

И в этом случае с ростом z величина $[\eta]_{sa}$ уменьшается.

Вариант 2.3. Случай статистически разветвленной макромолекулы (рис. 5, *г*). При трехфункциональных узлах ветвления параметр разветвленности записывается в форме

$$g(m)_{cpm} = (4m/9 + (1+m/7)^{1/2})^{-1/2} \quad (16)$$

И, следовательно,

$$[\eta]_{cpm} = [\eta]_1 \cdot (1 + zL_2/L_1)^{1/2} / ((8z+1)/9 + 1 + (2z+1)/7)^{1/2} \quad (17)$$

В пределе при $z \gg 1$ получаем

$$[\eta]_{cpm} \rightarrow (9L_2/8L_1)^{1/2} [\eta]_1 \quad (18)$$

При определенном соотношении L_2/L_1 величина $[\eta]_{cpm}$ может оказаться больше $[\eta]_{ad}$.

Отметим попутно, что при $z > z_{kp}$ часть макромолекул второго вида находится в свободном состоянии в растворе. Это надо учитывать при оценке w_2 .

$$w_2' = w_2 - w_1 \frac{z_{kp} L_2}{L_1} \quad (19)$$

Эти макромолекулы дадут свой вклад в величину $[\eta]$, которая вычисляется по формуле (2).

Таким образом, положительное отклонение от аддитивности при сложении характеристических вязкостей компонентов в случае образования комплексов имеет место для блок-сополимерного строения в том случае, когда $A^* \gg A_1$, или же в случае статистически разветвленной макромолекулы. Но если дополнительно учесть, что радиус инерции НПЭК уменьшается с увеличением z , то наиболее вероятным строением НПЭК является разветвленная макромолекула с трехфункциональными узлами ветвлений.

Авторы выражают благодарность А. Я. Сорокину за предоставление образца ПВС-1/19 и В. М. Беляеву за проведение седиментационных экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
2. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.
3. Рогачева В. Б., Рыжиков С. В., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1674.
4. Бектурров Е. А., Бимендина Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата, 1977. 264 с.
5. Кухарчик М. М., Барамбайм Н. К. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 19. № 6. С. 1358.
6. Williamson G. R., Wright B. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3, P. 3885.
7. Будтова В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л., 1983. 286 с.
8. Карпинская Т. Л., Лукина Е. М. // Пласт. массы. 1980. № 6. С. 14.
9. Баландина В. А., Гуревич Д. Б., Клеццева М. С. Анализ полимеризационных пластмасс. Практическое руководство. Л., 1967. 512 с.
10. Рафиков С. Р., Монахов Ю. Б., Будтова В. П. Введение в физикохимию растворов полимеров. Гл. 7. М., 1978.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5.II.1988

N. G. Bel'nikovich, T. V. Budtova, N. P. Ivanova, Ye. F. Panarin,
Yu. N. Panov, S. Ya. Frenkel'

COMPLEX FORMATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF MIXTURES OF POLYACRYLIC ACID WITH POLYVINYLC ALCOHOL AND ITS COPOLYMERS

Summary

Rheological behaviour of PAA - PVA «semielectrolyte» mixture in water dilute solutions has been studied for the total polymer concentration being equal to 0.5 weight %. Dependences of the relative viscosity on the polymer mixture composition have sometimes the positive deviation from additivity with a maximum near the 20 weight % of PAA composition. For manifestation of this effect MM of the PAA sample should exceed the critical value, while MM of PVA can be the arbitrary one. The observed effects are explained from the view-point of formation of nonstoichiometric polyelectrolyte complexes. The analysis of experimental data on the basis of proposed model conceptions about the supermolecular organization of complexes permits to conclude the random branched structure of a macromolecule with trifunctional branching points as the most probable one.