

УДК 541(183.12+49+64)

ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИОНОМЕРОВ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА¹

© 1994 г. К. Н. Бакеев*, С. А. Чугунов*, Т. А. Ларина***, В. Дж. Макнайт**,
А. Б. Зезин*, В. А. Кабанов*

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы

** Массачусетский университет, Амхерст, MA 01003, США

*** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 06.07.93 г.

Комплексообразование между макромолекулами иономера на основе сульфирированного полистирола и молекулами поверхностно-активного вещества – бис-2-этилгексилсульфокцинат натрия аэрозоля ОТ (АОТ) в неполярном растворителе *m*-ксилоле исследовано методами скоростной седиментации, паровой осмометрии, вискозиметрии, динамического светорассеяния и флуоресцентной спектроскопии. Обнаружено, что в разбавленном растворе иономера комплексообразование протекает как с участием слабоагgregированного АОТ, так и с обращенными мицеллами АОТ. Показано образование комплексов иономер–АОТ, иономер–мицеллы АОТ предельного состава, который зависит как от природы ионогенных групп иономера, так и от исходного состояния агрегации молекул АОТ. Рассчитанные значения предельных составов таковы: 0.21 - 0.66 мицелл АОТ на ионогенную группу иономера для комплексов иономер–мицеллы АОТ и 14 - 23 молекул АОТ на ионогенную группу иономера для комплексов иономер–АОТ. Высказаны соображения относительно структуры комплексов иономер–АОТ и иономер–мицеллы АОТ.

Иономеры представляют собой неполярные полимеры, содержащие небольшое количество, до десяти молярных процентов, ионогенных групп в цепи. Фундаментальным свойством таких амфи菲尔ных полимеров является ассоциация ионогенных групп в блоке и неполярных растворителях [1 - 8]. Образование ассоциатов в свою очередь решающим образом влияет на свойства иономеров и их растворов и обусловливает известные области их практического применения в качестве термоэластопластов, загустителей масел и т.д. [9, 10]. Увеличение полярности растворителя и(или) введение полярных или амфи菲尔ных низкомолекулярных добавок позволяет управлять процессом ассоциации ионогенных групп иономера, вплоть до его предотвращения. Влияние гомологического ряда алифатических спиртов, кислот и некоторых аминов на растворимость и вязкость раствора иономера в неполярном растворителе изучено в работах [11 - 13]. На основании полученных данных высказано предположение, что низкомолекулярные добавки действуют как сольватирующие по отношению к ионогенным группам иономера, вызывая разрушение ассоциатов ионогенных групп.

Возможность образования полимер-коллоидных комплексов (ПКК) обнаружена нами недавно в смеси иономера (на основе сульфирированного

ПС) и ПАВ–АОТ в неполярном растворителе *m*-ксилоле [14]. Комплексообразование в данном случае осуществляется в результате диполь-дипольных взаимодействий между ионогенными звенями иономера и полярными "головками" поверхностно-активных молекул АОТ. Высказано предположение, что ионогенные группы иономера играют роль молекулярных "якорей", вызывающих эффективное связывание молекул АОТ с иономерной цепью, а углеводородный остов иономера стабилизирует частицу ПКК в неполярном растворе.

В данной работе предпринято дальнейшее исследование комплексообразования между макромолекулами иономера на основе сульфирированного ПС и одноименно заряженными молекулами АОТ в *m*-ксилоле с применением метода скоростной седиментации, паровой осмометрии, вискозиметрии, динамического светорассеяния и метода флуоресцентных зондов. Изучены закономерности образования ПКК для молекул АОТ, находящихся в различном исходном состоянии агрегации, оценен состав ПКК и высказаны предположения о структуре таких комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

ПС, полученный анионной полимеризацией с $\bar{M}_w = 115000$ и $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.05$ (по данным ГПХ),

¹К.Н. Бакеев выражает благодарность за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5998).

Таблица 1. Иономеры, использованные в работе

Иономер	Противоион ионоген-ной группы иономера	Содержание ионоген-ных групп m , мол. %
SPZn	Zn^{2+}	1.3
		2.6
		4.3
SPNa	Na^+	1.4
		2.7
SPS	H^+	4.5

использовали для синтеза иономеров. Иономеры² получали сульфированием ПС ацетилсульфатом в 1,2-дихлорэтане в качестве растворителя при 50° С, как описано в работе [15]. В результате последующей нейтрализации полимера были получены иономеры с цинксульфонатными (SPZn) и натрийсульфонатными (SPNa) ионогенными группами (табл. 1). Содержание групп $-SO_3(Zn)_{1/2}$, $-SO_3Na$ и $-SO_3H$ определяли методом элементного анализа.

Бис-2-этилгексилсульфосукцинат натрия ("Fluka") дополнитель но очищали от следов воды по методике [16]. Степень осушки контролировали методом ближней ИК-спектроскопии [17]. В качестве водорастворимых зондов в экспериментах по скоростной седиментации и поляризованной флуоресценции использовали 1,3,6,8-пирентетрасульфонат натрия (PTSNa) ("Eastman Kodak") к 8-гидрокси-, 1,3,6-пирентрисульфонат натрия (HPTSNa) ("Molecular Probes") соответственно. В качестве растворителя для полимеров, АОТ использовали перегнанный *m*-ксилол квалификации ч. Дважды перегнанную воду, подвергнутую дополнительной очистке на ионообменных колонках "Millipore", использовали в качестве растворителя для флуоресцентных зондов, а также для приготовления обращенных мицелл АОТ.

Приготовление растворов

Растворы ПС и иономеров с концентрацией в основном 0.1 осново-моль/л, полученные растворением исходных полимеров в течение 2 - 5 сут (в случае иономера) при непрерывном перемешивании, далее использовали для приготовления серии более разбавленных растворов полимеров и комплексов. Обращенные мицеллы АОТ готовили смешением раствора АОТ в *m*-ксилоле и воды при молярном соотношении $H_2O/AOT = 5.0$. Смесь энергично встряхивали в течение 1 мин до исчезновения опалесценции и затем выдерживали в течение нескольких часов при комнатной температуре. Растворы комплексов иономер-

АОТ и иономер-мицеллы АОТ получали непосредственным смешением растворов реагентов при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке в течение 1 сут. Смеси иономер-АОТ- H_2O готовили введением дозированного количества воды, порядка нескольких микролитров, ($H_2O : AOT = 5.0$), шприцем Hamilton в раствор комплекса иономер-АОТ с последующим энергичным встряхиванием в течение 1 мин и перемешиванием на магнитной мешалке в течение 1 сут. Условно обозначим этот метод приготовления комплексов как метод А.

В работе также использовали альтернативный способ приготовления комплексов иономер-мицеллы АОТ (метод В). Он отличается от метода А тем, что смеси иономер-мицеллы АОТ и иономер-АОТ- H_2O подвергали дополнительно либо интенсивному встряхиванию в течение ~1 ч, либо озвучиванию с применением ультразвукового диспергатора "Cole-Parmer Instrument Co. 4710" в течение 10 - 15 мин. Перед проведением измерений методом динамического светорассеяния (ДС) смеси иономер-ПАВ последовательно фильтровали (3 раза) в предварительно обеспыленную стеклянную кювету из пирекса. Использовали фильтр "Millipore" с мембраной из ПТФЭ и диаметром пор 0.2 мкм. Концентрация полимеров в экспериментах по скоростной седиментации составляла 5.0×10^{-2} осново-моль/л, концентрация зонда [PTSNa] = 1×10^{-5} моль/л.

Измерения

Измерения методом скоростной седиментации проводили на ультракентрифуге "Beckman-E" при $\omega = 48\,000$ об/мин, 20° С. Седиментационные профили регистрировали либо по изменению показателя преломления растворов dn/dx в варианте Schlieren, либо по изменению оптической плотности растворов Abs при $\lambda = 358$ нм (один из максимумов в спектре поглощения PTSNa), в варианте Scan.

Измерения методом паровой осмометрии проводили на осмометре "Wescan 233" при 40° С. Данная температура является минимально возможной для такого растворителя как *m*-ксилол. Перед измерением растворы, помещенные в шприцы, терmostатировали в течение 10 мин. Все измерения повторяли 3 - 5 раз. Величину кажущейся молекулярной массы АОТ $M_{каж}$ оценивали в широком диапазоне изменения концентрации АОТ в разбавленном растворе [18] по соотношению, $\Delta R/c = k/M_{каж}$. Здесь ΔR - разница в сопротивлении термисторов, содержащих каплю чистого растворителя и раствора соответственно, которая пропорциональна снижению упругости пара растворителя над раствором, c - концентрация раствора и k - константа. Величину k рассчитывали с использованием в качестве стандартов

² Образцы иономеров были синтезированы и любезно предоставлены проф. Р.Д. Ландбергом из объединенного научно-исследовательского центра фирмы "EXXON", штат Нью-Джерси, США.

олигопропиленгликоля ($M = 425$), и азобензола ($M = 182$).

Измерения методом динамического светорассеяния осуществляли на приборе "Spectra-Physics 2020" при мощности Ar^+ -лазера 100 - 250 мВ и длине волны $\lambda = 514.5$ нм. Данные динамического светорассеяния анализировали с помощью цифрового коррелятора "Langley-Ford Instruments 1096", спаренного с компьютером. Все измерения проводили при 20°C . Угол рассеяния θ составлял 25° .

Нормированную автокорреляционную функцию (АКФ) анализировали методом кумулянтов второго порядка [19], используя соотношение $\ln[g_1(t)] \sim -\langle \Gamma \rangle t + 1/2\mu_2 t^2$, где $\langle \Gamma \rangle$ – среднее значение скорости затухания АКФ, $\mu_2 = \langle \Gamma^2 \rangle - \langle \Gamma \rangle^2$ – дисперсия величины Γ , t – время. В случае разбавленного раствора полимера и при малых значениях θ величина $\langle \Gamma \rangle$ связана с z -средним значением коэффициента поступательной диффузии полимера D_z соотношением $\langle \Gamma \rangle = D_z q^2$, $q = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2)$ – вектор рассеяния.

Вязкость растворов полимеров и их комплексов измеряли на стандартном вискозиметре Уббелоде при 20°C . Все растворы термостатировали в течение 10 мин перед проведением измерений.

Флуоресцентные спектральные измерения с использованием пиранина (HPTSNa) в качестве зонда, солубилизированного в обращенных мицеллах АОТ, проводили на спектрофлуориметре "Hitachi F-4000". Спектральные измерения в варианте поляризованной люминесценции осуществляли на спектрофлуориметре "Perkin-Elmer LS-50", снабженном поляризаторами. Степень поляризации флуоресценции пиранина P оцени-

вали по известному соотношению: $P = \frac{I_{\text{II}} - I_{\text{I}}}{I_{\text{II}} + I_{\text{I}}}$, где I_{I} и I_{II} – интенсивности флуоресценции поляризованного света, регистрируемые при перпендикулярной и параллельной ориентации оптических осей анализатора и поляризатора соответственно [20]. Длина волны возбуждения составляла 400 нм, температура 20°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже было отмечено, амфи菲尔ные макромолекулы иономера на основе сульфированного полистирола взаимодействуют в разбавленном растворе в m -ксилоле с молекулами ПАВ–АОТ, растворенного в том же растворителе [14]. Взаимодействие наблюдается как в случае слабоагрегированного АОТ, так и в случае обращенных мицелл АОТ, содержащих молекулы воды, и может приводить к образованию полимер-коллоидных комплексов иономер–АОТ, иономер–мицеллы АОТ.

Нами было предпринято систематическое исследование реакций комплексообразования в сме-

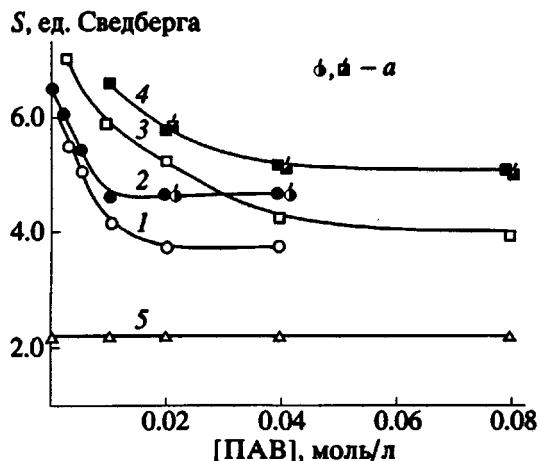


Рис. 1. Зависимость коэффициента седиментации полимера от концентрации АОТ в m -ксилоле: SPZn ($m = 1.3\%$) + АОТ (1); SPZn ($m = 1.3\%$) + + мицеллы АОТ (2); SPZn ($m = 2.6\%$) + АОТ (3); SPZn ($m = 2.6\%$) + мицеллы АОТ (4); ПС и ПС + АОТ (5); $[\text{ПС}] = [\text{SPZn}] = 0.05$ осново-моль/л; a – Scan данные, другие точки – Schlieren данные.

сях иономер–АОТ, иономер–мицеллы АОТ в m -ксилоле с применением метода скоростной седиментации. На рис. 1 приведены зависимости коэффициента седиментации S иономера (кривые 1 - 4) и ПС (кривая 5) в разбавленном растворе от концентрации АОТ в этом растворе. Как видно, в отсутствие АОТ коэффициент седиментации S иономера оказывается в ~3 раза выше, чем у ПС той же ММ. Различие в значениях S может быть обусловлено тем, что в результате внутрицепной агрегации ионогенных групп макромолекулы иономера в разбавленном растворе являются более компактными, чем молекулы ПС. Введение АОТ в раствор иономера сопровождается вначале уменьшением S , а затем величина S перестает изменяться. Такое поведение наблюдается как в случае слабоагрегированного исходного состояния АОТ, так и при взаимодействии иономера с обращенными мицеллами АОТ. Для иономера с большим содержанием $-\text{SO}_3(\text{Zn})_{1/2}$ ионогенных групп предельные значения S достигаются при более высоких концентрациях АОТ. В отличие от S иономера S полистирола не зависит от присутствия АОТ или мицелл АОТ (рис. 1, кривая 5). Это свидетельствует об отсутствии взаимодействия полистирол–АОТ, полистирол–мицеллы АОТ.

Таким образом, данные скоростной седиментации позволяют предположить, что взаимодействие амфи菲尔ных макромолекул иономера с АОТ, обращенными мицеллами АОТ в разбавленном растворе, сопровождается разрушением внутрицепных контактов ионогенных групп иономера. Это приводит к падению величины S иономера. Выход на насыщение зависимости S от концентрации ПАВ в смеси с иономером свиде-

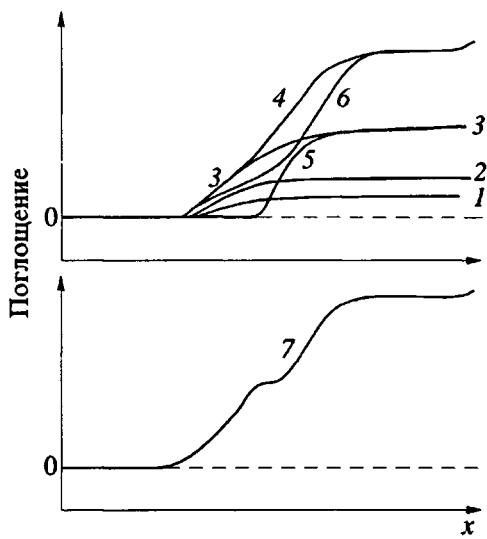


Рис. 2. Scan седиментограммы растворов АОТ в *m*-ксилоле без иономера (1 - 4) и в смеси с иономером SPZn ($m = 1.3\%$) (5 - 7); [АОТ] = 0.0025 (1); 0.005 (2); 0.01 (3, 5); 0.02 (4, 6) и 0.04 моль/л (7).

тельствует об образовании полимер-коллоидных комплексов иономер-АОТ, иономер-мицеллы АОТ предельного состава $\Phi_{\text{пр}}$.

Доля связанных молекул АОТ в смеси иономер-мицеллы АОТ и иономер-АОТ количественно оценена с применением методов скоростной седиментации и паровой осмосметрии. Для оценки степени связывания иономера с молекулами АОТ в смеси иономер-мицеллы АОТ использовали метод скоростной седиментации в Scan варианте, небольшое количество водорастворимого зонда - PTSNa ([PTSNa] / АОТ < 5×10^{-4} моль/моль), вводили в обращенные мицеллы АОТ. На рис. 2 приведены седиментограммы обращенных мицелл АОТ при разных концентрациях (кривые 1 - 4) и седиментограммы смеси мицелл АОТ с иономером при одной и той же концентрации иономера и разных концентрациях мицелл АОТ (кривые 5 - 7). На основании кривых 1 - 4 можно заключить, что предел чувствительности данного метода регистрации мицелл АОТ равен 2.5×10^{-3} моль/л (кривая 1). Ниже этой концентрации не удается зарегистрировать мицеллы АОТ. Для смеси иономер-мицеллы АОТ (кривая 5) с [АОТ] = 1×10^{-2} моль/л, заметно превышающей порог чувствительности метода на седиментограмме, наблюдается только одна ступенька, соответствующая комплексу SPZn-мицеллы АОТ. Это означает, что практически все мицеллы оказываются связанными в комплекс с иономером. Дальнейшее увеличение концентрации мицелл АОТ в смеси приводит к появлению и увеличению количества свободных мицелл, наблюдаемых как медленно седиментирующая ступенька на кривых 6 и 7. Предельный состав комплекса, оцененный из седиментограмм 6 и 7, составляет в среднем 5 - 6 мицелл АОТ на цепочку SPZn ($m = 1.3\%$) иономера или 28 молекул АОТ на ионогенную группу иономера. Такая оценка предполагает, что мицеллы АОТ в условиях эксперимента содержат по 70 молекул АОТ [21].

В табл. 2 приведены рассчитанные таким образом величины предельных составов комплексов иономер-мицеллы АОТ для иономеров с различным содержанием $-\text{SO}_3(\text{Zn})_{1/2}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ ионогенных групп в цепи. На основании данных по предельным составам можно сделать два заключения. Во-первых, с ростом количества ионогенных групп в цепи иономера среднее количество мицелл АОТ, приходящихся на одну ионогенную группу в комплексе предельного состава, падает, хотя общее число мицелл, связанных с цепью иономера, растет. Во-вторых, $\Phi_{\text{пр}}$ комплексов иономер-мицеллы АОТ для иономеров с одинаковым содержанием ионогенных групп, но различной природой низкомолекулярного противоиона убывает в ряду $-\text{SO}_3\text{Na} > -\text{SO}_3(\text{Zn})_{1/2} > -\text{SO}_3\text{H}$. Не анализируя природу указанных эффектов, отметим лишь, что наблюдаемое в последнем случае уменьшение степени связывания мицелл АОТ с иономером согласуется с увеличением растворимости иономеров в *m*-ксилоле и тенденцией к снижению размера агрегатов ионогенных групп иономера там же в ряду [22].

Что же касается комплексов иономер-АОТ, то количественная оценка $\Phi_{\text{пр}}$ с применением Scan варианта скоростной седиментации невозможна, так как PTSNa зонд не может быть солюбилизирован АОТ в отсутствие воды. Schlieren вариант также не может быть использован для оценки $\Phi_{\text{пр}}$. На рис. 3 приведена седиментограмма смеси SPZn ($m = 1.3\%$)-АОТ в Schlieren варианте. Как видно, наряду с пиком комплекса SPZn-АОТ "быстро" седиментирующий пик присутствует также "медленно" седиментирующий пик³, практически не отрывающийся от мениска, который соответствует агрегатам свободного АОТ. К сожалению, наложение пиков комплекса и свободного АОТ и, следовательно, невозможность определения инкремента показателя преломле-

Таблица 2. Количество мицелл АОТ k , приходящихся на ионогенную группу иономера, для комплексов иономер-мицеллы АОТ предельного состава

Иономер	m , мол. %	k (расчетные данные)
SPZn	1.3	0.40
	2.6	0.34
	4.3	0.27
	1.4	0.66
SPNa	2.7	0.48
	4.5	0.21

³ Необычный перевернутый профиль седиментационного пика АОТ обусловлен соответствующим различием показателей преломления *m*-ксилола и АОТ.

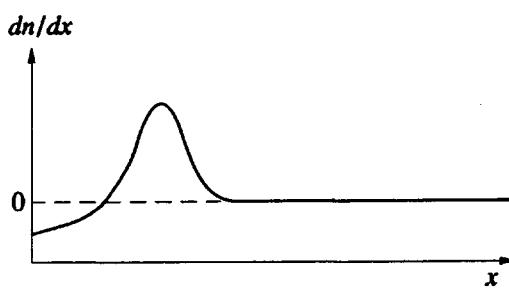


Рис. 3. Schlieren седиментограмма SPZn ($m = 1.3\%$)–АОТ смеси в *m*-ксилоле. $[SPZn] = 0.05$ осново-моль/л; $[AOТ] = 0.02$ моль/л.

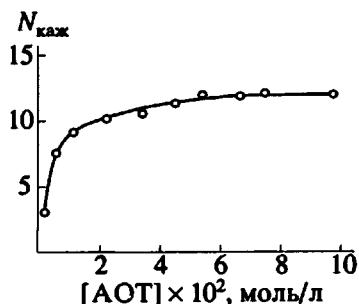


Рис. 4. Зависимость кажущейся степени агрегации $N_{\text{каж}}$ молекул АОТ от их концентрации в *m*-ксилоле.

ния АОТ и комплекса в их смеси исключают возможность количественной оценки данным методом доли связанных с иономером молекул АОТ. Поэтому для оценки предельного состава комплексов иономер–АОТ мы использовали метод паровой осмосметрии. Следует отметить, что молекулы АОТ в таком растворителе, как *m*-ксилол, склонны к агрегации даже в отсутствие добавленной воды. На рис. 4 приведена зависимость кажущейся степени агрегации молекул АОТ $N_{\text{каж}}$ от их концентрации в *m*-ксилоле. Как видно, увеличение концентрации АОТ приводит к значительному увеличению $N_{\text{каж}}$, которое описывается кривой, выходящей на плато. Эти данные хорошо коррелируют с данными ПО, полученными ранее для АОТ в бензоле [23]. В смеси иономер–АОТ вклад в понижение упругости пара растворителя $-\Delta R$ обусловлен лишь свободными молекулами АОТ. Вклад частиц комплекса или свободного иономера в ΔR пренебрежимо мал из-за их незначительного количества (концентрация клубков иономера $\sim 4.5 \times 10^{-5}$ моль/л) по сравнению с молекулами АОТ, рабочая концентрация АОТ $\geq 2 \times 10^{-2}$ моль/л. Из сопоставления величин ΔR для смесей иономер–АОТ с калибровочной зависимостью ΔR от концентрации АОТ в отсутствие иономера оценена доля молекул АОТ, связанных с иономером. В табл. 3 приведены такие оценки для смесей SPZn–АОТ и SPNa–АОТ с различным содержанием АОТ. Как следует из данных таблицы, доля молекул АОТ, связанных с иономером, практически не зависит от состава смеси иономер–ПАВ при $[AOТ] \geq 0.02 - 0.03$ моль/л. Это хорошо коррелирует с отсутствием зависимости S смеси иономер–АОТ от концентрации АОТ в том же диапазоне концентраций. Величины $\Phi_{\text{пр}}$ составляют 14 и 23 молекул АОТ на ионогенную группу SPZn ($m = 1.3\%$) и SPNa ($m = 1.4\%$) иономера соответственно. Оцененные аналогичным образом $\Phi_{\text{пр}}$ для иономеров с более высоким содержанием ионогенных групп составляют в среднем 14 - 16 молекул АОТ на ионогенную группу SPZn ($m = 2.6\%$) иономера. На основании приведенных данных можно заключить, что, во-

первых, величина $\Phi_{\text{пр}}$ для изученных иономеров практически не зависит от содержания ионогенных групп в иономере. Во-вторых, природа низкомолекулярного противоиона ионогенной группы иономера одинаково влияет на $\Phi_{\text{пр}}$ комплексов иономер–АОТ и иономер–мицеллы АОТ.

Таким образом, совокупность данных скоростной седиментации и паровой осмосметрии свидетельствует о том, что при взаимодействии иономеров на основе сульфированного ПС с одноименно заряженным ПАВ–АОТ в неполярном растворителе образуются ПКК предельного состава. Очевидно, что в результате образования ПКК, т.е. замены контактов ионогенных групп иономера на контакты с амфильтильными молекулами АОТ, возрастает энтропия иономерного клубка. В разбавленном растворе иономера процесс комплексообразования должен сопровождаться увеличением размеров клубка иономера, о чем свидетельствует уменьшение S в смесях иономер–АОТ, иономер–мицеллы АОТ. Наряду с этим, включение ионогенных групп иономера в полярную область агрегатов АОТ и тем более в водное ядро мицелл АОТ должно сопровождаться

Таблица 3. Количество АОТ f , связанного с иономером в смесях иономер–АОТ в *m*-ксилоле при различных концентрациях АОТ и постоянной концентрации иономера 0.05 осново-моль/л

Иономер	$f \times 10^3$, моль/л (расчетные данные)	$[AOТ]^* \times 10^2$, моль/л
SPZn ($m = 1.3\%$)	8.2	2.0
	8.5	3.4
	9.5	6.6
	9.0	7.3
	9.2	11.3
SPNa ($m = 1.4\%$)	14.2	3.4
	15.2	7.3
	14.9	9.1
	15.7	11.3

* Суммарная концентрация.

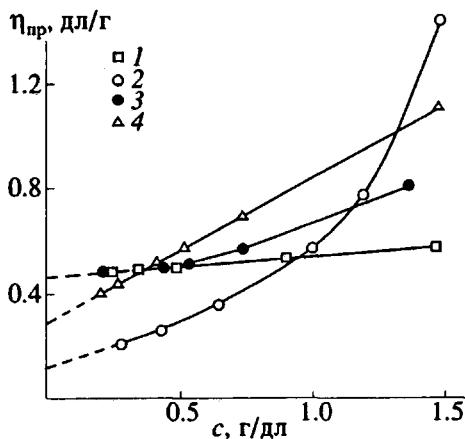


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера *c* в *m*-ксилоле: 1 – ПС; 2 – SPZn (*m* = 1.3%) без АОТ (2), в смеси с АОТ (3), в смеси с мицеллами АОТ (4) [SPZn] : [АОТ] = 2.5 моль/моль.

ся понижением электростатической составляющей свободной энергии системы. Как следует из данных табл. 3, $\Phi_{пр}$ комплексов составляет в среднем 14–23 молекулы АОТ на ионогенную группу SPZn, SPNa иономеров. Вместе с тем в отсутствие иономера для молекул АОТ $N_{как} \leq 12$. Следовательно, иономер способен выполнять дополнительную агрегирующую роль по отношению к АОТ. Следует отметить определение различия в комплексообразовании иономера с АОТ и мицеллами АОТ. Предельный состав, выраженный в количестве молекул АОТ на ионогенную группу иономера для комплексов иономер–мицеллы АОТ оказывается в 2 раза больше. Из данных метода ССД следует, что в смеси иономер–АОТ до достижения $\Phi_{пр}$ в равновесии с частицами комплекса иономер–АОТ присутствует значительное количество свободного АОТ, в то время как мицеллярный АОТ в этих условиях оказывается полностью связанным. Это означает, что константа устойчивости ПКК иономер–мицеллы АОТ выше, чем в случае ПКК иономер–АОТ. Как следует из данных ССД (рис. 1), значения *S* иономер–АОТ и *S* иономер–мицеллы АОТ комплексов предельного состава различаются, что может свидетельствовать также и о структурном различии таких комплексов.

С целью выявления этих различий нами было предпринято исследование ПКК предельных составов с применением методов вискозиметрии и динамического светорассеяния. На рис. 5 представлены зависимости приведенной вязкости $\eta_{пр}$ ПС, SPZn и комплексов SPZn–АОТ, SPZn–мицеллы АОТ предельного состава от концентрации растворов. Поведение иономера хорошо согласуется с общепринятыми представлениями об агрегации ионогенных групп иономера в неполярном растворителе. В разбавленном растворе ($c < 1.0$ г/дл) преобладает внутрицепная агрегация. При этом

$\eta_{пр}$ раствора иономера оказывается существенно ниже $\eta_{пр}$ раствора ПС. В полуразбавленном растворе ($c > 1.0$ г/дл) преобладает межцепная агрегация, приводящая к существенному увеличению $\eta_{пр}$. В присутствии АОТ и мицелл АОТ вязкость ПКК в полуразбавленном растворе оказывается существенно ниже, а в разбавленном выше по сравнению с раствором иономера. Это хорошо согласуется с представлениями об образовании ПКК в результате замены контактов ионогенных групп иономера на контакты иономер–ПАВ. В то же время поведение комплексов SPZn–АОТ, SPZn–мицеллы АОТ заметно различается. Величина $\eta_{пр}$ для комплекса SPZn–мицеллы АОТ практически линейно уменьшается с понижением его концентрации. Вязкость раствора такого комплекса при $c \geq 0.4$ г/дл оказывается выше, а при $c < 0.4$ г/дл – ниже $\eta_{пр}$ комплекса SPZn–АОТ. В случае комплекса SPZn–АОТ можно условно выделить два участка на концентрационной зависимости $\eta_{пр}$: практически линейное уменьшение $\eta_{пр}$ при разбавлении раствора вплоть до $c = 0.5$ г/дл и последующее незначительное изменение $\eta_{пр}$ при $c < 0.5$ г/дл. При этом, как видно на рис. 5, при $c \leq 0.5$ г/дл вязкость комплекса иономер–АОТ совпадает с вязкостью раствора ПС. Это свидетельствует о полном “расшивании” внутрицепных контактов ионогенных групп иономера в таких ПКК. На основании приведенных данных можно заключить, что АОТ более эффективно “расширяет клубок” иономера по сравнению с мицеллами АОТ.

Высказанные предположения о структурном различии комплексов подтверждаются также данными динамического светорассеяния. В табл. 4 приведены значения *z*-среднего коэффициента диффузии D_z SPZn, ПС и ПКК SPZn–АОТ, SPZn–мицеллы АОТ предельного состава в широком диапазоне изменения концентрации иономера в режиме разбавленного раствора. Там же указаны величины $\mu_2/\langle\Gamma\rangle^2$, характеризующие полидисперсность D_z . Как показано нами недавно [24], в разбавленном растворе SPZn–иономера в *m*-ксилоле практически отсутствуют межцепные агрегаты при $c < 0.1$ г/дл (D_z раствора иономера почти не зависит от концентрации). Вместе с тем при $c > 0.1$ г/дл величина D_z уменьшается, а $\mu_2/\langle\Gamma\rangle^2$ растет, что обусловлено межцепной агрегацией иономера. Однако доля межцепных агрегатов в растворе иономера при $c \leq 0.5$ г/дл остается довольно низкой. Как видно в табл. 4, при концентрации иономера 0.2 и 0.5 г/дл величины D_z для комплексов обоих типов оказываются выше, чем D_z иономера. При этом величина $\mu_2/\langle\Gamma\rangle^2$ уменьшается особенно заметно в случае комплекса SPZn–АОТ. Это означает, что доля межцепных агрегатов в растворах ПКК оказывается меньше по сравнению с раствором иономера. Следует отметить, что в случае комплекса иономер–АОТ экспериментальная автокорреляционная функция носит практически моноэкспоненциальный

характер. Это может свидетельствовать об образовании индивидуальных частиц ПКК. В случае же комплекса иономер-мицеллы АОТ автокорреляционная функция имеет более сложный вид, обусловленный присутствием небольшой доли межцепных агрегатов в разбавленном растворе ПКК. При низких концентрациях иономера – 0.07 и 0.03 г/дл автокорреляционная функция имеет моноэкспоненциальный характер для всех изученных растворов. В этом случае значения D_2 , обоих ПКК оказываются ниже, чем для раствора иономера и близкими к величине D_2 раствора ПС. Это также указывает на "расшивание" иономерного клубка ПКК. К сожалению, на основании значений D_2 трудно сделать однозначное заключение о размерах индивидуальных клубков ПКК. Одна из причин этого состоит в возможной диссоциации комплексов иономер-АОТ, иономер-мицеллы АОТ при низких концентрациях.

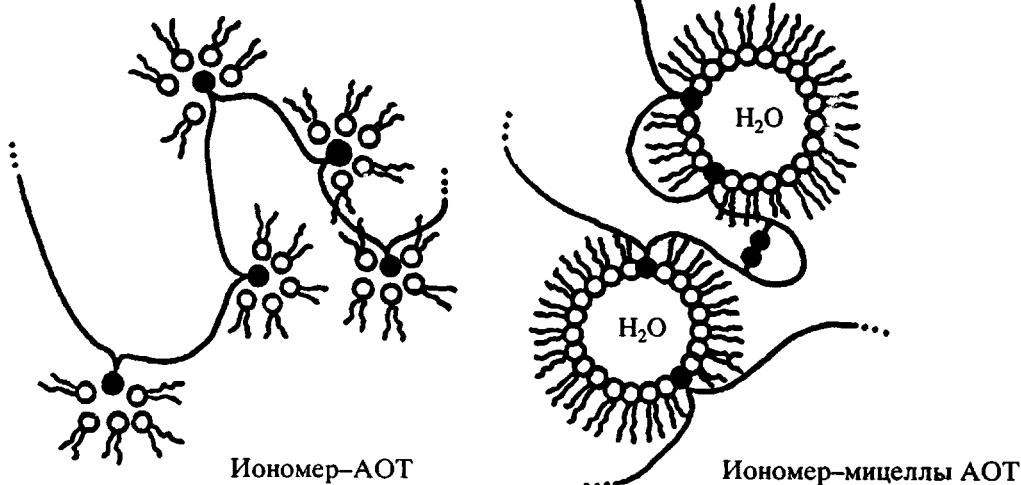
На основании совокупности экспериментальных данных можно заключить, что комплексы иономер-АОТ и иономер-мицеллы АОТ предельного состава обладают различной структурой. Можно предположить, что при образовании комплекса, т.е. замене контактов ионогенных групп иономера на контакты с ПАВ, в том случае, когда АОТ находится в мицеллярной форме, отдельная мицелла выступает в качестве структурной единицы, участвующей как целое в образовании таких контактов. Оценочный расчет показывает, что на одну ионогенную группу иономера в зависимости от ее природы и общего количества таких групп в цепи в среднем приходится 0.21 - 0.66 мицелл. При этом с ростом количества ионогенных групп в цепи иономера среднее число мицелл на одну ионогенную группу иономера падает. Одной из наиболее вероятных причин этого могут быть стерические эффекты, возникающие при "посадке" объемных мицелл на соседние, близко расположенные ионогенные группы. В результате, как это показано на схеме, в комплексе предельного состава иономер-мицеллы

Таблица 4. Данные динамического светорассеяния: z – средний коэффициент диффузии D_2 и параметр полидисперсности распределения по $D_2 - \mu_2/(\Gamma)^2$ для ПС, SPZn ($m = 1.3\%$), иономер + АОТ, иономер + мицеллы АОТ в μ -ксилоле; $[SPZn] : [AOt] = 2.5$ моль/моль

Система	Концентрация полимера, мас. %	$D_2 \times 10^7, \text{ см}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$(\mu_2/(\Gamma)^2) \times 10^2$
ПС	0.03	3.86	1.0 - 3.0
	0.07	3.95	
	0.25	4.05	
	0.50	4.25	
SPZn ($m = 1.3\%$)	0.03	4.53	3.0 - 5.0
	0.07	4.46	
	0.25	3.03	
	0.50	2.36	
SPZn ($m = 1.3\%$)-АОТ	0.03	4.25	5.60*
	0.07	4.01	3.86
	0.20	3.82	3.77
	0.50	3.62	3.89
SPZn ($m = 1.3\%$)-мицеллы АОТ	0.03	4.03	3.94
	0.07	3.90	5.89
	0.20	3.59	9.41
	0.50	3.29	11.70

*Кажущееся увеличение параметра полидисперсности при низких концентрациях обусловлено уменьшением точности метода.

АОТ могут существовать короткие петли, в которых сохраняются контакты ионогенных групп иономера, или одна и та же мицелла может образовывать контакты более, чем с одной ионогенной группой иономера.



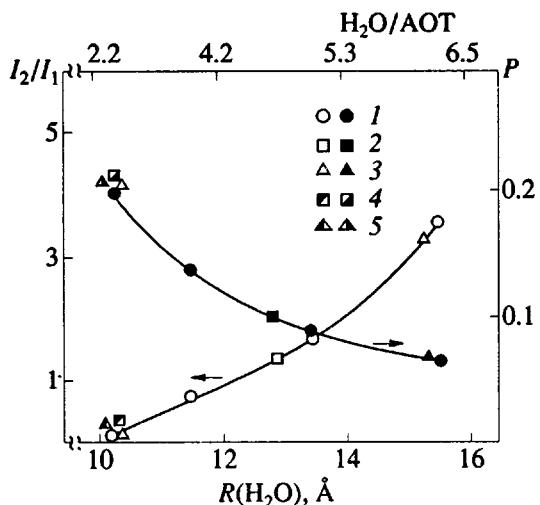


Рис. 6. Зависимость степени поляризации флуоресценции пиранина P , отношения интенсивностей максимумов флуоресценции депротонированной ($\lambda_2 = 517$ нм) и протонированной ($\lambda_1 = 440$ нм) форм пиранина (I_2/I_1) от радиуса водного ядра (R , Å) обращенных мицелл АОТ в *m*-ксилоле в отсутствие иономера (1) и в смесях SPZn ($m = 1.3\%$) + мицеллы АОТ (2, 4), SPZn ($m = 1.3\%$)–АОТ + H_2O (3, 5). 1, 2, 3 – получены по методике А; 4, 5 – по методике В. [SPZn] = 0.05 осново-моль/л; H_2O/AOT – молярное соотношение. [HPTSNa] = 2×10^{-6} моль/л; длина волны возбуждения $\lambda = 400$ нм.

В случае же взаимодействия иономера со слабо агрегированным ПАВ практически каждая ионогенная группа будет вступать в контакт с молекулами АОТ из-за большей их доступности. При этом следует ожидать, что в контакте с ионогенной группой иономера будут принимать участие агрегаты из нескольких молекул АОТ, поскольку в данном случае достигается более эффективная экранировка полярных групп иономера и ПАВ от неполярного растворителя. Это означает, что цепи иономера могут вызывать дополнительную агрегацию молекул АОТ, что и наблюдается экспериментально. Указанные различия в структуре комплексов иономер–АОТ, иономер–мицеллы АОТ объясняют тот факт, что, несмотря на большой объем мицелл и более высокую долю АОТ, связанного в комплексе иономер–мицеллы АОТ, иономерный клубок в таком комплексе имеет более компактную конформацию, чем в комплексе иономер–АОТ. По этой же причине для комплекса SPZn–мицеллы АОТ наблюдается более низкое значение $[\eta]$. Из данных вискозиметрии и динамического светорассеяния следует, что в разбавленном растворе комплекса SPZn–мицеллы АОТ цепи иономера более склонны к межцепной агрегации за счет вовлечения ионогенных групп иономера, принадлежащих

разным иономерным клубкам, в одну мицеллу АОТ. Эта структурная особенность комплекса SPZn–мицеллы АОТ также отражена на схеме.

Как оказалось, структура комплекса иономер–мицеллы АОТ зависит от способа его приготовления. Приведенные до сих пор экспериментальные данные относились к комплексу иономер–мицеллы АОТ, полученному смешением индивидуальных компонентов по методике А, описанной в экспериментальной части. Вместе с тем при альтернативном способе приготовления такого комплекса путем введения воды в уже сформированный комплекс иономер–АОТ или путем смешения иономера с мицеллами АОТ с последующим (в обоих случаях) энергичным встряхиванием смеси в течение часа или ультразвуковым диспергированием в течение 10 - 12 мин (методика В), образуется комплекс иономер–мицеллы АОТ другой структуры. Для выяснения влияния способа приготовления комплекса, а также возможного влияния иономера на размер водного ядра обращенных мицелл АОТ использовали метод флуоресцентной спектроскопии. Известно, что флуоресцентные свойства такого гидрофильного зонда как пиранин (HPTSNa), солюбилизированного в водной полости обращенных мицелл АОТ, зависят от размера водного ядра мицеллы, а значит и от молярного соотношения H_2O/AOT .

Как было показано в работах [25, 26], флуоресцентные свойства HPTSNa претерпевают изменения в области относительно невысоких соотношений H_2O/AOT , при которых состояние молекул воды в обращенных мицеллах АОТ меняется от полностью связанного-гидратированного до свободного. При этом диэлектрическая проницаемость водного ядра мицеллы также претерпевает заметные изменения [27]. Для мицелл в неполярном растворителе (*n*-гептан) появление "свободной" воды соответствует молярному соотношению $H_2O : AOT = 4 - 6$ [28]. В случае HPTSNa-зонда, солюбилизированного в обращенных мицеллах АОТ, следует ожидать увеличения поляризации флуоресценции зонда с уменьшением размера мицелл и доли свободной воды вследствие увеличения микроповерхности водной полости [26]. Наряду с этим следует также ожидать уменьшения интенсивности флуоресценции полосы с $\lambda = 510 - 520$ нм, характерной для депротонированной формы HPTSNa, и одновременного возрастания интенсивности флуоресценции протонированной формы зонда с $\lambda = 430 - 440$ нм [26]. Смещение равновесия в сторону образования протонированной формы HPTSNa по мере уменьшения H_2O/AOT обусловлено уменьшением диэлектрической проницаемости среды и, следовательно, увеличением pK_a молекул HPTSNa в возбужденном состоянии. На рис. 6 приведены зависимости степени поляризации флуоресценции P и отношения интенсивностей флуоресценции I_2/I_1 от радиуса водного ядра мицеллы АОТ в *m*-ксилоле в отсутствие иономера (1) и в смесях SPZn ($m = 1.3\%$) + мицеллы АОТ (2, 4), SPZn ($m = 1.3\%$)–АОТ + H_2O (3, 5). 1, 2, 3 – получены по методике А; 4, 5 – по методике В. [SPZn] = 0.05 осново-моль/л; H_2O/AOT – молярное соотношение. [HPTSNa] = 2×10^{-6} моль/л; длина волны возбуждения $\lambda = 400$ нм.

I_2/I_1 солюбилизированного HPTSNa-зонда от радиуса водного ядра обращенных мицелл АОТ в m -ксилоле. Также приведены P , I_2/I_1 для комплекса SPZn-мицеллы АОТ, с $\text{H}_2\text{O}/\text{AOТ} = 5.0$, полученного непосредственным смешением реагентов и добавлением воды к комплексу SPZn-АОТ по методике *A* и *B*. Радиус водного ядра мицелл АОТ в данной работе не определяли, а воспользовались данными, полученными в работе [21] методом вискозиметрии, где была установлена корреляция между $\text{H}_2\text{O}/\text{AOТ}$ и R для обращенных мицелл АОТ в толуоле. Как видно на рис. 6, в отсутствие иономера уменьшение размера водного ядра мицелл АОТ сопровождается увеличением P и уменьшением I_2/I_1 в полном соответствии с высказанными выше соображениями. Размер водного ядра уже сформированных мицелл АОТ с $\text{H}_2\text{O} : \text{AOТ} = 5.0$ ($R = 13.5 \text{ \AA}$) незначительно уменьшается при взаимодействии с иономером (при приготовлении комплекса по методике *A*), и составляет $\approx 13.0 \text{ \AA}$. В случае комплекса SPZn-мицеллы АОТ, полученного добавлением воды ($\text{H}_2\text{O} : \text{AOТ} = 5.0$) к комплексу SPZn-АОТ (по методике *A*), радиус водного ядра оказывается либо заметно ниже (10.4 \AA), либо выше (15.4 \AA), чем $R = 13.5 \text{ \AA}$ для мицелл АОТ при заданном соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{AOТ} = 5.0$ в смеси. То есть для смесей одного и того же состава, приготовленных по методике *A*, наблюдается заметный разброс в величинах I_2/I_1 и P . Однако если комплекс SPZn-мицеллы АОТ приготовлен по методике *B*, то независимо от того, получен ли он смешением иономера с мицеллами АОТ или введением воды в комплекс SPZn-АОТ предельного состава, в обоих случаях наблюдаются одни и те же экспериментальные значения I_2/I_1 и P , соответствующие (по калибровочной зависимости на рис. 6) радиусу водного ядра $R = 10.4 \text{ \AA}$. Значение $R = 10.4 \text{ \AA}$ для комплекса SPZn-мицеллы АОТ при заданной концентрации SPZn и АОТ и $\text{H}_2\text{O} : \text{AOТ} = 5.0$, достигается в том случае, если на одну ионогенную группу иономера приходится в среднем одна мицелла АОТ. Величина коэффициента седиментации такого комплекса, как нами установлено, совпадает с S для комплекса SPZn-АОТ того же предельного состава.

На основании приведенных данных можно заключить, что методика приготовления влияет на структуру образующегося комплекса иономер-мицеллы АОТ. При этом равновесному состоянию в реакции комплексообразования иономера с мицеллами АОТ будет отвечать комплекс предельного состава, полученный по методике *B*, в котором общее число мицелл АОТ, связанных с цепочкой иономера больше, чем в комплексе, полученном по методике *A*, а размер таких ми-

цилл – меньше по сравнению с их размером в отсутствие иономера.

Таким образом, взаимодействие иономеров и ПАВ в неполярном растворителе приводит к образованию полимер-коллоидных комплексов. Такие реакции протекают в разбавленном растворе и сопровождаются увеличением энтропии амфи菲尔ного клубка иономера в результате замены контактов между ионогенными группами иономера на их контакты с полярными группами молекул ПАВ. Ионогенные группы иономера играют роль молекулярных "якорей", вызывая эффективное связывание мицелл АОТ и слабоаггрированных молекул ПАВ. Структура комплекса иономер-мицеллы АОТ зависит также и от способа его приготовления, т.е. от кинетических факторов.

К.Н. Бакеев и С.А. Чугунов выражают благодарность И.И. Твердохлебовой (Институт элементоорганических соединений Российской академии наук) за помощь при проведении измерений методом паровой осмосметрии, И. Тераока (Нью-Йоркский политехнический университет, США) за помощь и консультации при проведении измерений методом динамического светорассеяния, а также Ю. Ильичеву и К. Солнцеву (МГУ им. М.В. Ломоносова, каф. фотохимии) за помощь при проведении измерений методом поляризованной флуоресценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fitzgerald J.J., Weiss R.A. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. 1988. V. 28. № 1. P. 99.
2. Tant M.R., Wilkes G.L. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1988. V. 28. № 1. P. 1.
3. Mauritz K.A. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1988. V. 28. № 1. P. 65.
4. Lundberg R.D., Phillips R.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1143.
5. Hara M., Wu J.-Li, Lee H. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2214.
6. Pedley A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Rennie A.R. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 9. P. 2494.
7. Lantman C.W., MacKnight W.J., Higgins J.S., Peiffer D.G., Sinha S.K., Lundberg R.D. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1339.
8. MacKnight W.J., Earnest T.R.Jr. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1981. V. 16. № 1. P. 41.
9. Ion-containing Polymers. Physical Properties and Structure. Ed. by Eisenberg A., King M. New York: Acad. Press, 1977.
10. Longworth R. // Developments in Ionic Polymers-1 / Ed by Wilson A.D., Proser H.T. London: Applied Sci. Publ., 1983. Ch. 3.
11. Lundberg R.D., Makowski H.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 9. P. 1921.
12. Lundberg R.D. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 31. № 6. P. 1843.
13. Peiffer D.G., Lundberg R.D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 2051.

14. *Bakeev K.N., Chugunov S.A., MacKnight W.J., Zezin A.B., Kabanov V.A.* // *Macromolecules* (in press).
15. *Makowski H.S., Lundberg R.D., Singhal G.H.* Pat. 3; 870; 841. USA, 1975.
16. *Herrmann U., Schelly Z.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 101. № 10. P. 2665.
17. *Seno M., Araki K., Shiraishi S.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1976. V. 49. № 4. P. 899.
18. *Young R.J., Lovell P.A.* *Introduction to Polymers*, 2nd Ed. London: Chapman and Hall, 1991. P. 173.
19. *Koppel D.D.* // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57. № 11. P. 4814.
20. *Lakowicz J.R.* *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1983. Ch. 5.
21. *Day R.A., Robinson B.H., Clarke J.H.R., Doherty J.V.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1979. V. 75. № 1. P. 132.
22. *Bakeev K.N., MacKnight W.J.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 16. P. 4578.
23. *Tamura K., Schelly Z.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. № 5. P. 1013.
24. *Bakeev K.N., Teraoka I., MacKnight W.J., Karasz F.E.* // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 8. P. 1972.
25. *Bardez E., Goguillon B.-T., Keh E., Valeur B.* // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. № 9. P. 1909.
26. *Kondo H., Miwa I., Sunamoto J.* // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 24. P. 4826.
27. *Menger F.M., Donohue J.A., Williams R.F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. V. 95. № 1. P. 286.
28. *Wong M., Thomas J.K., Nowak T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. № 14. P. 4730; *Wong M., Thomas J.K., Gratzel M.* // *Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 30. № 2. P. 329.

Polymer-Colloidal Complexes Based on Ionomers and Surfactant

K. N. Bakeev*, S. A. Chugunov*, T. A. Larina*
V. J. McKnight**, A. B. Zezin*, and V. A. Kabanov***

**Moscow State University*

Moscow, 119899 Russia

***University of Massachusetts*

Amherst, MA 01003, USA

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 11783 Russia*

Abstract – Complexation between sulfonated polystyrene ionomers and molecules of surfactant, that is, sodium salt of bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate, aerosol OT (AOT), in a nonpolar solvent *m*-xylene was studied by means of ultracentrifugation, vapor pressure osmometry, viscometry, dynamic light scattering, and fluorescent molecular probe technique. In a dilute ionomer solution, complexation involves both weakly aggregated AOT and reversed micelles of AOT. Formation of the AOT–ionomer and ionomer–(AOT micelles) complexes with ultimate composition was proved. Ultimate composition of the complexes was shown to depend on both nature of ionomer ionogenic groups and initial aggregation state of AOT molecules. For the iono-mer–(AOT micelles) and ionomer–AOT complexes, the values of ultimate composition were calculated to be 0.21 - 0.66 AOT micelles per one ionogenic group and 14 - 23 AOT molecules per one ionogenic group, respectively. Some speculations concerning the structure of the above complexes were presented.