

УДК 541.64:539.2:532.77

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА СМЕСЕЙ СЛАБОЗАРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 1995 г. О. Е. Филиппова, Н. Л. Ситникова, С. Г. Стародубцев

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

Поступила в редакцию 27.04.94 г.

Исследована надмолекулярная структура смесей слабозаряженных полиэлектролитов в водном растворе на примере системы сополимер акриламида с винилсульфокислотой-поли(1-винил-1,2,4-триазол)-вода. Построена фазовая диаграмма указанной трехкомпонентной системы. Показано, что разделение системы на две макроскопические фазы сопровождается образованием микродоменных структур в одной или в обеих фазах в зависимости от исходной концентрации компонентов. При помощи метода спектров мутности рассчитан размер надмолекулярных ассоциатов. Определенный экспериментально радиус надмолекулярных частиц (0.1 мкм) лежит в пределах предсказанного теоретически диапазона размеров микродоменов в смесях слабозаряженных полиэлектролитов.

Одним из важнейших направлений создания новых полимерных материалов является получение смесей на основе двух или более полимеров с различающимися свойствами. Однако в смесях разнородных полимеров очень сильна тенденция к сегрегации компонентов, что существенно затрудняет их использование. Основная причина несовместимости полимеров – незначительный выигрыш энтропии при смешении длинноцепочных макромолекул. Поэтому даже небольшое отталкивание между звенями разных полимеров приводит к фазовому расслоению [1, 2].

Одним из наиболее простых способов улучшения совместимости полимеров является введение в состав макромолекул групп, взаимодействующих друг с другом за счет водородных связей [3 - 6], ионных или ион-дипольных взаимодействий [7 - 14]. Ранее был предложен способ улучшения совместимости полимеров в средах с высокой диэлектрической проницаемостью путем введения небольшого количества заряженных групп только в один из полимерных компонентов [13]. Это позволяет увеличить энтропию смешения за счет существенного вклада трансляционной энтропии противоионов.

В работе [14] нами было изучено влияние ионных взаимодействий между положительно заряженными группами, введенными в состав одного полимерного компонента, и отрицательно заряженными группами, введенными в состав другого полимерного компонента, на совместимость полимеров в водном растворе при отсутствии противоионов. Объектами исследования служили сополимер акриламида с винилсульфокислотой (СПАВ) и поли(1-винил-1,2,4-триазол) (ПВТ). Было найдено, что введение всего 2 мол. % заря-

женных групп в полимерные компоненты приводит к существенному улучшению совместимости.

Теоретическое рассмотрение показало [15, 16], что в смеси слабозаряженных полиэлектролитов возможно не только макрофазное, но и микрофазное расслоение. При микрофазном расслоении происходит образование микродоменной структуры, в которой обеспечиваются энергетически выгодные контакты между звеньями одного и того же полимера, в то же время сохраняются ионные взаимодействия между противоположно заряженными группами разных полимеров. Экспериментальное изучение микрофазного расслоения в смесях слабозаряженных полимеров позволило бы открыть путь к созданию новых полимерных материалов с легко варьируемой макроструктурой.

Цель настоящей работы – исследование надмолекулярной структуры смесей слабозаряженных полимеров в водных растворах на примере тройной системы СПАВ–ПВТ–вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

СПАВ получали радикальной сополимеризацией акриламида и винилсульфокислоты в смеси вода–этанол в объемном отношении 3 : 2. Концентрация акриламида составляла 8%, винилсульфокислоты – 1%. В качестве инициатора использовали редокс-систему: персульфат аммония (ПСА) (4.4×10^{-3} моль/л) и N,N,N',N'-тетраметил этилендиамин (ТМЭДА) (4.4×10^{-3} моль/л). Сополимеризацию проводили при комнатной температуре в течение 7 суток. Длительное время, необходимое для сополимеризации, установлено, по-видимому, тем, что в кислой среде ТМЭДА не может выполнять свою функцию катализатора распада перекиси, и сополимеризация протекает

за счет самопроизвольного распада ПСА. После окончания сополимеризации СПАВ высаживали в семи - десятикратный избыток этанола.

Молекулярную массу полученного СПАВ определяли вискозиметрически, используя формулу (1) [17] для характеристической вязкости поликарбамата в 1M растворе NaNO_3 в воде при 25°C.

$$[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} M_{\eta}^{0.66} \quad (1)$$

Молекулярная масса СПАВ составляла 12.5×10^4 . Содержание групп SO_3H , определенное титрованием раствора СПАВ 0.001N NaOH , составляло 2.0 ± 0.1 мол. %.

В работе использовали ПВТ, полученный радикальной полимеризацией, с $M = 6.0 \times 10^4$ и $M_w/M_n = 2.15$.

Фазовая диаграмма тройной системы СПАВ-ПВТ-вода получена при 25°C. Бинодали строили путем определения состава существующих фаз [18]. При построении фазовых диаграмм составы фаз выражали в массовых долях.

Водные растворы СПАВ и ПВТ известных концентраций смешивали и заливали в запаянные с одной стороны стеклянные пипетки с внутренним диаметром 0.25 см и герметично закрывали. Пипетки держали в терmostатируемом шкафу при 25°C до завершения фазового разделения. Затем определяли объемы фаз, фазы разделяли и высушивали в вакуумном сушильном шкафу до постоянной массы.

Содержание СПАВ и ПВТ в сухом остатке каждой фазы определяли методом ИК-спектроскопии. Для этого сухие остатки каждой фазы растворяли в D_2O , растворы заливали в кюветы из CaF_2 толщиной 0.005 см. ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре с фурье-преобразованием IFS-45 фирмы "Брукер" (ФРГ) в области 1900 - 1300 cm^{-1} . Концентрацию СПАВ определяли по интегральной интенсивности полосы амидной группы при 1640 cm^{-1} [19], а концентрацию ПВТ - по интегральной интенсивности полосы триазольного кольца при 1513 cm^{-1} . Типичные ИК-спектры верхней и нижней фаз одной из полимерных смесей СПАВ-ПВТ-вода представлены на рис. 1.

Надмолекулярную структуру смесей полимеров исследовали при помощи метода спектров мутности. Спектры мутности снимали на спектрофотометре 4050 Ultrospec II фирмы LKB (Швеция) в области $\lambda = 400 - 900$ нм при комнатной температуре. Толщина кюветы 1 см. В кювету сравнения заливали дистиллированную воду. Спектры мутности каждой фазы измеряли не менее трех раз, как результат использовали средние значения D .

Для расчета по методу спектров мутности параметров дисперсных систем (размера частиц, концентрации дисперсной фазы и др.) необходимо экспериментально определить величину волн-

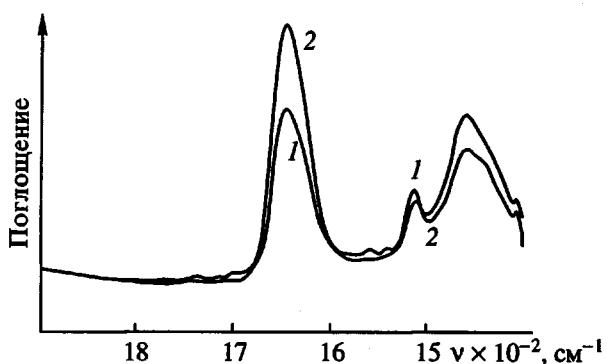


Рис. 1. ИК-спектры верхней (1) и нижней (2) фаз тройной системы СПАВ-ПВТ-вода с исходным содержанием СПАВ 9.5% и ПВТ 9.5%.

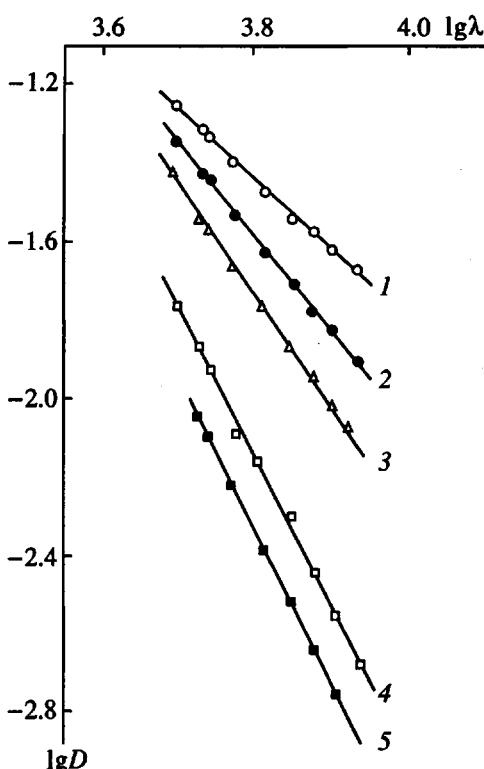


Рис. 2. Зависимости $\lg D - \lg \lambda$ для верхних (1 - 3, 5) и нижних (4) фаз системы СПАВ-ПВТ-вода при различном исходном содержании компонентов: 1 - 11.0% СПАВ, 11.0% ПВТ; 2, 4 - 11.6% СПАВ, 7.7% ПВТ; 3 - 9.5% СПАВ, 9.5% ПВТ; 5 - 7.0% СПАВ, 7.0% ПВТ.

нового экспонента n из соотношения Ангстрема для мутности $\tau \sim \lambda^{-n}$ и величину относительного показателя преломления частиц m [20 - 22]. Величину волнового экспонента определяли из зависимости логарифма оптической плотности D от логарифма длины волны λ , полученной экспериментально. На рис. 2 представлены графики зависимости $\lg D - \lg \lambda$ для смесей СПАВ-ПВТ-вода различного состава. В исследуемом интервале

Характерные параметры надмолекулярных частиц в полимерных смесях СПАВ-ПВТ-вода различного состава

| Содержание компонентов в исходной смеси, мас. % | | Фаза* | <i>n</i> | α | r_w , мкм |
|---|------|-------|----------|----------|-------------|
| СПАВ | ПВТ | | | | |
| 7.0 | 7.0 | -** | 4.00 | -*** | |
| 8.0 | 8.0 | -** | 4.00 | -*** | |
| 8.5 | 8.5 | A | 2.75 | 1.4 | 0.11 |
| 9.0 | 9.0 | A | 3.00 | 1.2 | 0.09 |
| 9.5 | 9.5 | A | 2.75 | 1.4 | 0.11 |
| 10.5 | 10.5 | A | 2.70 | 1.4 | 0.11 |
| 10.5 | 10.5 | B | 1.48 | 5.2 | 0.41 |
| 11.0 | 11.0 | A | 2.00 | 3.4 | 0.27 |
| 11.0 | 11.0 | B | 0.80 | 7.0 | 0.55 |
| 11.5 | 11.5 | A | 3.10 | 1.2 | 0.09 |
| 11.6 | 7.7 | A | 2.50 | 1.6 | 0.12 |
| 11.6 | 7.7 | B | 4.00 | -*** | |

* А – верхняя, В – нижняя фаза.

** Нет расслоения.

*** За пределами возможностей метода спектров мутности, который позволяет характеризовать лишь системы с эквивалентным радиусом частиц 0.03 - 3.0 мкм.

длин волн (400 - 900 нм) соответствующий график представляет прямую линию, тангенс угла наклона которой и позволяет рассчитать величину волнового экспонента *n* (таблица).

Относительный показатель преломления *m* оценивали по формуле $m = \mu/\mu_0$, где μ и μ_0 – показатели преломления вещества частиц и дисперсионной среды ($\mu_0 = 1.33$). Показатели преломления пленок СПАВ и ПВТ измеряли при помощи рефрактометра. Они составляют 1.66 и 1.62 соответственно.

Определив экспериментально значения волнового экспонента *n* и относительного показателя преломления *m*, по таблицам $n = n(\alpha, m)$ [21] находили соответствующую величину относительного размера надмолекулярных частиц α в каждой фазе. Средний радиус надмолекулярных частиц рассчитывали по формуле [22]

$$r_w = \frac{\alpha \lambda_{\text{ср}}}{2\pi}, \quad (2)$$

где $\lambda_{\text{ср}}$ – среднее значение из используемого диапазона длин волн, деленное на μ_0 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Надмолекулярную структуру смесей слабозаряженных полимеров изучали на примере смесей СПАВ и ПВТ. Вода была выбрана в качестве растворителя, так как в водных растворах ионные

группы диссоциированы благодаря высокой диэлектрической проницаемости среды. Поскольку винилсульфокислота является сильной кислотой, ее группы SO_3H практически полностью диссоциируют в воде. Протоны винилсульфокислоты переходят к основным атомам азота ПВТ. Зная pK_0 ПВТ ($pK_0 = 3.08$ [23]), легко показать, что в условиях эксперимента 99% протонов связывается со звенями ПВТ. Таким образом, в выбранной системе СПАВ несет слабый отрицательный заряд, ПВТ – слабый положительный заряд, противоионы практически отсутствуют. Следует отметить, что положительные заряды ПВТ не фиксированы, а могут перемещаться вдоль цепи одной макромолекулы и переходить на другие молекулы ПВТ.

Фазовая диаграмма тройной системы СПАВ-ПВТ-вода представлена на рис. 3. Как уже отмечено выше, теоретически показано, что при макрофазном расслоении в смесях слабо заряженных полиэлектролитов возможно образование надмолекулярных ассоциатов в одной из фаз. Был даже оценен размер этих ассоциатов [15, 16]. По данным теоретических расчетов, период микродоменной структуры, как правило, должен быть порядка 0.1 мкм.

Ассоциаты такого размера можно изучать при помощи метода спектров мутности [20], который позволяет рассчитывать размеры и концентрацию надмолекулярных частиц, не подвергая систему какому-либо химическому воздействию.

Метод спектров мутности базируется на результатах точной теории рассеяния света на частицах шарообразной формы произвольного размера [20]. С помощью различных вариантов метода спектров мутности можно получить довольно полную информацию о плохо определенных дисперсных системах, в которых оценка концентрации надмолекулярных частиц и относительного показателя преломления *m* вызывает принципиальные трудности или просто невозможна. Специально для характеристики плохо определенных систем был разработан вариант метода светорассеяния, основанный на аппроксимации спектральной зависимости мутности $\tau = \tau(\lambda)$ в достаточно узком диапазоне длин волн степенной функцией $\tau = A\lambda^{-n}$, где волновой экспонент является функцией относительного размера частицы α и относительного показателя преломления *m* и не зависит от концентрации частиц. Показано [20, 21], что при $2 < n < 4$ практически отсутствует зависимость *n* от *m*. Таким образом, в этом диапазоне значений волнового экспонента *n* возможно надежное определение размера частиц даже в том случае, если величина *m* неизвестна.

В системе, исследуемой в настоящей работе, трудно точно определить значения показателя преломления вещества надмолекулярных частиц μ .

В том случае, если эти частицы не содержат растворителя, μ должно составлять $\sim 1.62 - 1.66$. Для этого примера "сухих" частиц и сделана оценка относительного показателя преломления m ($m = 1.23$). Если исследуемые надмолекулярные частицы содержат воду, то значения μ , а следовательно, и относительного показателя преломления m должны быть меньше.

Результаты расчета среднего радиуса частиц r_w и их относительного размера α для каждой фазы исследованных полимерных смесей представлены в таблице. Как видно, для верхних фаз расслоенных смесей СПАВ-ПВТ-вода значения волнового экспонента лежат в пределах от 2.0 до 3.1. Следовательно, для этого случая даже при недостаточно точном значении относительного показателя преломления m возможно надежное определение размера частиц. Расчет показал, что верхние фазы смесей СПАВ-ПВТ-вода содержат надмолекулярные ассоциаты с размером порядка 0.1 мкм, что лежит в пределах предсказанного теоретически диапазона возможных размеров микродоменов в смесях слабозаряженных полиэлектролитов [15, 16].

Нижние фазы, как правило, содержат надмолекулярные ассоциаты заметно большего размера, чем верхние (таблица). Следует отметить, что при некоторых составах исходной смеси (например, 11.6% СПАВ, 7.7% ПВТ) нижние фазы не содержат надмолекулярных ассоциатов или по крайней мере ассоциаты в этой фазе меньше 0.03 мкм (нижнего предела возможности определения размера частиц при помощи метода спектров мутности). В верхних же фазах надмолекулярные ассоциаты были обнаружены при всех исследованных составах смесей. Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что при макрофазовом расслоении смеси слабозаряженных полиэлектролитов возможно образование микродоменной структуры или в обеих макрофазах, или только в одной из них в зависимости от исходной концентрации компонентов.

Можно было полагать, что надмолекулярные ассоциаты возникают в процессе спинодального распада системы при фазовом расслоении, а затем исчезают при установлении равновесия в системе. В таком случае можно ожидать изменения спектров мутности отдельных фаз с течением времени. Чтобы проверить это предположение, спектры мутности каждой фазы снимали через 1, 3 и 21 день после появления фазовой границы. Полученные таким образом экспериментальные данные для отдельных фаз представлены на рис. 4. Видно, что наклон прямых в координатах $\lg D - \lg \lambda$, а следовательно, и величина волнового экспонента, не меняются во времени. Таким образом, можно сделать заключение, что наблюдаемые в на-

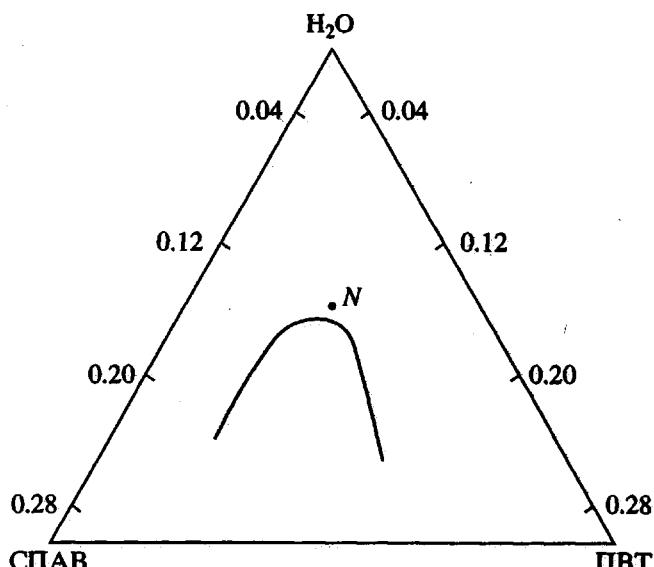


Рис. 3. Фазовая диаграмма тройной системы СПАВ-ПВТ-вода при 25°C.

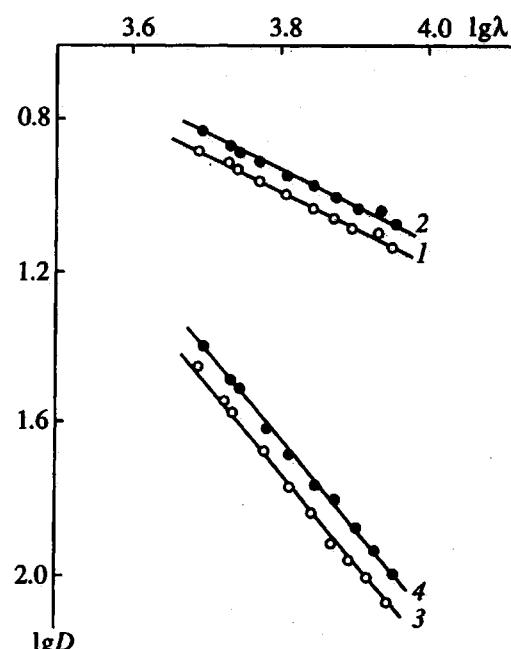


Рис. 4. Зависимости $\lg D - \lg \lambda$ для нижней фазы смеси СПАВ-ПВТ-вода с исходным содержанием СПАВ 11.0%, ПВТ 11.0% (1, 2) и для верхней фазы смеси СПАВ-ПВТ-вода с исходным содержанием СПАВ 8.5%, ПВТ 8.5% (3, 4) через 3 (1, 3) и 21 сут (2, 4) после появления границы раздела фаз.

стоящей работе надмолекулярные ассоциаты соответствуют равновесному состоянию системы.

Теоретическое рассмотрение показало [15, 16], что области существования микродоменных структур должны находиться внутри бинодали на фазо-

вой диаграмме, т.е. в области макрофазового разделения системы. В диапазоне же концентраций полимеров, соответствующем фазовой совместимости, не должно наблюдаться микрофазного расслоения. Чтобы проверить предсказания теории, нами была изучена тройная система СПАВ–ПВТ–вода при концентрациях СПАВ и ПВТ 8%. Состав этой смеси соответствует точке N на фазовой диаграмме, лежащей вблизи бинодали в области фазовой совместимости. В исследуемом диапазоне длин волн эта смесь слабо рассеивает свет. Величина волнового экспонента для нее равна четырем (таблица). Соответствующие размеры ассоциатов не могут быть определены при помощи используемого в настоящей работе варианта метода спектров мутности, ибо рассчитанные величины относительного размера частиц приведены в таблице лишь для $n < 3.4$ [20]. Поскольку используемый вариант метода спектров мутности позволяет характеризовать лишь системы с эквивалентным радиусом частиц 0.03–3 мкм, можно утверждать, что размер частиц в указанной смеси меньше указанной величины. Аналогичный результат получен и для тройной системы с более низкими концентрациями СПАВ и ПВТ (7% СПАВ, 7% ПВТ) (таблица). Следовательно, надмолекулярные ассоциаты образуются лишь в условиях фазового разделения системы, что соответствует предсказаниям теории [15, 16].

Таким образом, в настоящей работе экспериментально обнаружено образование надмолекулярных ассоциатов в отдельных фазах расслоившихся смесей слабозаряженных полиэлектролитов, предсказанное ранее теоретически.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paul D.R., Newman S. *Polymer Blends*. New York: Acad. Press, 1978.
2. Olabisi D., Robeson L.M., Shaw M.T. *Polymer-Polymer Miscibility*. New York: Acad. Press, 1979.
3. Jiang M. // *Polym. Bull. Berlin*. 1989. V. 21. № 9. P. 599.
4. Chen C.T., Morawetz H. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 1. P. 159.
5. Cao X.Y. // *Makromol. Chem.* 1989. B. 190. № 1. S. 117.
6. Kim H.J. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 8. P. 3374.
7. Smith P., Eisenberg A. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1983. V. 21. 1 № 1. P. 223.
8. Natansohn A., Rutkowska M., Eisenberg A. // *Polymer*. 1987. V. 28. P. 885.
9. Natansohn A., Eisenberg A. // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 1. P. 323.
10. Rutkowska M., Eisenberg A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1984. V. 29. № 2. P. 755.
11. Rutkowska M., Eisenberg A. // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № 2. P. 821.
12. Smith P., Hara M., Eisenberg A. // *Current Topics in Polymer Science*. 1987. V. 2. P. 255.
13. Василевская В.В., Хохлов А.Р., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 930.
14. Philippova O.E., Starodubtzev S.G. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1993. V. 14. P. 421.
15. Nyrkova I.A., Doi M., Khokhlov A.R. // *Polym. Prepr.* 1993. V. 34. № 1. P. 926.
16. Nyrkova I.A., Khokhlov A.R., Doi M. // *Macromolecules*. (in press).
17. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 30.
18. Несторов А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Справочник. Киев: Наукова думка, 1987. С. 10.
19. Наканиси К. ИК-спектры и структура органических соединений. М.: Мир, 1965.
20. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1977.
21. Кленин В.И. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1991.
22. Алексеева В.М., Фихман В.Д., Кленин В.И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2532.
23. Ермакова Е.Г., Татарова Л.А., Грица А.И., Кузнецова Н.П., Чипанина И.Н., Лопырев В.А. // Химия гетероциклических соединений. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1984. Т. 10. С. 1412.

Supermolecular Structure of the Blends of Weakly Charged Polymers in Aqueous Solution

O. E. Filippova, N. L. Sitnikova, and S. G. Starodubtsev

Moscow State University, Moscow, 119899 Russia

Abstract – Supermolecular structure of the blends of weakly charged polymers in aqueous solution was examined using the system poly(acrylamide-*co*-vinylsulfonic acid)-poly(1-vinyl-1,2,4-triazole)-water as an example. Phase diagram of this ternary system was deduced. Separation of the system into two macroscopic phases was found to be accompanied by the formation of microdomain structures in one or in both phases, depending on the initial concentrations of components. Dimensions of supermolecular associates were calculated from turbidity spectra. Experimentally determined radius of supermolecular particles (0.1 mm) lay within the range theoretically predicted for microdomains in blends of weakly charged polyelectrolytes.