

УДК 541.64:532.73

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ В ОБЛАСТИ КРОССОВЕРА

© 2003 г. А. М. Филякин, Е. А. Литманович, О. Б. Петров, **В. А. Касаин**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 10.04.2003 г.
Принята в печать 29.04.2003 г.

Методом фотонной корреляционной спектроскопии и вискозиметрии изучены водно-солевые растворы поликарболовой ($M_w = 1.4 \times 10^5$) и полиметакарболовой ($M_w = 3.1 \times 10^5$) кислот в широкой области концентраций при собственных значениях pH (~2–3). Установлено, что переход из разбавленных к полуразбавленным растворам (кроссовер) поликарболовой кислоты сопровождается формированием сетки зацеплений между макромолекулами. В растворах полиметакарболовой кислоты переход в область полуразбавленных растворов предшествует образование устойчивых кластеров макромолекул, которое не наблюдается для растворов поликарболовой кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

Существование широкой концентрационной области полуразбавленных растворов представляет собой фундаментальное свойство растворов полимеров. При переходе из области разбавленных растворов в область полуразбавленных (кроссовер) изменяется механизм массопереноса, характер течения и морфология раствора полимера, что связано с формированием топологической сетки зацеплений между макромолекулами [1, 2].

Как разбавленные, так и полуразбавленные растворы полимеров широко исследованы различными экспериментальными методами [1–4]. Вместе с тем сравнительно мало внимания уделено изучению кроссовера в растворах ассоциирующих полимеров [5, 6].

Хорошо известно, что в разбавленных водных растворах макромолекула полиметакарболовой кислоты (ПМАК) обладает компактной структурой. Это обусловлено внутримолекулярной ассоциацией, движущей силой которой являются гидрофобные взаимодействия метильных групп ПМАК [7, 8]. Ранее нами было установлено [9], что в окрестности концентрации кроссовера в

E-mail: afiliakine@pochtamt.ru (Филякин Алексей Михайлович).

растворах ПМАК формируются кластеры макромолекул ПМАК. Представляет интерес сравнить механизмы структурных изменений при переходе в область полуразбавленных растворов для ПМАК и поликарболовой (ПАК) кислот, поскольку в водных растворах ПАК не происходит внутримолекулярной ассоциации макромолекул. Это тем более важно, что химическое строение мономерных звеньев ПМАК и ПАК сходно друг с другом, и ПМАК можно считать гидрофобно модифицированным аналогом ПАК.

Цель данной работы – исследование динамики цепей ПМАК и ПАК методом фотонной корреляционной спектроскопии в широком интервале концентраций растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована ПМАК с $M_w = 3.1 \times 10^5$ и ПАК с $M_w = 1.4 \times 10^5$ (Дзержинск). ПАК представляла собой 30%-ный водный раствор. Молекулярные массы ПАК и ПМАК находили методом малоуглового рассеяния света на фотометре “Chromatix KMX-6” “Milton Roy” (Германия) при угле рассеяния $\Theta = 6^\circ$ и длине волны падающего света 632.8 нм; источником света служил Не-Не-лазер мощностью 2 мВт. Инкремент показателя преломления определяли при той же длине волны лазерного света на дифференциальном рефрак-

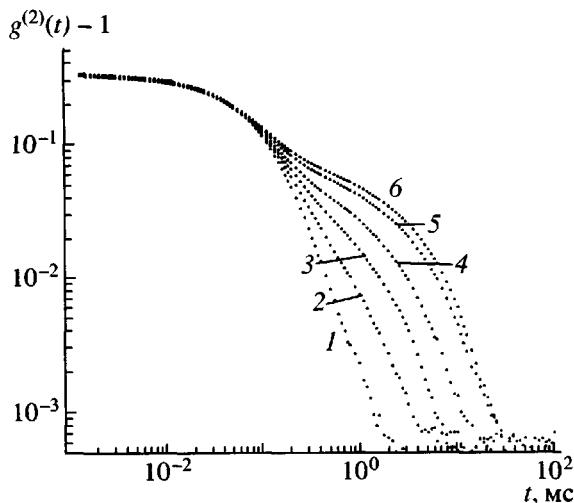


Рис. 1. Функции временной корреляции интенсивности рассеянного света для растворов ПМАК с концентрацией 0.25 (1), 1 (2), 2.5 (3), 3.5 (4), 4.5 (5) и 4.75 мас. % (6). Угол рассеяния $\theta = 90^\circ$, $[\text{NaCl}] = 0.05 \text{ моль/л}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

тометре KMX-16 (Германия). Перед измерениями малоуглового рассеяния света растворы обесцвечивали фильтрованием через мембранные фильтры "Millipore" с размером пор 0.22 мкм. В растворы поликислот при измерении ММ и инкремента показателя преломления добавляли соль NaCl и NaBr для ПМАК и ПАК соответственно. Концентрация соли составляла 0.1 моль/л.

Исследование динамического рассеяния света растворами ПАК и ПМАК проводили при помощи фотометра ALV-5 (Германия), снабженного Не-Не-лазером мощностью 25 мВт, при длине волны падающего света 632.8 нм. Функции временной корреляции интенсивности рассеянного света измеряли посредством модифицированного 288-канального коррелятора PhotoCor-SP [10]. Время накопления сигнала составляло от ~10 до 40 мин в зависимости от концентрации раствора.

Математическую обработку корреляционных функций выполняли с использованием программы FlexCor версии 5.0.4 (Институт нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва).

Все эксперименты по динамическому рассеянию проводили с водно-солевыми растворами ПАК и ПМАК с концентрацией NaCl 0.05 моль/л. Перед измерениями растворы поликислот обесцвечивали фильтрованием через мембранные фильтры "Millipore" с размером пор 0.22, 0.45 и

1.2 мкм в зависимости от концентрации раствора. Концентрацию растворов поликислот до и после фильтрования определяли методом потенциометрического титрования.

Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелоде с подвешенным мениском (время истечения воды 23 с) и в цилиндрическом ротационном вискозиметре "Реотест 2.1" (Германия) с рабочим узлом типа цилиндр-цилиндр в режиме постоянной скорости сдвига.

Все измерения проводили при 20°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены функции временной корреляции интенсивности рассеянного света для растворов ПМАК с различными концентрациями c . В области малых концентраций полимера ($c \leq 1\%$) корреляционные функции являются монотонно убывающими. При увеличении концентрации $c > 1\%$ на графиках этих функций наблюдаются участки быстрого и медленного затухания. Наличие двух участков затухания свидетельствует о протекании быстрого и медленного диффузионных процессов в этой концентрационной области.

На рис. 2 представлены функции распределения по коэффициентам диффузии в растворах ПМАК ($0.25 \leq c \leq 5 \text{ мас. \%}$), восстановленные из корреляционных функций интенсивности рассеянного света. В области концентраций $c \leq 1\%$ функции распределения унимодальны. При повышении концентрации ПМАК ($c \geq 1.5\%$) они становятся бимодальными. Бимодальный характер функций распределения при $c \geq 1.5\%$ указывает на то, что в растворах ПМАК в этом концентрационном интервале существуют два типа рассеивающих центров.

С ростом концентрации полимера значения коэффициентов диффузии D , соответствующие "быстрой" моде ($D \sim 10^{-7}\text{--}10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$), увеличиваются, а значения коэффициентов диффузии, соответствующие "медленной" моде ($D \sim 10^{-9}\text{--}10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$), уменьшаются. На рис. 3 представлены концентрационные зависимости коэффициентов диффузии "быстрой" (прямая 1) и "медленной" (прямая 2) мод. Обе зависимости линейны во всей области исследованных концентраций ПМАК. Характер концентрационной зависимости коэффициента диффузии "быстрой" моды не изменяется при по-

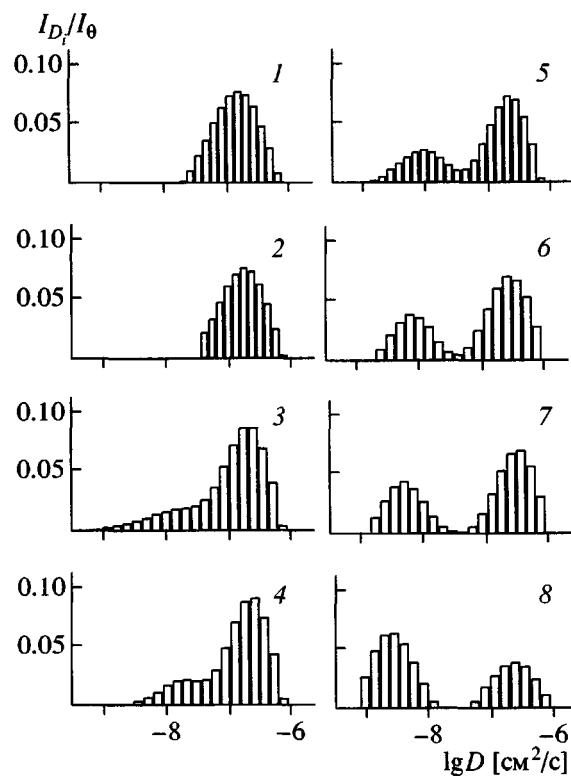


Рис. 2. Распределения по коэффициентам диффузии в растворах ПМАК с концентрацией 0.25 (1), 0.75 (2), 1 (3), 1.5 (4), 2.5 (5), 3.5 (6), 4.5 (7) и 5 мас. % (8). $\theta = 90^\circ$, $[NaCl] = 0.05$ моль/л, $T = 20^\circ C$.

явлении “медленной” моды в распределении по коэффициентам диффузии ($c \sim 1.5\%$). Это означает, что диффузионные процессы, отвечающие “быстрой” и “медленной” модам, независимы друг от друга.

Иная ситуация имеет место в растворах ПАК ($0.25 \leq c \leq 13$ мас. %). В данном случае при $c \geq 6\%$ на графиках корреляционных функций интенсивности рассеяния также возникают участки быстрого и медленного затухания (рис. 4) и, как в случае растворов ПМАК, функции распределения по коэффициентам диффузии становятся бимодальными (рис. 5). Однако вид концентрационных зависимостей коэффициента диффузии для “быстрой” и “медленной” мод ПАК кардинально отличается от вида соответствующих зависимостей для ПМАК.

В области $c < 6\%$, где функции распределения унимодальны, наблюдаемый коэффициент диффузии линейно зависит от концентрации ПАК

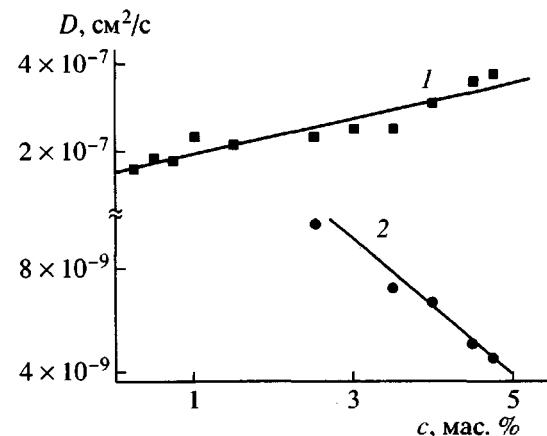


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии “быстрой” (1) и “медленной” (2) мод ПМАК. $[NaCl] = 0.05$ моль/л, $T = 20^\circ C$.

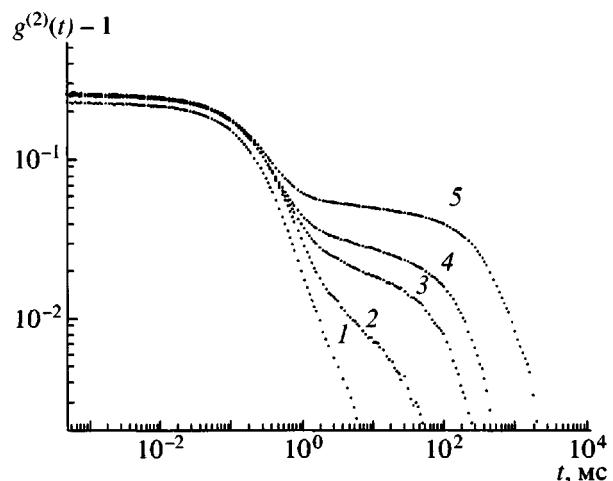


Рис. 4. Функции временной корреляции интенсивности рассеянного света для растворов ПАК с концентрацией 2 (1), 7 (2), 9 (3), 11 (4) и 13 мас. % (5). $\theta = 50^\circ$, $[NaCl] = 0.05$ моль/л, $T = 20^\circ C$.

(рис. 6). При $c \sim 6\%$ концентрационная зависимость коэффициента диффузии имеет излом, что свидетельствует об изменении типа диффузионной подвижности ПАК.

Таким образом, для растворов ПАК появление бимодального распределения сопровождается изменением характера диффузионной подвижности, которое выражается в возрастании коэффициента диффузии “быстрой” моды по сравнению с областью разбавленных растворов и резком падении коэффициента диффузии “медленной” моды (рис. 6).

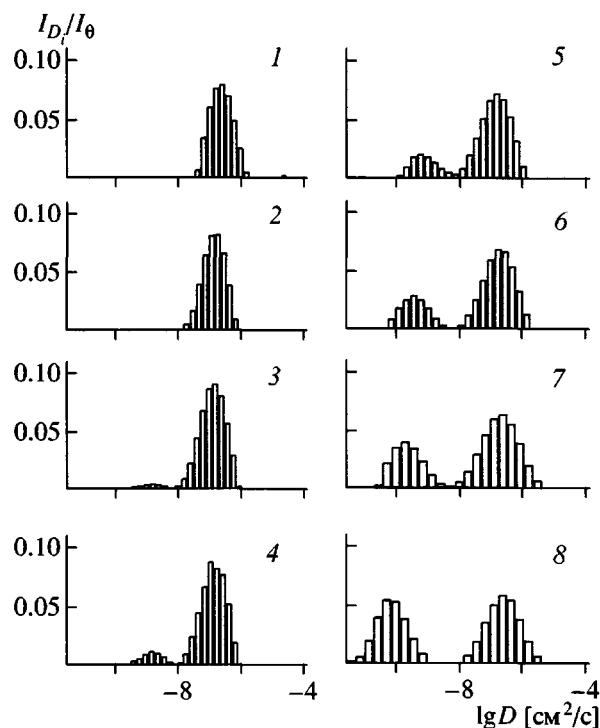


Рис. 5. Распределения по коэффициентам диффузии в растворах ПАК с концентрацией 0.25 (1), 2 (2), 5 (3), 6 (4), 7 (5), 9 (6), 11 (7) и 13 мас. % (8). $\theta = 50^\circ$, $[\text{NaCl}] = 0.05$ моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$.

Напротив, для растворов ПМАК коэффициент диффузии, наблюдаемый в разбавленном растворе, монотонно возрастает, несмотря на то, что функции распределения становятся бимодальными уже при $c \geq 1.5\%$ (рис. 3). Этот факт означает, что тот процесс, который имеет место в разбавленных растворах ПМАК, протекает также в концентрационной области растворов, где функции распределения по коэффициентам диффузии бимодальны.

В разбавленных растворах при малых концентрациях обнаруживается только трансляционная подвижность цепей полимера, если размер полимерного клубка $R \ll 1/|q|$, где $|q|$ – волновой вектор рассеяния, равный $|q| = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda$, n – показатель преломления растворителя, θ – угол рассеяния, λ – длина волны падающего света [1, 4]. Условие $R \ll 1/|q|$ выполняется как для растворов ПАК ($\theta = 50^\circ$), так и для растворов ПМАК ($\theta = 90^\circ$). Это позволяет утверждать, что трансляционная подвижность цепей ПМАК наблюдается не только в области концентраций $0.25 \leq c < 1.5$ мас. %, где функции распределения ПМАК по коэффи-

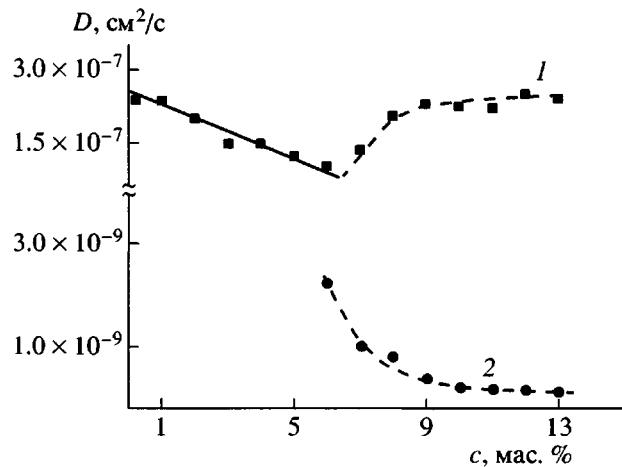


Рис. 6. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии “быстрой” (1) и “медленной” (2) мод растворов ПАК. $[\text{NaCl}] = 0.05$ моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$.

циентам диффузии унимодальны (рис. 2), но и в интервале концентраций $1.5 \leq c \leq 5$ мас. %, где функции распределения бимодальны. Следовательно, “быстрая” мода связана с трансляционной подвижностью макромолекул ПМАК во всем исследованном интервале концентраций ($0.25 \leq c \leq 5$ мас. %) как до, так и после появления “медленной” моды на функциях распределения. В растворах ПАК, напротив, трансляционная подвижность цепей реализуется не во всем интервале концентраций ($0.25 \leq c \leq 13$ мас. %), а только до появления излома на концентрационной зависимости коэффициента диффузии ($c \leq 6\%$).

Концентрационная зависимость трансляционного коэффициента диффузии описывается выражением

$$D = D_0(1 + k_D c), \quad (1)$$

где D_0 – коэффициент диффузии при $c \rightarrow 0$, а k_D определяется балансом объемных и гидродинамических взаимодействий [11, 12].

Линейная аппроксимация концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии ПМАК и ПАК и экстраполяция к нулевой концентрации приводят к значениям D_0 , которые соответствуют гидродинамическим радиусам макромолекул $R_H \sim 14$ нм для ПМАК и ~ 9 нм для ПАК. Приведен-

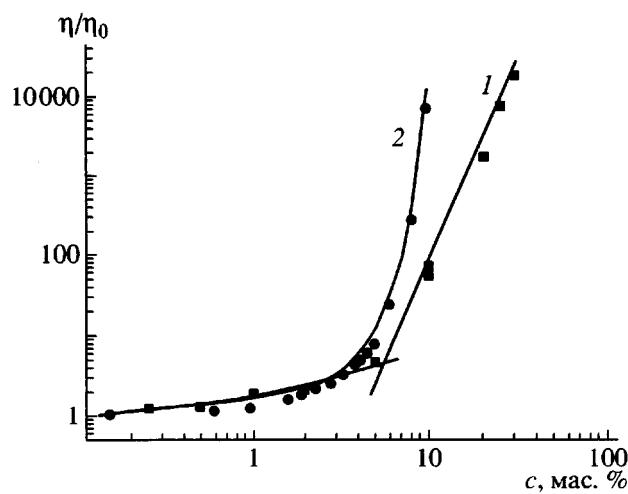


Рис. 7. Концентрационная зависимость вязкости растворов ПАК (1) и ПМАК (2). $[NaCl] = 0.05$ моль/л, $T = 20^\circ C$.

ные величины R_H определены из соотношения Стокса–Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad (2)$$

Здесь T – температура (К), η – вязкость растворителя, k – постоянная Больцмана. Интересно заметить, что для растворов ПМАК $k_D > 0$, а для растворов ПАК $k_D < 0$.

Изменение типа подвижности полимерных цепей при смене концентрационного режима типично для большинства полимерных систем и связано с формированием флуктуационной сетки зацеплений между макромолекулами [1, 2, 4]. В этом отношении динамическое поведение макромолекул ПАК оказывается сходным с поведением незаряженных полимеров при образовании сетки зацеплений в растворе [4].

Максимальная степень ионизации α макромолекул ПАК и ПМАК в водном растворе $NaCl$ с концентрацией соли 0.05 моль/л реализуется при концентрации полимеров $c = 0.25\%$ и составляет ~2% при $pH \sim 3$. С ростом c величина α уменьшается, поэтому наблюдаемые явления в растворах ПАК и ПМАК не связаны с наличием заряда на полимерных цепях.

Образование сетки зацеплений отражается на вискозиметрических характеристиках раствора [1, 2]. На рис. 7 (кривая 1) приведена зависимость вязкости растворов ПАК в широком интервале

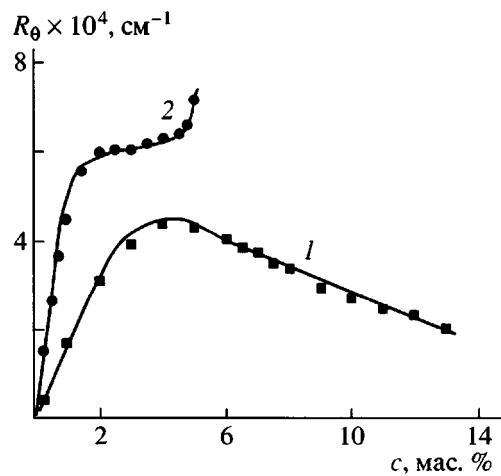


Рис. 8. Зависимость интенсивности рассеянного света от концентрации ПАК (1) и ПМАК (2). $\theta = 50^\circ$, $[NaCl] = 0.05$ моль/л, $T = 20^\circ C$.

концентраций ($0.25 \leq c \leq 30$ мас. %). В области $c \sim 6\%$ наблюдается излом. При $c > 6\%$ концентрационная зависимость вязкости растворов ПАК с высокой степенью точности следует скейлинговому соотношению $\eta/\eta_0 \sim c^\alpha$ (η – вязкость раствора, η_0 – вязкость растворителя), в котором показатель степени $\alpha = 5.4 \pm 0.3$. В теории скейлинга в области полуразбавленных растворов $\alpha = 3.75$, но экспериментально регистрируемые значения α обычно оказываются выше теоретических [1]. Исходя из реологических данных, можно заключить, что в растворах ПАК при $c > 6\%$ происходит образование сетки зацеплений, которое вызывает резкий рост вязкости раствора.

На рис. 8 (кривая 1) показана концентрационная зависимость интенсивности света, рассеянного растворами ПАК. Видно, что максимум рассеяния наблюдается при $c \sim 4\text{--}5\%$. В области полуразбавленных растворов существование сетки зацеплений сдерживает развитие флуктуаций концентрации, в результате чего появляется максимум рассеяния [13].

Изменение механизма массопереноса и течения растворов ПАК и одновременное появление максимума рассеяния в одной и той же достаточно узкой концентрационной области приводят к выводу о том, что в области $c \sim 6\%$ в растворах ПАК наблюдается переход от разбавленного к полуразбавленному раствору. При этом образуется сетка зацеплений, а значение $c \sim 6\%$ отвечает концентрации кроссовера.

Возрастание коэффициента диффузии “быстрой” моды ПАК по сравнению с областью разбавленных растворов – это следствие большей скорости рассасывания флуктуаций концентрации в связанной системе, которой является сетка зацеплений [14]. Следовательно, “быстрая” мода соответствует кооперативным движениям сетки. Значительно более медленный процесс представляет собой диффузия отдельных макромолекул полимера в среде зацепленных макромолекул. Действительно, коэффициенты диффузии “медленной” моды почти в 10^2 раз меньше, чем коэффициенты диффузии макромолекул ПАК в разбавленных растворах. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии “медленной” моды ПАК следует степенной зависимости $D \sim c^\nu$, где $\nu = 3.9 \pm 0.3$.

Напротив, концентрационная зависимость коэффициента диффузии “медленной” моды ПМАК линейна и следует выражению (1), как это имеет место в разбавленных растворах ПМАК и ПАК. Экстраполяция к нулевой концентрации приводит к значению D_0 , которое в ~10 раз меньше такового для макромолекулы ПМАК. Согласно уравнению (2), это значение D_0 соответствует гидродинамическому радиусу $R_H \sim 125$ нм. В работе [9] обнаружено, что при возникновении бимодального распределения растворы ПМАК характеризуются сильной асимметрией рассеянного света, которая не наблюдается в разбавленных растворах. Асимметрия рассеянного света свидетельствует о присутствии в растворах ПМАК больших частиц, размер которых превышает $\lambda/20$ [11].

Приведенные экспериментальные данные позволяют заключить, что один тип рассеивающих центров в растворах ПМАК соответствует макромолекулам, а другой – кластерам макромолекул. В этом случае появление “медленной” диффузионной моды (рис. 2) можно связать с диффузией кластеров в среде неассоциированных макромолекул [9]. Вплоть до наибольшей исследованной концентрации ПМАК в растворе ($c = 5\%$) удается наблюдать моду, связанную с подвижностью свободных макромолекул в растворе. Это означает, что в растворах ПМАК при $c \leq 5\%$ не образуется сетка зацеплений. Как следствие, зависимость интенсивности рассеянного света от концентрации ПМАК (рис. 8, кривая 2) не имеет максимума.

Сходство условий эксперимента и характеристик образцов, которые использовались нами и в работе [15], позволяет утверждать, что образование кластеров в растворах ПМАК происходит в области фазовой диаграммы, отвечающей стабильным растворам, и не связано с процессами фазового разделения. Поэтому образование кластеров следует рассматривать как начальный этап перехода от разбавленного к полуразбавленному раствору. При увеличении концентрации ПМАК в растворе часть макромолекул расходится на образование кластеров, которые находятся в равновесии со свободными макромолекулами. При дальнейшем повышении концентрации не связанные в кластеры макромолекулы могут образовывать сетку зацеплений.

В другом варианте при дальнейшем увеличении концентрации ПМАК кластеры могут занять весь объем раствора, а свободные макромолекулы будут диффундировать в сетке зацеплений, но образованной уже не свободными макромолекулами, а кластерами макромолекул ПМАК. Несмотря на существующие между ними различия, оба сценария образования сетки зацеплений в растворах ПМАК должны приводить к резкому возрастанию вязкости этих растворов, что и наблюдается на опыте (рис. 7, кривая 2). Вместе с тем увеличение интенсивности рассеяния света растворами ПМАК при $c > 5\%$ (рис. 8) позволяет предположить, что переход в область полуразбавленных растворов ПМАК связан в увеличением доли кластеров макромолекул в растворе. Исходя из этих соображений, верхняя концентрационная граница области разбавленных растворов, по данным рис. 2, составляет $c \sim 1.5\%$ (концентрация кроссовера). Меньшее значение концентрации кроссовера для растворов ПМАК по сравнению с растворами ПАК, по-видимому, связано с различием в ММ этих полимеров, поскольку хорошо известно, что концентрация кроссовера обратно пропорциональна ММ [1, 2].

Исследование динамики цепей ПМАК и ПАК позволило обнаружить существенное различие в характере структурных изменений, происходящих в растворах этих полимеров в области кроссовера. Если переход к полуразбавленным растворам ПАК связан с формированием сетки зацеплений между макромолекулами, что типично для большинства полимерных систем, то переход к полуразбавленным растворам ПМАК обуслов-

лен межмолекулярной ассоциацией макромолекул.

Авторы выражают свою признательность и благодарность А.Б. Зезину, Б.А. Королеву и М.В. Толстому за участие в обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
2. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
3. Daoud M., Cotton J.P., Farnoux B., Jannink G., Sarma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., de Gennes P.G. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 804.
4. Schmitz K.S. An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules. New York: Acad. Press, 1990.
5. Burchard W. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 39. P. 179.
6. Ioan C. E., Aberle T., Burchard W. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 326.
7. Бирштейн Т.М., Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Птицын О.Б., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 2. С. 372.
8. Некрасова Т.Н., Габриэлян А.Г., Птицын О.Б. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 297.
9. Касаикин В.А., Филякин А.М., Литманович Е.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 982.
10. Yudin I.K., Nikolaenko G.L., Kosov V.I., Agayan V.A., Anisimov M.A., Sengers J.V. // Int. J. Thermophys. 1997. V. 18. P. 1237.
11. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
12. Goinga H.Tj., Pecora R. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 6128.
13. Кленин В.И. Термодинамика гибкоцепных полимеров. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
14. Brochard F., de Gennes P.G. // Macromolecules. 1977. V. 10. P. 1157.
15. Eliassaf J., Silberberg A. // Polymer. 1962. V. 3. P. 555.

Structural Changes in Aqueous Solutions of Poly(acrylic acid) and Poly(methacrylic acid) in the Crossover Region

A. M. Filyakin, E. A. Litmanovich, O. B. Petrov, and V. A. Kasaikin

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

Abstract—Aqueous-saline solutions of poly(acrylic acid) ($M_w = 1.4 \times 10^5$) and poly(methacrylic acid) ($M_w = 3.1 \times 10^5$) were studied by phonon correlation spectroscopy and viscometry over a wide concentration range at their own pH values (~2–3). As was found, a transition from dilute to semidilute solutions (crossover) is accompanied by the formation of the network of entanglements between macromolecules. In solutions of poly(methacrylic acid), the transition to the region of semidilute solutions is preceded by the formation of stable clusters of macromolecules which is not observed in poly(acrylic acid) solutions.