

УДК 541(24+49+64).539.2

СТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА С МОЛЕКУЛАМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В *m*-КСИЛОЛЕ¹

© 2003 г. А. Б. Мельников*, Е. А. Антонов*, Е. И. Рюмцев*,
Е. А. Лысенко**, А. В. Лезов*

* Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

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

Поступила в редакцию 09.01.2003 г.
Принята в печать 07.05.2003 г.

Методами вискозиметрии, изотермической диффузии и скоростной седиментации исследованы структура, состав и молекулярные характеристики комплексов, образованных молекулами сульфирированного полистирола, содержащего 1.35 мол. % ионогенных групп SO_3Na , и молекулами поверхностью-активного вещества бис-2-этилгексилсульфосукцинат натрия в *m*-ксилоле. Установлено, что при отношении мольных концентраций звеньев иономера и ПАВ, равном или меньшем 2.5, в растворе образуются комплексы предельного состава. При этом на ионогенных группах иономера формируются мицеллы, содержащие в среднем 15 молекул ПАВ, что практически совпадает с их числом агрегации в *m*-ксилоле. Размеры такого комплекса превосходят в 1.18 раза размеры молекул ПС с той же степенью полимеризации и в 1.52 раза размеры единичных молекул исходного иономера в *m*-ксилоле. Обнаружено, что образование комплекса приводит к существенному ослаблению ассоциации молекул иономера. Показатель, характеризующий зависимость молекулярной массы ассоциата от концентрации раствора, уменьшается практически в 4 раза по сравнению с таковым для раствора иономера.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется изучению физико-химических свойств ассоциирующих полимеров и их комплексов с молекулами ПАВ [1–3]. Молекулы ассоциирующих полимеров содержат, как правило, небольшое число функциональных групп, притяжение между которыми в слабополярных органических растворителях приводит к образованию их внутри- и межмолекулярных ассоциатов. Равновесная структура таких ассоциатов в растворах изучалась экспериментально и теоретически [4–8].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32749) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект ИО 429).

E-mail: lezov@paloma.spbu.ru (Лезов Андрей Владимирович).

Важнейшими представителями ассоциирующих полимеров являются иономеры. В работах [9–11] методами молекулярной гидродинамики, динамического рассеяния света и малоуглового нейтронного рассеяния изучены молекулярные характеристики сульфирированного полистирола в *m*-ксилоле и тетрагидрофуране. Обнаружены аномальные концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов, коэффициентов поступательной диффузии и седиментации молекул. Анализ этих зависимостей показывает, что в области разбавленных растворов иономеры существуют в виде единичных молекул, размеры которых меньше размеров молекул исходного полистирола с той же степенью полимеризации в том же растворителе. Увеличение концентрации раствора иономера сопровождается образованием двойных, тройных и т.д. ассоциатов макромолекул. При этом молекулярная масса ассоциатов M_{acc} является степенной функцией концентрации.

Экспериментальное значение показателя этой функции $\alpha = 0.5$, определенное для раствора сульфированного ПС в *m*-ксилоле, совпало с теоретическим, рассчитанным Элиасом на основе модели "открытой ассоциации" [12].

В работах [1, 3, 13] методами скоростной седиментации, паровой осмосметрии, вискозиметрии и динамического рассеяния света показано, что введение низкомолекулярного ПАВ в раствор сульфированного полистирола в *m*-ксилоле приводит к самособорке мицелл ПАВ на ионогенных группах иономера. Установлено, что образование комплекса иономер–ПАВ предельного состава сопровождается увеличением его размеров по сравнению с размерами молекул исходных иономеров. Недавно нами теоретически исследовано влияние молекул ПАВ на размеры и конформацию комплексов иономер–ПАВ в слабополярных средах [14].

В настоящей работе методами вискозиметрии, изотермической диффузии и скоростной седиментации изучены состав и гидродинамические характеристики комплексов, образованных молекулами сульфированного полистирола и низкомолекулярного ПАВ в *m*-ксилоле. Впервые проанализировано влияние ПАВ на процессы ассоциации молекул иономеров в слабополярных органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили сульфирированный полистирол (СПС), содержащий 1.35 мол.% натрийсульфонатных групп, и низкомолекулярное ПАВ – бис-2-этилгексилсульфосукцинат натрия (аэрозоль ОТ, АОТ) фирмы "Fluka". Образец СПС был получен сульфированием ПС ($M_w = 115 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.05$) ацетилсульфатом в дихлорэтане [15]. Для удаления следов воды образцы СПС и АОТ держали в вакуумном экскикаторе над пятиокисью фосфора до постоянной массы.

В качестве растворителя использовали перегнанный *m*-ксилол квалификации х.ч. с плотностью $\rho_0 = 0.864 \text{ г}/\text{см}^3$ и вязкостью $\eta_0 = 0.620 \text{ сП}$ при 294 К. Растворы СПС и АОТ в *m*-ксилоле готовили при комнатной температуре и непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 5 суток. Смеси иономер–ПАВ получа-

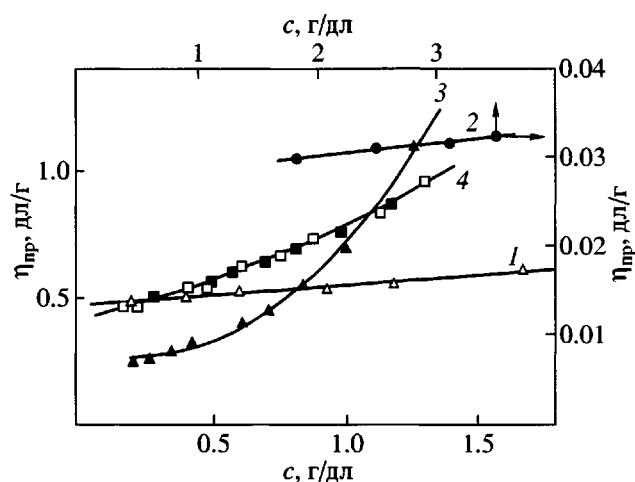


Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ для раствора ПС (1), АОТ (2), СПС (3) и смеси СПС-АОТ (4) при постоянном отношении $c_{\text{АОТ}}/c_{\text{СПС}} = 1.66$ в *m*-ксилоле. Темные точки на кривой (4) соответствуют значениям $\eta_{\text{пр}}$, измеренным при разбавлении раствора, а светлые – данным, полученным при упаривании растворителя.

ли, сливая непосредственно растворы СПС и АОТ в *m*-ксилоле.

Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда со временем истечения растворителя 60.8 с при 294 К.

Коэффициенты поступательной диффузии D определяли на поляризационном диффузометре при 298 К в кюветах длиной 1, 3 и 5 см по ходу луча. Значение D вычисляли из наклона линейной зависимости дисперсии диффузационной границы от времени [16]. Измерения скоростной седиментации проводили на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3180 (Венгрия) при скорости вращения ротора 40×10^3 об/мин и $T = 298$ К в двухсекторной кювете высотой 1.2 см с искусственной наслойкой. Форму седиментационной границы регистрировали с помощью поляризационно-интерферометрической приставки [16]. Коэффициенты седиментации S рассчитывали из наклона линейных зависимостей логарифма смещения седиментационной границы от времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ для растворов иономера, исходного ПС и смеси СПС-АОТ в

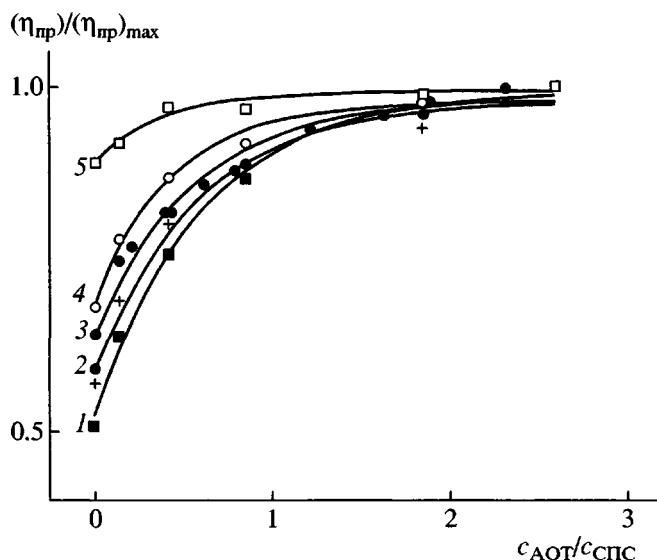


Рис. 2. Отношение приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ раствора смеси СПС-АОТ к ее максимальному значению $(\eta_{\text{пр}})_{\text{max}}$ в зависимости от отношения массовых концентраций АОТ и СПС в м-ксилоле. Измерения проведены при разных концентрациях иономера: $c_{\text{СПС}} = 0.30$ (1), 0.50 (2), 0.65 (3), 0.70 (4), 1.0 г/дл (5).

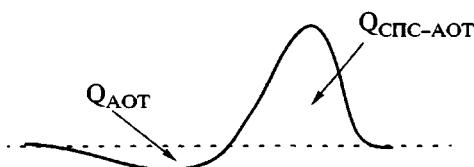


Рис. 3. Профиль седиментационной интерферограммы для смеси СПС-АОТ через 55 мин после начала разгона ротора. Концентрация раствора иономера $c_{\text{СПС}} = 0.395$ г/дл.

м-ксилоле. Наиболее сильные различия в величине приведенной вязкости и характере ее зависимости от концентрации раствора наблюдаются для СПС и ПС с той же степенью полимеризации [11]. Введение в раствор иономера АОТ вызывает увеличение его вязкости и ослабляет концентрационную зависимость $\eta_{\text{пр}}$.

Для изучения влияния ПАВ на вязкость растворов иономеров были измерены значения $\eta_{\text{пр}}$ при различных соотношениях массовых концентраций АОТ (c_{AOT}) и СПС ($c_{\text{СПС}}$) в м-ксилоле (рис. 2). Величина $\eta_{\text{пр}}$ возрастает при отношениях $c_{\text{AOT}}/c_{\text{СПС}}$, меньших 1.66, и остается практически постоянной при больших концентрациях АОТ в системе. Насыщение зависимости приведенной

вязкости смеси при $c_{\text{AOT}}/c_{\text{СПС}} \geq 1.66$ согласуется с данными работы [13] и может свидетельствовать об образовании комплексов СПС-АОТ предельного состава.

Ниже приводятся результаты вискозиметрических и седиментационно-диффузионных исследований смеси СПС-АОТ в м-ксилоле при постоянном отношении $c_{\text{AOT}}/c_{\text{СПС}} = 1.66$, которое соответствует соотношению мольных концентраций звеньев СПС и АОТ, равному 2.5.

Интерферограммы, полученные при исследовании скоростной седиментации смеси СПС и АОТ в м-ксилоле, имели сложный профиль, свидетельствующий о совместной седиментации двух компонент. На рис. 3 представлен контур седиментационной интерферограммы, соответствующий распределению градиента концентраций в кювете. Разное направление вершин колоколообразных кривых обусловлено разным знаком инкремента показателей преломления иономера и АОТ. Раствор АОТ в м-ксилоле имеет меньший показатель преломления, чем чистый растворитель. В то же время показатель преломления раствора СПС в м-ксилоле больше показателя преломления растворителя [11]. Это позволяет считать, что отрицательный пик (нижняя полуплоскость) на интерферограмме соответствует седиментации АОТ. Скорость смещения этого пика заметно меньше скорости смещения положительного пика (верхняя полуплоскость), связанного с седиментацией высокомолекулярной компоненты.

Инкремент показателя преломления высокомолекулярной компоненты dn/dc рассчитывали из площади Q под пиком седиментационных и диффузионных интерферограмм [16]:

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dn}{dc} \frac{dc}{dx} dx, \quad (1)$$

где dc/dx – градиент концентрации раствора. Величина dn/dc , равная отношению площади Q к концентрации иономера в растворе, оказалась меньше инкремента показателя преломления СПС в м-ксилоле (dn/dc)_{СПС} (таблица). Это позволяет предположить, что положительный пик на рис. 3 соответствует седиментации полимерколлоидного комплекса. Инкремент показателя преломления dn/dc этого комплекса определяется

Гидродинамические характеристики ПС, АОТ и смеси СПС–АОТ при $c_{\text{АОТ}}/c_{\text{СПС}} = 1.66$ в *m*-ксилоле

Образец	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$S \times 10^{13}$, с	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	[η], дл/г	α_{SD}	α_η	dn/dc , см ³ /г
СПС*	5.1	5.05	117	—	0.19	0.52	0.54	0.088
АОТ	21.5	—	—	8.5	0.028	—	—	-0.029
СПС–АОТ	3.3	5.4	200	—	—	0.14	0.11	0.065
ПС*	3.9	4.03	121	—	0.47	—	—	0.077

* Данные получены в работе [11].

суммой инкрементов показателей преломления АОТ (dn/dc)^{АОТ} и иономера (dn/dc)^{СПС}, взятых с учетом отношения концентраций АОТ и СПС в растворе

$$\frac{dn}{dc} = \frac{Q}{c^{\text{СПС}}} = \left(\frac{dn}{dc} \right)^{\text{СПС}} + \varphi \frac{c^{\text{АОТ}}}{c^{\text{СПС}}} \left(\frac{dn}{dc} \right)^{\text{АОТ}} \quad (2)$$

Доля φ молекул АОТ, присоединившихся к ионогенным группам СПС, рассчитывали по формуле (2) с использованием экспериментальных значений (dn/dc)^{СПС} и (dn/dc)^{АОТ} (таблица). В изученном интервале концентраций ($c = 0.04$ – 0.4 г/дл) количество связанных с иономером молекул АОТ практически не изменяется и в среднем составляет 50% от их общего количества в смеси. При этом на одну ионогенную группу комплекса СПС–АОТ в среднем приходится 15 молекул ПАВ.

Число молекул ПАВ, относящихся к одной ионогенной группе СПС, можно сопоставить с количеством молекул, объединенных в мицеллах АОТ, которые образуются в *m*-ксилоле при концентрациях, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования $c_{\text{KKM}} = 0.018$ г/дл [17]. С этой целью были измерены вязкости растворов и коэффициенты поступательной диффузии АОТ в *m*-ксилоле. На рис. 1 и 4 представлены концентрационные зависимости величин D и $\eta_{\text{пр}}$ для АОТ в *m*-ксилоле. Характеристическую вязкость мицелл АОТ [η]^{АОТ} и коэффициент поступательной диффузии $D_0^{\text{АОТ}}$ определяли экстраполяцией этих зависимостей на бесконечное разбавление (таблица). Низкое значение характеристической вязкости мицелл АОТ согласуется с представле-

ниями о высокой плотности мицеллярных образований. Число молекул ПАВ в мицелле рассчитывали как отношение ее молекулярной массы $M^{\text{АОТ}}$ к молекулярной массе АОТ $M_0^{\text{АОТ}} = 445$. Величину $M^{\text{АОТ}}$ (таблица) вычисляли по формуле [16]

$$M^{\text{АОТ}} = \left(\frac{A_0 T}{\eta_0 D_0^{\text{АОТ}}} \right)^3 \frac{1}{[\eta]^{\text{АОТ}}} \quad (3)$$

Здесь $A_0 = 2.7 \times 10^{-10}$ эрг/Кмоль^{1/3} – гидродинамический инвариант для сплошных частиц [16, 18]. Расчитанное таким образом число молекул АОТ в мицелле оказалось равным 19 ± 2 , что в пределах погрешности эксперимента соответствует оценке числа молекул ПАВ в мицелле, образующейся на ионогенной группе иономера.

На рис. 4 и 5 представлены зависимости коэффициентов поступательной диффузии D и седиментации S от концентрации полимера в растворе в *m*-ксилоле, измеренные для смеси СПС–АОТ при постоянном отношении $c_{\text{АОТ}}/c_{\text{СПС}} = 1.66$. Здесь же приведены соответствующие зависимости для иономера, полученные в работе [11]. Величина D для комплекса СПС–АОТ остается постоянной во всем исследованном диапазоне концентраций раствора, в то время как коэффициент поступательной диффузии СПС уменьшается при увеличении концентрации раствора.

Коэффициент седиментации S для смеси СПС–АОТ возрастает при повышении концентрации полимера в растворе (рис. 5). Аналогичная концентрационная зависимость величины S была обнаружена ранее для СПС в *m*-ксилоле [11]. Сопоставление экстраполированного к бесконечному

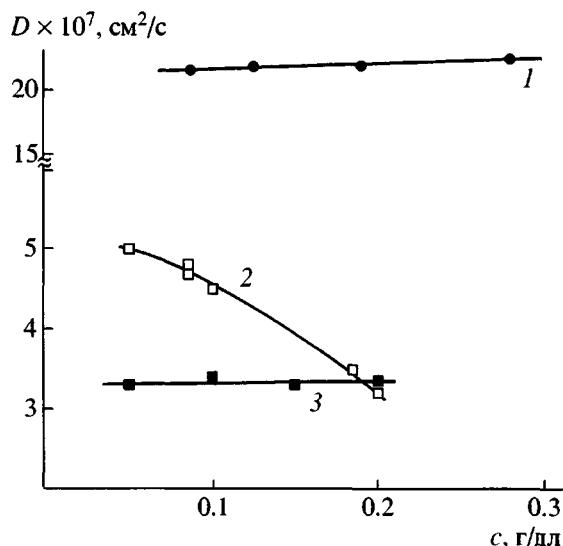


Рис. 4. Концентрационная зависимость коэффициента поступательной диффузии D для АОТ (1), СПС (2) и смеси СПС-АОТ (3) в *m*-ксилоле.

разбавлению значения D_0 и коэффициента седиментации S , взятого при наименьшей концентрации раствора ($c = 0.09 \text{ г}/\text{дл}$) позволяет оценить молекулярную массу комплекса СПС-АОТ предельного состава по формуле Сведберга [16]

$$M_{SD} = \frac{SRT}{D_0(1 - \bar{v}\rho_0)}, \quad (4)$$

где $\bar{v} = 0.92 \text{ см}^3/\text{г}$ – парциальный удельный объем [11]. Рассчитанная по уравнению (4) молекулярная масса комплекса M_{SD} приведена в таблице. Сопоставление M_{SD} комплекса с ММ исходного СПС (таблица, [11]) позволяет оценить среднее число молекул АОТ, приходящихся на одну ионогенную группу иономера. Оно оказалось равным 16, что хорошо согласуется с результатами рефрактометрических исследований состава комплекса СПС-АОТ.

Образование комплекса СПС-АОТ приводит к изменению размеров молекул иономера. Об этом свидетельствует заметное различие в коэффициентах поступательной диффузии D комплекса СПС-АОТ и молекул иономера в области разбавленных растворов ($c < 0.1 \text{ г}/\text{дл}$). Согласно соотношению Стокса-Эйнштейна, величина D

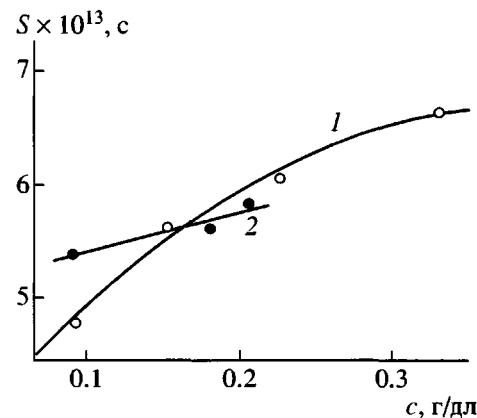


Рис. 5. Зависимость коэффициента седиментации S от концентрации иономера в растворе для СПС (1) и смеси СПС-АОТ (2) в *m*-ксилоле.

обратно пропорциональна гидродинамическому радиусу макромолекул R_H [16]

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta_0 R_H} \quad (5)$$

Сопоставление величин D для СПС-АОТ и иономера при одной и той же наименьшей концентрации раствора $c = 0.05 \text{ г}/\text{дл}$ показывает, что размеры комплекса в 1.52 раза превосходят размеры молекул исходного иономера в том же растворителе.

Возрастание размеров комплекса иономер-ПАВ по сравнению с размерами молекул исходного иономера можно связать с образованием мицелл АОТ на ионогенных группах СПС. Гидродинамический радиус мицелл $R_H = 1.7 \text{ нм}$, рассчитанный по уравнению (5) с использованием экспериментального значения $D_0^{\text{АОТ}}$, почти в 7 раз превосходит длину мономерного звена ПС. При этом объем повторяющихся звеньев иономера, содержащих мицеллы, более чем на два порядка превышает объем мономерных звеньев исходного СПС. Это приводит к усилиению стерического отталкивания в макромолекулах и обуславливает компенсацию притяжения между ионогенными группами иономера. В работе [14] показано, что отталкивание между мицеллами ПАВ, сформировавшимися на ионогенных группах иономера, может не только компенсировать энергию диполь-дипольного взаимодействия между ними, но и приводить к дополнительному увеличению размеров комплекса. Это согласуется с тем, что раз-

меры комплекса СПС–АОТ на 18% превосходят размеры молекул ПС с той же степенью полимеризации.

Увеличение концентрации иономера в растворе приводит к образованию межмолекулярных агрегатов, что проявляется в возрастании коэффициента седиментации S и в нелинейных концентрационных зависимостях приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ и коэффициента поступательной диффузии D (рис. 5). Как показано в работе [11], аппроксимация концентрационных зависимостей коэффициентов седиментации и поступательной диффузии иономера степенными функциями концентрации c^β и $c^{-\gamma}$ соответственно позволяет рассчитать показатель α , характеризующий зависимость M_{acc} от c , если принять во внимание, что для полимерных клубков коэффициент S пропорционален произведению DM_{acc} . Величина α для СПС в *m*-ксилоле, вычисленная как сумма β и γ , оказалась равной 0.52, что соответствует теоретическому значению, рассчитанному Элиасом в рамках модели “открытой ассоциации” для иономеров [12].

Отсутствие влияния концентрации на коэффициент поступательной диффузии комплекса СПС–АОТ (рис. 4) позволяет считать, что в этом случае показатели α и β совпадают. Значение показателя $\beta = 0.14$ определено из концентрационной зависимости коэффициента седиментации S для комплекса СПС–АОТ в *m*-ксилоле.

Ассоциация молекул иономеров является причиной нелинейных концентрационных зависимостей приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ для растворов СПС и смеси СПС–АОТ в *m*-ксилоле (рис. 1). Необходимо отметить, что величина $\eta_{\text{пр}}$ и характер ее зависимости от концентрации полимера в растворе не зависит от того, разбавляли раствор при измерении или увеличивали его концентрацию путем упаривания растворителя. Таким образом, в смеси СПС–АОТ при постоянном отношении $c_{\text{АОТ}}/c_{\text{СПС}}$ образуются межмолекулярные ассоциаты, состав и размер которых определяются объемной долей полимера в растворе. Это позволяет использовать концентрационную зависимость приведенной вязкости раствора для анализа процессов межмолекулярной ассоциации иономеров.

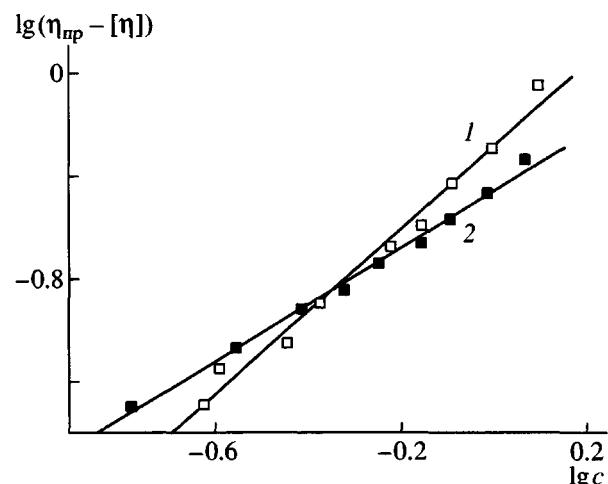


Рис. 6. Зависимость $\lg(\eta_{\text{пр}} - [\eta])$ от $\lg c$ для СПС (1) и смеси СПС–АОТ (2) в *m*-ксилоле.

Зависимость вязкости η раствора полимера от его объемной доли Φ может быть описана следующим уравнением [16]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \Phi + k'\Phi^2 + \dots \quad (6)$$

Здесь k' – постоянная Хагганса, которая зависит от конформации молекул и термодинамического качества растворителя. Объемная доля полимера в растворе Φ определяется соотношением [16, 19]

$$\Phi \sim c \frac{\langle R_g^2 \rangle^{3/2}}{M} \sim c M^{3v-1}, \quad (7)$$

где R_g – радиус инерции полимерной цепи; v – показатель, характеризующий зависимость R_g от молекулярной массы полимера; $v = 0.5$ для идеального растворителя и 0.6 – для термодинамически хорошего растворителя [19].

В области предельно разбавленных растворов величина $\eta_{\text{пр}}$ стремится к характеристической вязкости иономера $[\eta]$, которая определяется размерами и молекулярной массой единичных молекул СПС. Увеличение концентрации иономера в растворе сопровождается образованием межмолекулярных ассоциатов, молекулярная масса M_{acc} которых растет пропорционально c^α . Принимая во внимание это обстоятельство и соотношение (7), уравнение (6) представим в виде

$$\eta_{\text{пр}} - [\eta] = k' c^{2\alpha(3v-1)+1} + \dots \quad (8)$$

Уравнение (8) может быть использовано для оценки величины показателя α .

На рис. 6 представлены зависимости $\lg(\eta_{\text{пп}} - [\eta])$ от $\lg c$ для СПС и комплекса СПС–АОТ в *m*-ксилоле. Они хорошо аппроксимируются прямыми линиями, из наклона которых рассчитаны показатели α для иономера и комплекса (таблица). Значения α , вычисленные при $v = 0.5$ для иономера и комплекса, в пределах погрешности совпадают с величинами α , оцененными из диффузионно–седиментационного анализа. Показатель α , характеризующий ассоциацию молекул иономера в растворе смеси СПС–АОТ, оказался заметно меньше значения $\alpha = 0.54$ для исходного СПС в *m*-ксилоле.

Полученные экспериментальные данные и их анализ показывают, что образование комплексов СПС–АОТ в *m*-ксилоле приводит не только к увеличению размеров молекул иономера, но и к существенному ослаблению их агрегации. Причиной этого является конкуренция молекул АОТ с ионогенными группами иономера за включение в состав мицеллярных агрегатов. При содержании молекул ПАВ в растворе выше критической концентрации мицеллообразования образование мицелл АОТ на ионогенных группах иономера становится энергетически выгодным и компенсирует потерю в энтропии молекул ПАВ. В то же время замена контактов между ионогенными группами иономера на контакты этих групп с молекулами АОТ приводит к росту энтропии полимерной цепи, что способствует увеличению размеров единичных молекул СПС и разрушению их межмолекулярных ассоциатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bakeev K.N., Chugunov S.A., Teraoka I., MacKnight W.J., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 14. P. 3926.
- Топчиева И.Н., Калашников Ф.А., Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Лезов А.В. // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. № 1. С. 114.
- Бакеев К.Н., Чугунов С.А., Ларина Т.А., Макнайт В.Дж., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1994. Т. 334. № 3. С. 323.
- Nyrkova I.A., Khokhlov A.R., Doi M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 14. P. 3601.
- Semenov A.N., Nyrkova I.A., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7491.
- Semenov A.N., Joanny J.F., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1066.
- 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.
- Pedley A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Burchard W. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 5. P. 1434.
- Pedley A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Rennie A.R. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 9. P. 2494.
- Young A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Rennie A.R. // Polymer. 1995. V. 36. № 4. P. 691.
- Лезов А.В., Мельников А.Б., Рюмцев Е.И., Лысенко Е.А., Бакеев К.Н., MacKnight W.J., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 625.
- Elias H.G., Lys H. // Makromol. Chem. 1966. В. 96. № 1. S. 64.
- Бакеев К.Н., Чугунов С.А., Ларина Т.А., Макнайт В.Дж., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 2. С. 247.
- Lyashin A.M., Mel'nikov A.B., Lezov A.V. // Proc. XVI Conf. of Eur. Colloid and Interface Society. Paris, France, 2002. P. 1–32.
- Makowski H.S., Lundberg R.D., Singhal G.H. // Pat. 3; 870; 841 USA. 1975.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
- Ekwall P., Mandell L., Fontell K. // Colloid Interface Sci. 1970. V. 33. № 2. P. 215.
- Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Коссмель Э., Рюмцев Е.И., Шибаев В.П. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 638.
- Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

Structure and Molecular Properties of Complexes of Sulfonated Polystyrene with Surfactant Molecules in *m*-Xylene

A. B. Mel'nikov*, E. A. Antonov*, E. I. Ryumtsev*, E. A. Lysenko**, and A. V. Lezov*

*Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504 Russia

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

Abstract—The methods of viscometry, isothermal diffusion, and high-speed sedimentation are used to study the structure, properties, and molecular characteristics of complexes formed by sulfonated polystyrene molecules containing 1.35 mol % ionogenic SO₃Na groups and molecules of a surfactant, bis(2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate, in *m*-xylene. It was found that, at molar ratio of ionomer to surfactant units equal to or smaller than 2.5, complexes with a limiting composition were formed in solution. In the process, micelles containing on average 15 surfactant molecules were formed on ionogenic groups of the ionomer; which is virtually equal to their aggregation number in *m*-xylene. The dimensions of such a complex are 1.18 times greater than those of a polystyrene molecule with the same degree of polymerization and 1.52 times greater than the dimensions of single molecules of the initial ionomer in *m*-xylene. The complexation was found to significantly weaken the association of the ionomer molecules. The exponent characterizing the dependence of the molecular mass of the associate on the solution concentration is almost four times smaller than that for the ionomer solution.