

УДК 541.64:532.73

АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА¹

© 2003 г. И. В. Благодатских*, О. В. Васильева*, С. В. Быков**,
М. Л. Кештov*, А. Р. Хохлов***

* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

** Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

*** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы
Поступила в редакцию 19.11.2002 г.
Принята в печать 21.05.2003 г.

Методом химической модификации получен новый гидрофобно модифицированный поливиниловый спирт с карбоксиалкильными радикалами формулы $-(CH_2)_nCOOH$ ($n = 4, 7, 10$) в качестве боковых групп, присоединенных к основной цепи через простую эфирную связь. Содержание модифицированных звеньев 2.5–10 мол. %. Строение полимеров подтверждено ИК- и ЯМР-спектроскопией, молекулярно массовые характеристики определены методом ГПХ. Методами динамического рассеяния света и флуоресцентной спектроскопии с пиреном в качестве пробы продемонстрировано наличие ассоциации в водных растворах полимеров. Показано, что гидрофобная ассоциация происходит в области разбавленных растворов при концентрациях существенно ниже концентрации перехода к полуразбавленным растворам c^* с образованием агрегатов размером 100–200 нм. Критическая концентрация агрегации падает с увеличением длины гидрофобной цепи и степени модификации полимера.

ВВЕДЕНИЕ

ПВС – синтетический водорастворимый полимер, который производится в больших масштабах и находит широкое применение в различных областях техники в качестве волокон, пленок, эмульгаторов, аппретирующих добавок в текстильной и бумажной промышленности и т.д. В связи с возникновением новых потребностей техники в последние годы усилился интерес к модификации известных полимеров, благодаря которой можно придать им новые свойства и расширить спектр их применения. В качестве примера можно привести исследования в области создания ассоциирующих полимеров с гидрофобными группами на базе таких водорастворимых полимеров, как полиакриламид, ПЭО и ПВС.

Гидрофобно модифицированные полимеры проявляют свойства поверхностно активных веществ и регуляторов вязкости благодаря ассоциации гидрофобных групп и образованию обратимой физической сетки из гидрофобных доменов. В последнее время возрос интерес как к гидрофобной модификации ПВС [1–4], так и к его функциональной модификации путем введения различных полярных и ионогенных групп [5–8]. Обзор основных направлений и способов модификации ПВС можно найти в работе [9].

Поверхностная и межфазная активность гидрофобно модифицированного ПВС, полученного модификацией ПВС алкильными цепями, присоединенными через уретановые связи, изучена в работах [1–3]. Синтез гидрофобно модифицированного ПВС с простыми эфирными связями путем взаимодействия ПВС с бромалкилом описан в работе [4]. Отмечена нерастворимость модифицированных полимеров в воде. Для придания им

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы NATO SfP (проект 973925) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-3268).

E-mail: inna@pmc.ineos.ac.ru (Благодатских Инна Васильевна).

растворимости в цепи ПВС вводили ионогенные сульфогруппы.

В данной работе получена серия модифицированных образцов ПВС, содержащих в качестве боковых цепей гидрофобные алкиленовые радикалы разной длины с карбоксильными группами на концах. Метод химической модификации через образование гидролитически устойчивой простой эфирной связи подобен методу, использованному в работе [4]. Таким способом одновременно с гидрофобной модификацией достигается функциональная модификация, которая способствует также увеличению растворимости полимеров. Способность к агрегации в водных растворах исследована методами флуоресцентной спектроскопии и динамического рассеяния света (ДРС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПВС фирмы "Aldrich" со степенью гидролиза 98–99% и номинальной молекулярной массой $M_w = (12.4–18.6) \times 10^4$. N-Метил-2-пирролидон (МП) фирмы "Fluka" и ω-бромалкилкарбоновые кислоты общей формулы $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, где $n = 4, 7, 10$, фирмы "Aldrich" применяли без дополнительной очистки. Полимеры растворяли в деионизированной воде, приготовленной на установке фирмы "Миллипур".

Ниже приведена методика проведения реакции модификации, аналогичная описанной в работе [4].

4.4 г (0.1 моля) ПВС растворяли в 100 мл МП при 130°C и охлаждали до 50°C. Реакционную смесь непрерывно перемешивали в атмосфере аргона. Добавляли 1.81 г ω-бромвалериановой кислоты (0.01 моля) и затем в течение 1.5 ч по каплям вводили раствор 1.12 г (0.01 моля) *трет*-бутиксилата калия в МП. Реакцию продолжали еще 3 ч после окончания добавления основания. Относительно низкая температура синтеза и медленное введение основания являются необходимыми условиями для предотвращения побочных реакций. Полимер осаждали ацетоном, отфильтровывали, дважды промывали ацетоном и сушили в вакууме при 70°C в течение дня.

Получены полимеры со степенью модификации 2.5, 5 и 10 мол. % и числом метиленовых групп в цепи $n = 4, 7$ и 10. В работе приняты следующие обозначения: $n7–10$ означает модифици-

рованный ПВС с числом метиленовых групп в боковой цепи 7 и степенью модификации 10 мол. %.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре "Bruker AMX-400" с рабочей частотой 400.13 и 100.61 МГц соответственно. ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Perkin-Elmer" (модель 1720X).

Молекулярно массовые характеристики гидрофобно модифицированного ПВС определяли методом ГПХ на приборе фирмы "Waters", состоящем из насоса M501, инжектора UK6, рефрактометра M410 и системы обработки данных Millenium. Использовали смесь 0.05 М NaNO_3 -ацетонитрил 8 : 2 в качестве элюента и колонку "Ultrahydrogel 1000" № 1 (для образца $n10–10$ – смесь 0.1 М NaNO_3 -ацетонитрил 8 : 2 и колонку "Ultrahydrogel 1000" № 2). Скорость потока составляла 0.5 мл/мин, температура – 30°C. Добавление ацетонитрила к элюенту позволило избежать искажения хроматограмм, вызванного удерживанием гидрофобных участков полимера на сорбенте. Низкомолекулярную соль вводили для подавления электростатических взаимодействий заряженных групп полимера с зарядами, имеющимися на поверхности сорбента. Калибровку проводили по стандартным образцам ПЭО фирмы "Polymer Standards Service-USA Inc".

Растворы полимеров готовили при нагревании до 85–95°C и перемешивании с помощью магнитной мешалки. После того, как раствор становился прозрачным, его выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. Исключение составлял образец $n10–10$, для полного растворения которого требовалось более длительное время. Концентрация растворов для ГПХ равна 0.1 г/дл.

Эксперименты по динамическому рассеянию света выполняли на приборе "PhotoCor Complex" (фирма "ФотоКор", Россия), снабженном автоматическим гониометром, мультивременным коррелятором реального времени "PhotoCor-FC" и гелий-неоновым лазером "Uniphase 1135P" мощностью 20 мВт в качестве источника света. Измерения проводили при угле рассеяния 90° и температуре 25°C. Растворы обеспыливали фильтрованием через мембранные "Durapore" с диаметром пор 0.45 мкм ("Millipore").

Гомодинную корреляционную функцию интенсивности $G^{(2)}(t)$ определяли в интервале вре-

мен задержки от 1×10^{-5} до 10 с. Считая движения частиц независимыми, с точностью до членов порядка $1/N$ (N – число рассеивателей) мы можем воспользоваться соотношением Зигерта

$$g^{(2)}(t) = 1 + \beta |g^{(1)}(t)|^2,$$

где $g^{(2)}(t) = G^{(2)}(t)/G^{(2)}(\infty)$ – нормированная корреляционная функция рассеяния, $G^{(2)}(\infty)$ – экспериментально определяемая базовая линия, β – фактор когерентности, $g^{(1)}(t)$ – нормированная автокорреляционная функция поля.

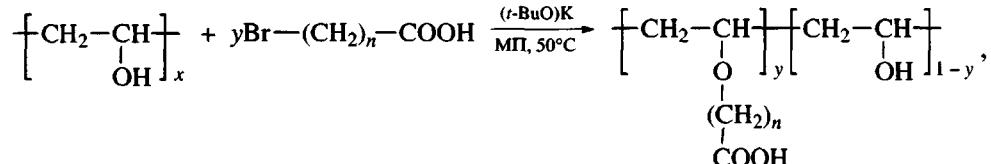
В разбавленных растворах монодисперсных частиц при условии $q\langle R^2 \rangle^{1/2} \ll 1$ ($q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ – волновой вектор, θ – угол рассеяния, $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ – среднеквадратичный радиус инерции) автокорреляционная функция поля связана с поступательной диффузией:

$$g^{(1)}(t) = \exp(-t/\tau) = \exp(-\Gamma t) = \exp(-Dq^2 t)$$

$$D = \lim_{q \rightarrow 0} (\Gamma/q^2)$$

Здесь τ – время релаксации рассматриваемого релаксационного процесса, $\Gamma = 1/\tau$ – скорость релаксации, D – коэффициент поступательной диффузии. Если в системе имеется непрерывный набор независимых релаксационных процессов, то $g^{(1)}(t)$ является взвешенной суммой индивидуальных вкладов

$$g^{(1)}(t) = \int_0^\infty A(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau,$$



где $n = 4, 7, 10$; $y = 0.0025, 0.05, 0.1$.

Строение гидрофобно модифицированного ПВС подтверждено данными спектроскопии ИК-фурье, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . В частности, во всех спектрах гидрофобно модифицированного ПВС в области 1700 cm^{-1} присутствуют характерные сигналы, относящиеся к карбонилам групп COOH, в то время как в спектрах исходного ПВС эти сиг-

налы отсутствуют. Благодаря вкладу боковых цепей модифицированных звеньев также сильно увеличивается интенсивность сигнала в области 2900 cm^{-1} , соответствующего метиленовым группам. В протонных спектрах в области 1.3 м.д. наблюдается интенсивный сигнал от метиленовых групп боковой цепи и в области 3.8 м.д. – широкий сигнал, относящийся к CH-группам ПВС. Более

где $A(\tau)$ – функция распределения по τ интенсивности рассеянного света. Распределения по временам релаксации получены методом обратного преобразования Лапласа с использованием программы CONTIN. Для каждого обнаруженного в спектре времен релаксации пика, согласно соотношениям $D = 1/q^2\tau$ и $D = kT/6\pi\eta R_h$ (η – вязкость растворителя, k – константа Больцмана, τ – положение максимума пика), определяли коэффициенты взаимодиффузии D при данной концентрации и кажущиеся гидродинамические радиусы R_h [10].

Исследования методом флуоресцентной спектроскопии проводили на приборе "Hitachi MPF-3", используя пирен в качестве флуоресцентной пробы. Пирен, полученный от фирмы "Fluka", трижды перекристаллизовывали из абсолютного этанола. Для возбуждения использовали длину волны 338 нм. В колбу, содержащую 3 мл раствора полимера заданной концентрации, добавляли 0.012 мл раствора пирена в абсолютном этаноле (2×10^{-4} моль/л). Определяли параметр полярности пирена I_1/I_3 , равный соотношению интенсивностей полос при 371 нм I_1 и 383 нм I_3 в спектре испускания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модификацию ПВС проводили по следующей схеме:

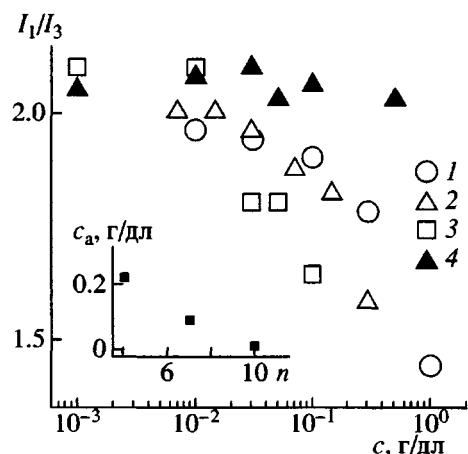


Рис. 1. Зависимость параметра полярности пирена от концентрации полимера для гидрофобно модифицированного ПВС со степенью модификации 10 мол. %: 1 – $n=4$ –10, 2 – $n=7$ –10, 3 – $n=10$ –10 и 4 – ПВС. На вставке показана зависимость критической концентрации агрегации c_a от числа метиленовых групп в гидрофобном радикале.

информационным является спектр ЯМР ^{13}C . Во всех спектрах ЯМР ^{13}C в области 170 м.д. присутствуют сигналы, характерные для углерода групп COOH.

Определенные методом ГПХ молекулярно-массовые характеристики полученных модифицированных ПВС и исходного ПВС приведены в табл. 1. Рассчитанная из характеристической вязкости по уравнению $\lg M = 4.865 + 1.32 \lg [\eta]$ [11,

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики гидрофобно модифицированного ПВС, определенные методом ГПХ

Образец	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Серия 1*				
ПВС	44.8	82.5	145	1.84
$n=2.5$	39.1	79.1	163	2.02
$n=5$	36.0	67.7	120	1.88
$n=10$	47.0	89.5	175	1.90
$n=7.5$	37.3	72.1	128	1.93
$n=5$	38.8	74.8	132	1.93
$n=10$	38.6	68.4	111	1.77
$n=10.2.5$	33.8	68.1	141	2.01
Серия 2**				
ПВС	32.0	84.5	170	2.64
$n=10$	21.500	61.9	150	2.88

* Элюент 0.05 М NaNO_3 –ацетонитрил (8 : 2), колонка № 1.

** Элюент 0.1 М NaNO_3 –ацетонитрил (8 : 2), колонка № 2.

12] молекулярная масса $M_\eta = 9.3 \times 10^4$ исходного ПВС удовлетворительно совпадает с ММ, полученной методом ГПХ. Молекулярные массы модифицированных образцов незначительно отличаются от соответствующих величин для исходного образца. Небольшие изменения кажущихся ММ могут быть связаны с конформационными изменениями, обусловленными химической модификацией макромолекул.

Способность к агрегации в разбавленных растворах гидрофобно модифицированного ПВС исследовали на примере образцов с разной длиной алкиленового радикала и степенью модификации 10 мол. % методами флуоресцентной спектроскопии с применением пирена в качестве пробы и ДРС. Влияние степени модификации на агрегацию изучали на примере гидрофобно модифицированного ПВС с четырьмя метиленовыми группами в боковой цепи.

Известно, что для растворов пирена в воде параметр полярности составляет $I_1/I_3 \approx 2$, а в случае образования гидрофобных мицелл в воде он падает до значений порядка 1.2–1.1. На рис. 1 показано изменение параметра полярности пирена I_1/I_3 с концентрацией полимера в зависимости от длины гидрофобного радикала при степени модификации 10 мол. %. Для сравнения здесь же приведены значения параметра полярности немодифицированного ПВС. Видно, что, начиная с некоторой концентрации полимера, параметр полярности модифицированных ПВС падает с ростом концентрации. Критическую концентрацию агрегации c_a определяли по точке перегиба кривых. Вставка на рис. 1 демонстрирует приблизительно линейное в полулогарифмических координатах уменьшение величины c_a с ростом числа метиленовых групп в гидрофобном радикале. Отметим, что во всех случаях значения c_a ниже концентрации $c^* = 1/[\eta] = 1/1.2 = 0.83$, соответствующей переходу к полуразбавленным растворам. Следовательно, образование гидрофобных доменов начинается в разбавленном растворе.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости параметра полярности пирена в растворах гидрофобно модифицированного ПВС с $n = 4$ и разными степенями модификации. Видно, что кривая существенно сдвигается к меньшим концентрациям при увеличении степени модификации от 2.5 до 5 и 10%.

Методом ДРС изучали гидрофобно модифицированный ПВС с разной длиной гидрофобного

радикала в концентрационной области, соответствующей началу падения параметра полярности. Для полимеров *n*4–10 и *n*7–10 определены зависимости спектров времен релаксации от концентрации, полимер *n*10–10 изучали при концентрации 0.1 г/дл. На рис. 3 показаны распределения по временам релаксации для гидрофобно модифицированного ПВС *n*7–10 и *n*10–10, а также спектр времен релаксации для исходного ПВС. Пики с меньшим временем релаксации приписаны индивидуальным молекулам полимера (универам), а медленные релаксационные процессы отнесены к агрегатам.

Наиболее вероятные размеры, кажущиеся коэффициенты диффузии D , а также доли интенсивности света, рассеянного агрегатами, приведены в табл. 2. Гидродинамические радиусы R_h , измеренные для универсов, удовлетворительно согласуются с невозмущенным радиусом инерции $R_g = 12.5$ нм, рассчитанным для ПВА соответствующей ММ (для расчета использованы значения длины сегмента Куна и числа звеньев в сегменте, приведенные в работе [13] на стр. 286). В растворе исходного ПВС наряду с макромолекулами наблюдаются агрегаты размером порядка сотен нанометров. Однако, по флуоресцентным данным, какой-либо гидрофобной ассоциации в этом полимере нет, поэтому естественно связать появление агрегатов с неполным разрушением кристаллитов в этом кристаллизующемся полимере. Трудность полного разрушения кристаллитов ПВС хорошо известна.

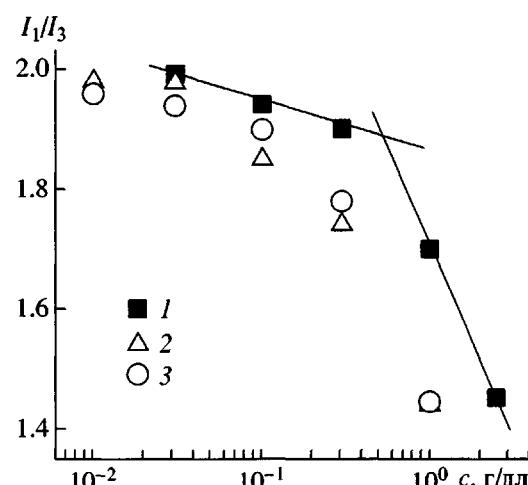


Рис. 2. Зависимость параметра полярности пирена от концентрации полимера в растворах гидрофобно модифицированного ПВС с разными степенями модификации: 1 – *n*4-2.5, 2 – *n*4-5, 3 – *n*4-10.

В случае гидрофобно модифицированного ПВС увеличение доли агрегатов в растворе при повышении концентрации коррелирует с падением параметра полярности, отражающим рост объема гидрофобных доменов. На примере гидрофобно модифицированного ПВС *n*4–10 отчетливо видно увеличение размера агрегатов с ростом концентрации.

На рис. 3 и в табл. 2 показано также, как влияет небольшое изменение pH на процесс ассоциации. Так, к раствору образца *n*7–10 добавили раствор 0.1 N уксусной кислоты в количестве, эквивалентном

Таблица 2. Результаты исследования гидрофобно модифицированного ПВС и ПВС методом ДРС

Образец	pH	c , г/дл	R_h^y , нм	R_h^a , нм	$D_y \times 10^{11}$, м ² /с	$D_a \times 10^{12}$, м ² /с	$\frac{I_a}{I_{\text{полн}}}$
<i>n</i> 4–10	7	0.1	13	128	1.9	1.9	0.4
	7	0.25	14	163	1.7	1.5	0.4
	7	0.5	14	202	1.8	1.2	0.6
<i>n</i> 7–10	6–7	0.07	20	–	1.5	–	0
	6–7	0.15	12	100	2.0	2.1	0.1
	6–7	0.3	16	125	1.9	2.0	0.5
<i>n</i> 10–10	5–6*	0.3	12	130	2.1	2.0	0.8
	6–7	0.1	10	204	2.4	1.2	0.97
	7–8**	0.1	8	70	3.1	3.5	0.5
ПВС	7	0.1	12	264	2.0	0.92	0.25

Примечание. Индексы "у" и "а" при величинах R_h и D обозначают принадлежность к универсам и агрегатам соответственно.

$I_{\text{полн}}$ – полная интенсивность рассеянного света.

* После добавления 0.1 N уксусной кислоты.

** После добавления 0.5 N NaOH.

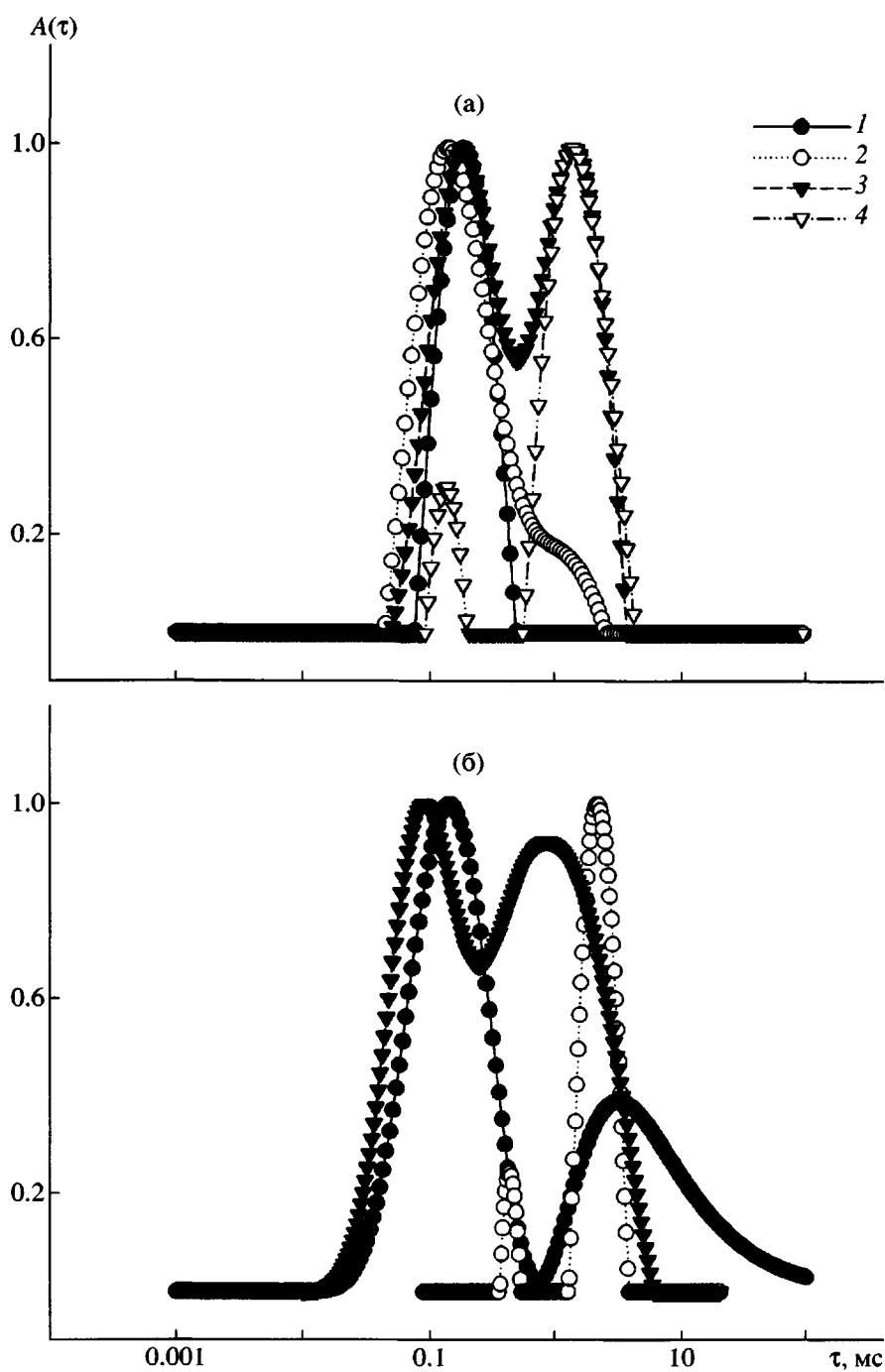


Рис. 3. Спектры времен релаксации для растворов гидрофобно модифицированного ПВС $n7-10$ (а), $n10-10$ и исходного ПВС (б). а: концентрация раствора $c = 0.07$ (1), 0.15 (2) и 0.3 (3, 4) г/дл, кривая 4 получена для подкисленного раствора; б: $c = 0.1$ г/дл, 1 – ПВС, 2, 3 – гидрофобно модифицированный ПВС $n10-10$ (кривая 3) соответствует раствору, приготовленному с добавлением щелочи. Пояснения в тексте.

лентном содержанию модифицированных звеньев. В результате наблюдало значительное увеличение доли агрегатов в растворе и заметное уменьшение параметра полярности пирена.

В случае достаточно длинных гидрофобных цепей ($n = 10$) при содержании модифицированных

звеньев 10 % при растворении в воде вообще не удается получить полностью прозрачный раствор даже при кипячении. Поэтому растворы, взятые для анализа, были отфильтрованы от частиц осадка. Методом ДРС было показано, что они почти полностью состоят из агрегатов. Полное растворение указанного полимера до визуально

прозрачного раствора было достигнуто только при добавлении небольшого (эквивалентного содержанию модифицированных звеньев) количества 0.5 N NaOH перед нагреванием раствора. Полученный для этого раствора спектр времен релаксации также свидетельствует об агрегации, однако сильно отличается от первого.

Влияние кислотности среды на ассоциацию естественным образом объясняется присутствием в структуре модифицированных звеньев остатков слабых карбоновых кислот, степень ионизации которых регулируется изменением pH. Таким образом, появляется дополнительная возможность для регулирования структуры растворов. Влияние pH растворов, а также влияние содержания модифицированных звеньев в цепи на процессы ассоциации будет предметом дальнейшего исследования.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что изученные новые модифицированные ПВС проявляют свойства ассоциирующих полимеров. В области разбавленных растворов наблюдается гидрофобная агрегация с образованием надмолекулярных частиц с радиусом 100–200 нм. Увеличение длины алкиленовой цепи и повышение доли модифицированных звеньев приводят к усилению ассоциации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shaikh S., Asrof S.K., Hamad E.Z., Al-Nafaa M., Al-Jarallah A., Abu-Sharkh B. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 70. № 12. P. 2499.
2. Yahya G.O., Asrof S.K., Al-Nafaa M. A., Hamad E.Z. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 57. № 3. P. 343.
3. Yahya G.O., Asrof S.K., Hamad E.Z. // Polymer. 1996. V. 37. № 7. P. 1183.
4. Marstokk O., Roots J. // Polym. Bull. 1999. V. 42. № 5. P. 527.
5. Tohei Moritani, Koichi Kajitani // Polymer. 1997. V. 38. № 12. P. 2933.
6. Tohei Moritani, Junnosuke Yamauchi // Polymer. 1998. V. 39. № 3. P. 553.
7. Tohei Moritani, Takuji Okaya // Polymer. 1998. V. 39. № 4. P. 923.
8. Tohei Moritani, Junnosuke Yamauchi // Polymer. 1998. V. 39. № 3. P. 559.
9. Hitoshi Maruyama, Tohei Moritani, Toshiyuki Akazawa, Toshiaki Sato // Brit. Polym. J. 1988. V. 20. № 4. P. 345.
10. Stepanek P. // Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications / Ed. by Brown W. Oxford: Clarendon Press, 1993. P. 177.
11. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.: АН СССР, 1960. Т. 1. С. 246.
12. Flory P.J. // J. Polym. Sci. 1947. № 1. P. 36.
13. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

Association in Solutions of Hydrophobically Modified Poly(vinyl alcohol)

I. V. Blagodatskikh*, O. V. Vasil'eva*, S. V. Bykov**, M. L. Keshtov*, and A. R. Khokhlov***

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

***Department of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

Abstract—A new hydrophobically modified poly(vinyl alcohol) with carboxyalkyl radicals of the general structure $-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n = 4, 7, 10$) as pendant groups attached to the backbone via ether bonds was synthesized by the chemical modification of poly(vinyl alcohol). The content of modified units varied from 2.5 to 10 mol %. The structure of the polymers was confirmed by ^1H and ^{13}C NMR and IR spectroscopy; molecular mass characteristics were determined by gel permeation chromatography. The association in aqueous polymer solutions was demonstrated by dynamic light scattering and fluorescence spectroscopy using pyrene as a probe. It was shown that the hydrophobic association occurs below the overlap concentration c^* to form aggregates ranging in size from 100 to 200 nm. The critical aggregation concentration decreased with increase in the length of a hydrophobic chain and in the degree of polymer modification.