

УДК 541(64+24):539.39

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ МОЛЕКУЛЯРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ АССОЦИИРУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА¹

© 2004 г. И. В. Благодатских*, О. В. Васильева*, Т. А. Пряхина*, Н. А. Чурочкина*,
В. А. Смирнов**, О. Е. Филиппова**, А. Р. Хохлов**

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

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

Поступила в редакцию 29.05.2003 г.
Принята в печать 31.07.2003 г.

Предложен комплексный подход к анализу молекулярно-массовой неоднородности сильно ассоциирующих гидрофобно модифицированных заряженных терполимеров на основе акриламида. Добавление сополимерителя (ацетонитрила) позволяет сдвинуть начало гидрофобной агрегации до концентраций, соответствующих переходу в область полуразбавленных растворов полиакриламида той же ММ. Процесс растворения гидрофобных агрегатов контролируется методом флуоресцентной спектроскопии с пиреном в качестве зонда и методом динамического рассеяния света. Абсолютные значения M_w измерены методом статического рассеяния света в смешанных растворителях, ММР – методом ГПХ с калибровкой по охарактеризованным методом светорассеяния образцам гидрофобно модифицированного полиакриламида или методом ГПХ с детектором рассеяния света. Изучено изменение молекулярно массовых характеристик терполимеров в ходе мицеллярной сополимеризации акриламида с N-нонилакриламидом и акрилатом натрия. Показано увеличение молекулярной неоднородности за счет накопления низкомолекулярной фракции с ростом конверсии.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрофобно модифицированные полимеры на основе акриламида вызывают все возрастающий интерес в течение последних десятилетий благодаря своей способности к ассоциации, приводящей к значительному повышению вязкости растворов и формированию обратимых физических гелей [1–3]. Обратимые гели на основе ассоциирующих полимеров перспективны для таких важных приложений, как создание матриц для иммобилизации и контролируемого выделения ферментов и лекарственных препаратов, волокон с улучшенными механическими и функциональны-

ми свойствами, а также для блокирования водоносных пластов с целью повышения нефтеотдачи месторождений.

Основными методами синтеза гидрофобно модифицированных полиакриламидов (ПАА) являются мицеллярная радикальная сополимеризация и химическая модификация полимера прививкой боковых гидрофобных групп. Первый метод характеризуется тем, что водорастворимый мономер акриламид (или мономеры) находится в виде раствора в воде, а гидрофобный сомономер (алкилакриламид, алкилакрилат и т.д.) диспергирован в мицеллах, образованных ПАВ.

Количество гидрофобных групп, вводимых в цепь полимера, зависит от структуры гидрофобных звеньев и от наличия ионогенных групп в цепи. Повышение содержания последних позволяет увеличить количество гидрофобных групп без

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32683) и гранта CRDF (№ RP0-13011).

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

потери растворимости полимера в воде. Так, содержание додецилкилметакрилатных и додецилкилакриламидных групп в незаряженных сополимерах составляет не более нескольких десятых мольного процента, в заряженных терполимерах – до 1–1.5 мол. %.

Реологическое поведение бинарных гидрофобно модифицированных ПАА и тройных гидрофобно модифицированных ПАА, содержащих ионизирующиеся группы, определяется такими ключевыми параметрами, как химическая природа и содержание гидрофобного модификатора, ММ полимера, степень блочности в распределении гидрофобного компонента в цепи. Неоднородность по всем перечисленным параметрам также является важным фактором, определяющим свойства полимера.

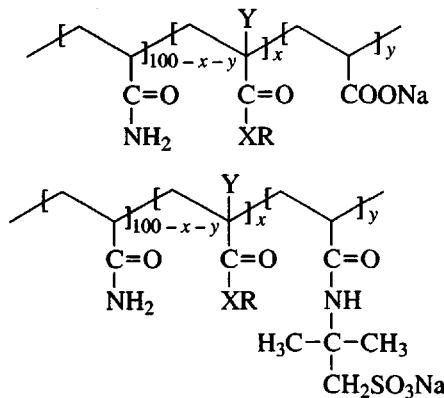
Необходимо отметить, что в большинстве работ, посвященных изучению гидрофобно модифицированных ПАА, сополимеры крайне недостаточно охарактеризованы по ММ и молекулярно-массовой неоднородности, как и по неоднородности по составу, что существенно затрудняет установление связи между условиями синтеза, структурой и свойствами продукта. Наиболее полный обзор, касающийся взаимосвязи между структурой и свойствами гидрофобно модифицированных ПАА, синтезированных методом мицеллярной сополимеризации, можно найти в статье [4]. Данные о структуре и свойствах гидрофобно модифицированных ПАА, полученных химической модификацией ПАА, имеются в работе [5]. Причина недостаточно полной информации о молекулярных характеристиках сополимеров заключается в первую очередь в их высокой склонности к внутри- и межмолекулярной гидрофобной агрегации, приводящей даже в разбавленных водных растворах к образованию надмолекулярных агрегатов и зачастую вызывающей макрофазовое расслоение. Наиболее надежные значения среднемассовых ММ гидрофобно модифицированных ПАА получают методом упругого рассеяния света в формамиде, обеспечивающем молекулярное растворение сополимеров. Впервые эта методика была применена в работе [6].

В настоящей работе предложен альтернативный подход к анализу средних ММ и ММР бинарных и тройных заряженных гидрофобно модифицированных ПАА. Подход основан на использовании органического сорастворителя, подавляющего гидрофобную агрегацию. В качестве сорастворителя использован ацетонитрил, который сам по себе не является растворителем для гомополимера ПАА и сополимеров гидрофобно модифицированных ПАА. Роль сорастворителя заключается в частичном разрушении структуры воды, поскольку он относится к веществам, обладающим меньшей способностью к образованию водородных связей, чем вода, и в частичной сольватации гидрофобных групп полимера, в результате чего улучшается растворимость гидрофобно модифицированных полимеров и снижается тенденция к гидрофобной ассоциации. Контроль за процессом растворения агрегатов обеспечивают методы флуоресцентной спектроскопии (ФС) и динамического рассеяния света (ДРС). Далее для определения M_w используется метод статического рассеяния света (СРС) и для определения неоднородности по ММ – метод ГПХ с двойным детектированием (рассеяние света плюс дифференциальная рефрактометрия, ГПХ-СР) или ГПХ с калибровкой по серии образцов гидрофобно модифицированных ПАА, охарактеризованных методом СРС. Дополнительным преимуществом ацетонитрила как сорастворителя при использовании названных выше методов является его изорефрактивность с водой и низкая вязкость в смеси с водой. В случае полимеров с наиболее высокой гидрофобностью добавление ацетонитрила может не обеспечить полное разрушение агрегатов, образованных в результате межмолекулярной гидрофобной ассоциации. В этом случае применение метода СРС не позволяет определить ММ полимера, однако и в этом случае можно проанализировать молекулярно-массовые характеристики с помощью ГПХ или ГПХ-СР благодаря разрушению агрегатов в процессе хроматографирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гидрофобно модифицированных ПАА

Двойные и тройные сополимеры структуры



($R = -(CH_2)_nCH_3$, $n = 8, 11$; $X = -O, -NH$; $Y = -H, -CH_3$) получали методом радикальной полимеризации в водной мицеллярной среде по известной методике [6–8]. N-нонилакриламид (НАА), нонилметакрилат (НМА), N-додецилакриламид (ДАА), додецилметакрилат (ДМА) использовали в качестве гидрофобного сомономера. Гидрофобный сомономер солюбилизировали в мицеллах ПАВ – додецилсульфата натрия, тогда как гидрофильные мономеры, акриламид и натриевая соль акриловой кислоты (На-АК) или 2-метил-2-акриламидопропилсульфоновой кислоты (На-АМПС), растворялись в водной среде. Персульфат аммония использовали в качестве инициатора.

Акриламид, персульфат аммония, додецилсульфат натрия, АМПС (“Aldrich”) и акриловую кислоту (“Fluka”) использовали без дополнительной очистки. Гидрофобные мономеры были синтезированы в ИНЭОС РАН по методике [7]. Для синтезов и анализов использовали деионизированную воду качества Milli-Q.

Ниже приведена типичная методика синтеза терполимеров. Синтез проводили в реакционной колбе объемом 100–150 мл, снабженной обратным холодильником, устройством для барботирования аргона, термометром, магнитной мешалкой и терmostатирующей рубашкой. В реакционную колбу помещали раствор 1.14 г (4 ммоля) додецилсульфата натрия в 20 мл воды и перемешивали в токе аргона 15 мин. К образовавшемуся мицеллярному раствору добавляли 0.0706 г (0.358 ммоля) НАА. Акрилат натрия получали в отдельной колбе взаимодействием 0.2333 г (3 ммоля) АК с 0.1239 г (3 ммоля) NaOH в 5 мл воды. К полученному раствору соли добавляли 1.4485 г (20 ммолей) акриламида в 30 мл воды и доводили pH смеси до 9.5 добавлением 1 N раствора NaOH. Полученный

раствор переносили в реакционную колбу с мицеллярным раствором НАА при постоянном перемешивании в токе аргона. Реакционную смесь нагревали до 50°C и перемешивали при этой температуре в токе аргона до полной солюбилизации гидрофобного мономера в мицеллах ПАВ. Затем добавляли раствор 0.0563 г (0.25 ммоля) персульфата аммония в 1 мл воды. Общая концентрация мономеров при синтезе равна 3 мас.% по отношению к общему объему смеси. Продолжительность реакции составляла (если не указано иначе) 5 ч при температуре 50°C. Затем охлажденную реакционную массу прикалывали в 5-кратный избыток (по объему) смеси метанола с ацетоном (1:1), фильтровали, промывали метанолом, сушили под вакуумом (2–5 мм рт. ст.) в течение 5–7 ч при 60°C. Выход полимера составлял около 90 %.

Динамическое и статическое рассеяние света

Эксперименты по динамическому и статическому рассеянию света проводили на приборе “PhotoCor Complex” (фирма “ФотоКор”, Россия), снабженном автоматическим гoniометром, одноплатным мультивременным коррелятором реального времени PhotoCor-FC и гелий-неоновым лазером Uniphase 1135Р мощностью 20 мВт ($\lambda = 633$ нм) в качестве источника света. Измерения осуществляли в интервале углов рассеяния от 45° до 120° при 25°C. Растворители обеспыливали фильтрованием через мембранны “Durapore” с диаметром пор 0.22 мкм (“Millipore”), растворы – через мембранны “Durapore” с диаметром пор 0.45 мкм. Для приготовления растворов использовали воду качества Milli-Q.

Определяли гомодинную корреляционную функцию интенсивности [9] $G^{(2)}(t)$ в интервале времен задержки от 1×10^{-5} до 10 с. Считая движения частиц независимыми, с точностью до членов порядка $1/N$, (N – число рассеивателей), можно 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 $q(R^2)^{1/2} \ll 1$ ($q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ – 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 набор независимых релаксационных процессов, то $g^{(1)}(t)$ является взвешенной суммой индивидуальных вкладов в непрерывной форме

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

где $A(\tau)$ – функция распределения по τ интенсивности рассеянного света. Распределения по временам релаксации получены методом обратного преобразования Лапласа с использованием программы CONTIN [10]. 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 $D(q, c)$ при данной концентрации и кажущиеся гидродинамические радиусы R_h . Истинные значения коэффициентов диффузии $D(00)$ получали экстраполяцией найденных значений $D(q, c)$ к $q = 0$ и $c = 0$.

Статическое рассеяние света измеряли на том же приборе в интервале углов рассеяния 30° – 140° . Величины M_w , вторые вироильные коэффициенты A_2 и z -средние значения радиуса инерции R_g определяли двойной экстраполяцией к $\theta = 0$ и $c = 0$ по диаграмме Зимма. Метод Зимма [11] основан на следующих соотношениях:

$$Kc/R_g \equiv (1 + x)/M_w + 2A_2,$$

где $x = (4\pi n_0/\lambda_0)^2 (\sin \vartheta/2)^2 \langle R_g^2 \rangle / 3$ и $K = 4\pi^2 (dn/dc)^2 n_0^2 / N_0 \lambda_0^4$.

Значения dn/dc для ПАА и гидрофобно модифицированных ПАА определяли на приборе KMX16 (“Chromaticx”) в воде и смешанном растворителе 0.1 M NaNO₃ – ацетонитрил (7:3). Для ПАА в воде $dn/dc = 0.169 \pm 0.002$, для серии двойных и тройных сополимеров в смешанном растворителе получены значения $dn/dc = 0.165 \pm 0.004$.

Флуоресцентная спектроскопия

Исследования методом ФС проводили на приборе “Hitachi MPF-3”, используя пирен в качестве флуоресцентного зонда. Пирен 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) и выдерживали растворы перед измерением в течение суток. Определяли параметр полярности пирена $I_1:I_3$, равный соотношению интенсивности полос $I_1 = 371$ нм и $I_3 = 383$ нм в спектре испускания. Аналогичным образом определяли параметр полярности пирена в растворах, содержащих ацетонитрил. Предварительно было установлено, что отношение $I_1:I_3 = 2$ в смесях вода–ацетонитрил в отсутствие полимера. Предельная растворимость пирена в смеси вода : ацетонитрил = 8 : 2 составила 1.2×10^{-4} моль/л.

ГПХ и ГПХ-СР

ММР полимеров определяли методом ГПХ на приборе фирмы “Waters”, состоящем из насоса M501, инжектора UK6, рефрактометра M410, системы обработки данных Millenium. Элюентом служила смесь 0.1 M NaNO₃–ацетонитрил (8:2) или (7:3). Было показано, что результаты ГПХ-анализа не меняются при изменении соотношения сорасторителей в этих пределах. Использовали колонки Ultrahydrogel 1000 и 2000 (“Waters”) при скорости потока 1 мл/мин и температуре 30°C. Калибровку осуществляли по образцам гидрофобно модифицированных ПАА с измеренной методом светорассеяния ММ в интервале $M_w = 1 - 3 \times 10^6$ и стандартным образцам сульфирированного ПС (“Polymer Laboratories”), $M_w = 4.6 \times 10^3 - 4 \times 10^5$. В ряде случаев использовали ГПХ с дополнительным детектором по светорассеянию DAWN-F фирмы “Wyatt Technology”. Условия анализа те же.

Реологические исследования

Реологические свойства растворов исследовали на реометре "Haake RS150L" в режиме малоамплитудных осциллирующих колебаний в диапазоне частот от 5×10^{-3} до 10 Гц при 20°C с использованием измерительного узла конус–плоскость.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Флуоресцентная спектроскопия

Для изучения агрегации ПАВ и гидрофобно ассоциирующих полимеров на молекулярном уровне часто используют метод флуоресцентного зонда. Удобным зондом для этой цели является пирен [12–14], так как отношение интенсивностей первой I_1 и третьей I_3 полос в спектре флуоресценции пирена чрезвычайно чувствительно к полярности микроокружения зонда (например, в углеводородах $I_1 : I_3 \sim 0.70$, а в воде ~ 2). Образование в полярной водной среде гидрофобных микрообластей (доменов) и проникновение в них пирена приводит к уменьшению отношения $I_1 : I_3$ от 2 до 1.1–1.2. Величину критической концентрации агрегации (ККА) можно определить как концентрацию полимера, при которой начинается падение отношения $I_1 : I_3$ на кривых зависимости $I_1 : I_3$ от концентрации ассоциирующего полимера.

В данном разделе приведены результаты исследования серии тройных сополимеров, содержащих 0.5 мол. % ДАА и 10 мол. % Na-АМПС (I), 0.5 мол. % ДАА и 20 мол. % Na-АМПС (II) и 1 мол. % ДАА и 20 мол. % Na-АМПС (III).

Водные растворы исследуемых сополимеров характеризуются низкими значениями ККА порядка 1×10^{-3} – 1×10^{-2} г/дл, что значительно ниже концентрации перекрывания клубков c^* . На рис. 1 показаны концентрационные зависимости параметра полярности пирена в воде для тройных сополимеров разного состава. Низкие ККА этих полимеров в воде и высокая чувствительность разбавленных растворов к добавлению соли, приводящая к макрофазовому расслоению с образованием гелеобразного осадка, делают практически невозможным анализ молекулярно-массовых характеристик таких полимеров в водных растворах.

Поскольку гидрофобная ассоциация обусловлена структурированием воды, добавление сорасторовителя, обладающего меньшей способностью к образованию водородных связей, приводит к

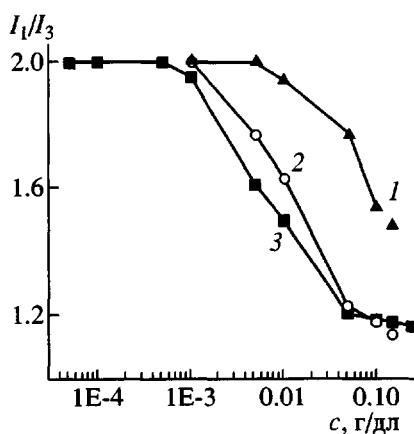


Рис. 1. Зависимость параметра полярности пирена терполимеров I (1), II (2) и III (3) от концентрации в водном растворе.

частичному разрушению кластерной структуры воды и ослаблению гидрофобной агрегации. В качестве сорасторовителя был использован ацетонитрил. При добавлении 20–30% ацетонитрила растворимость гидрофобно модифицированных ПАА заметно улучшалась. По-видимому, влияние сорасторовителя на структуру воды дополняет частичная сольватация сорасторовителем гидрофобных групп полимера. Исследуя растворимость ряда гидрофобно модифицированных ПАА в смесях с разным содержанием ацетонитрила по точкам помутнения, мы пришли к заключению, что постепенное высаживание полимеров начинается после добавления 40 или более процентов ацетонитрила в зависимости от состава сополимера. Состав смеси вода : ацетонитрил = 7 : 3 является оптимальным по растворяющей способности.

На рис. 2 показано изменение концентрационных зависимостей параметра полярности пирена при добавлении ацетонитрила к раствору терполимера III. Видно, что добавление 20 % ацетонитрила к воде сдвигает ККА на порядок ($c \times 10^{-3}$ до 1×10^{-2} г/дл), увеличение содержания ацетонитрила в смеси с водой от 20 до 30% сдвигает ККА еще на порядок до 1.5×10^{-1} г/дл, что приблизительно отвечает c^* для соответствующего ПАА. Величины ККА и количество ацетонитрила, которое нужно добавить, чтобы сдвинуть ККА в область полуразбавленных растворов, зависит от общей гидрофобности сополимера, т.е. от состава сополимера и распределения (статистическое или более или менее блочное) гидрофобного мономера

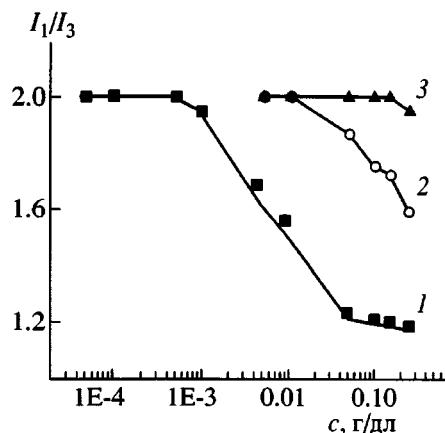


Рис. 2. Изменение концентрационной зависимости параметра полярности пирена при добавлении ацетонитрила к раствору терполимера III. Растворитель – вода (1), вода : ацетонитрил = 8 : 2 (2) и 7 : 3 (3).

в цепи, а также от ММ сополимера. В табл. 1 можно проследить влияние содержания гидрофобного и заряженного сомономеров на молекулярно-массовые характеристики и характеристики агрегации в разных средах на примере терполимеров, содержащих АМПС и ДАА. Следует отметить, что на величину ККА сополимеров влияет не только содержание гидрофобного сомономера, как видно из сравнения данных по сополимерам II и III, имеющим одинаковую ММ, но и величина ММ. Учитывая более низкое значение ММ сополимера I по сравнению с двумя дру-

гими, имеет смысл сравнивать значения ККА относительно концентрации c^* .

Динамическое и статическое рассеяние света

Изложенные выше результаты показывают, что в отличие от водных растворов гидрофобно модифицированных ПАА, в растворах, содержащих 20–30% ацетонитрила, в довольно широкой области концентраций по величине параметра полярности мы не обнаруживаем гидрофобных доменов. Использование ацетонитрила в качестве сорасторовителя удобно при применении метода рассеяния света благодаря изорефрактивности растворителей (при $T = 25^\circ\text{C}$ значение n воды составляет 1.333, ацетонитрила – 1.343). Это значит, что в случае преимущественной сорбции одного из компонентов растворителя на полимере искажение результатов не превысит уровня обычных погрешностей метода. Перечисленные в табл. 1 гидрофобно модифицированные ПАА были получены в выбранных условиях с помощью СРС и ДРС. Исследование проводили как в отсутствие низкомолекулярной соли, так и в смесях ацетонитрила с 0.1 М NaNO_3 . По данным СРС, в присутствии соли получены диаграммы Зимма и рассчитаны значения M_w , z -средних радиусов инерции R_g и вторых вириальных коэффициентов A_2 . Пример диаграммы Зимма приведен на рис. 3. Результаты показаны в табл. 1. Положительные значения A_2 свидетельствуют о хорошем термодинамическом качестве растворителя.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики и характеристики агрегации терполимеров, содержащих АМПС и ДАА, в разных средах

Образец	Содержание ацетонитрила в растворителе, %	ККА, г/дл (c^*) [*]	$M_w \times 10^{-6}$	R_g , нм	R_h , нм	$A_2 \times 10^4$, $\text{см}^3 \text{моль}/\text{г}^2$	M_w/M_n (ГПХ)
I	0	0.01 (0.27)	1.1	81	45	5.5	10.5
	20	Нет до 0.2					
	30	Нет до 0.2					
II	0	0.002 (0.14)	2.3	150	56	0.7	10.5
	20	0.1					
	30	Нет до 0.25					
III	0	0.001 (0.14)	2.8	145	110	-0.66**	7.7
	20	0.02					
	30	0.12					

* Рассчитано из соотношений $c^* = 1/[\eta]$ и $[\eta] = 1 \times 10^{-4} M_w^{0.755}$ [15].

** Кажущееся значение, измерено в растворимой части.

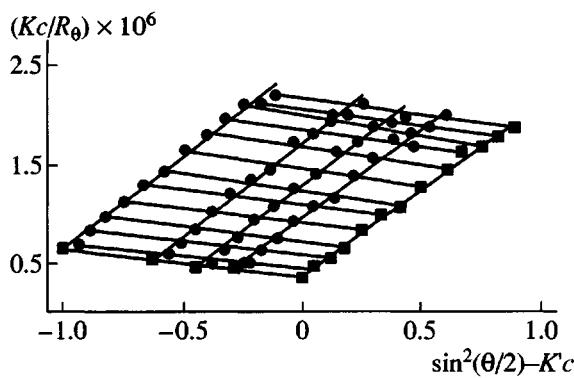


Рис. 3. Пример диаграммы Зимма для терполимера III, полученной в смеси 0.1 M NaNO₃ : ацетонитрил = 7 : 3.

Автокорреляционные функции $g^{(1)}(t)$, полученные в этих условиях, обработаны по методу CONTIN. Распределения по времени корреляции представляют собой довольно широкие унимодальные кривые. Обработка $g^{(1)}(t)$ по методу кумулянтов во многих случаях приводит к не вполне статистическому распределению от уклонений результатов расчета от эксперимента. Поэтому для расчета z -средних гидродинамических радиусов R_h использованы средние значения τ , полученные методом CONTIN. Эти результаты также приведены в табл. 1. Отношение R_g/R_h для исследованных систем составляет 1.8–2.6. Значения этого отношения чувствительны как к конформации макромолекул, так и к полидисперсности. Величина $R_g/R_h \approx 1.8$ характерна для полидисперсных клубков в хорошем растворителе, $R_g/R_h \geq 2$ – для стержнеобразных макромолекул. Наблюдающееся увеличение этого отношения в условиях достаточно высокой ионной силы может быть связано с предпочтительным образованием вытянутых конформаций цепей ПАА, стабилизированных водородными связями. В то же время широкое распределение по размерам, полученное методом ДРС, соответствует, как будет видно ниже, широкому ММР по данным ГПХ.

Сравнение результатов ДРС растворов в водно-органической среде, содержащей и не содержащей низкомолекулярную соль (рис. 4), свидетельствует о типичном для полизэлектролитов поведении. В отсутствии соли при низкой ионной силе интенсивность рассеянного света падает примерно на порядок по сравнению с растворами достаточно высокой ионной силы, в то время как значения времен релаксации и рассчитанных из

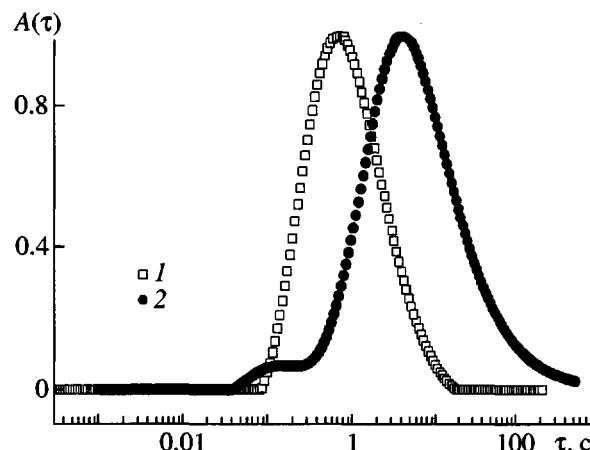


Рис. 4. Сравнение распределения по временам релаксации терполимера III в смесях, содержащих 30% ацетонитрила в присутствии (1) и в отсутствие NaNO₃ (2). Угол наблюдения 105°, $c = 0.1$ г/дл.

них эффективных радиусов приблизительно на порядок увеличиваются. Эти эффекты связаны с взаимодействиями дальнего порядка в системе макроионов, а именно: снижение интенсивности рассеяния связано с межмолекулярной интерференцией, сдвиг автокорреляционных функций к большим временам задержки обусловлен замедленной диффузией взаимодействующих заряженных частиц. Отмеченные закономерности указывают на необходимость анализа молекулярных характеристик в смесях вода–ацетонитрил в присутствии соли.

Следует отметить, что в присутствии соли в области начала гидрофобной агрегации полимеры имеют сильную тенденцию к макрофазовому расслоению. По этой причине изучение терполимера III методом рассеяния света при содержании ацетонитрила равном 20% (что соответствует началу гидрофобной ассоциации по данным флуоресцентной спектроскопии) сопровождалось выделением на мембранным фильтре с диаметром пор 0.65 мкм микрогеля. Гидродинамический радиус, измеренный методом ДРС в отфильтрованном растворе (110 нм), по-видимому, относится к растворимой части, содержащей надмолекулярные агрегаты. При этом наиболее крупные агрегаты были отфильтрованы в виде геля. В данном случае из диаграммы Зимма получено кажущееся значение M_w , отрицательная величина A_2 согласуется с утверждением об агрегации полимера в растворе. Значение R_g также превышает изме-

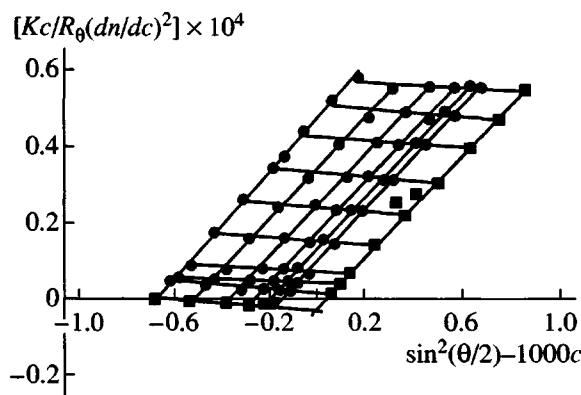


Рис. 5. Пример диаграммы Зимма, полученной для ассоциирующего раствора терполимера, содержащего 1.5 мол. % DMA и 30 мол. % Na-AK в смеси 0.1 M NaNO₃ : ацетонитрил = 8 : 2.

ренные в отсутствие агрегации размеры. К вопросу о фракционном составе сополимеров при фракционировании под действием соли мы обратимся в следующем разделе. Отметим, что попытки измерения ММ некоторых сополимеров с высокой гидрофобностью, растворенных в смеси 0.1 M NaNO₃-ацетонитрил (8:2), методом СРС приводили к получению нормальных диаграмм Зимма, но результат по ММ оказывался завышенным в десятки раз по сравнению с результатами ГПХ или значение 1/М оказывалось отрицательным. Пример такой диаграммы Зимма, полученной для очень гидрофобного сополимера, содержащего 1.5 мол. % DMA и 30 мол. % Na-AK, приведен на рис. 5. Раствор оказался агрегативно неустойчивым и спустя неделю выпадал в виде гелеобразного осадка. Сравнение хроматограмм исходного раствора и надосадочной жидкости показало, что в растворе осталась относительно низкомолекулярная фракция (M_w , по данным ГПХ, изменилась от 0.9×10^6 до 0.4×10^6). Осадок составил около 30 мас.%. Вопрос о молекулярной неоднородности и разделении сополимеров будет рассмотрен подробнее в следующем разделе.

Отметим в заключение, что изложенные результаты свидетельствуют о применимости метода ФС с пиреном в качестве зонда не только к растворам гидрофобно ассоциирующих полимеров в воде, но и в смесях воды с ацетонитрилом. Благодаря тому, что в ацетонитриле и его смесях с водой параметр полярности пирена $I_1:I_3 = 2$, по началу его падения можно судить об образовании гидрофобных доменов в растворе. Действительно,

данные рассеяния света для серии сополимеров в растворителях разного состава подтверждают начало гидрофобной агрегации, определенное методом ФС. Отметим отличие исследуемых нами высокомолекулярных слабозаряженных гидрофобно модифицированных ПАА от сравнительно низкомолекулярных гидрофобно ассоциирующих сополимеров алкилметакрилата или алкиметакриламида с Na-АМПС [16]. Если последние могут образовывать в разбавленных системах стабильные моно- и полимолекулярные мицеллы, то гидрофобно модифицированные ПАА склонны при гидрофобной агрегации в разбавленном растворе в присутствии низкомолекулярного электролита к фазовому разделению с образованием микрогеля и затем гелеобразного осадка.

Изучение молекулярной неоднородности методом ГПХ

На основании результатов исследования агрегации в смесях вода-ацетонитрил, в качестве элюента для ГПХ выбраны смеси 0.1 M NaNO₃ с 20–30% ацетонитрила. Использование этого элюента с колонками Ultrahydrogel, как показали наши эксперименты, обеспечивает полное вымывание полимеров из колонки и отсутствие обращеннофазного удерживания. Серия гидрофобно модифицированных ПАА (двойных и тройных сополимеров) была проанализирована параллельно методом ГПХ с детектором рассеяния света и классическим методом СРС с построением диаграмм Зимма [17]. Результаты измерений хорошо согласуются друг с другом (табл. 2).

В дальнейшем для калибровки ГПХ мы использовали эти сополимеры, а также ряд терполимеров, охарактеризованных методом СРС ($M_w = 1.7\text{--}2.8 \times 10^6$), приписывая времени удерживания в максимуме пика значение $M = M_w$, что удовлетворительно согласуется с экспериментом. В области низких ММ (4600–100000) использовали узкодисперсные сульфированные ПС.

В качестве примера изучения молекулярной неоднородности гидрофобно модифицированных ПАА приведем результаты исследования изменения в ходе мицеллярной полимеризации ММР терполимера следующего состава: 1.5 мол. % НАА и 13 мол. % Na-AK (состав реакционной массы). На рис. 6 показано изменение ММР с ростом конверсии в серии синтезов, условия которых

Таблица 2. Результаты анализа гидрофобно модифицированных ПАА методами ГПХ-СР и СРС

Гидрофобный сополимер	[H]*, мол. %	[Na-AK]**, мол. %	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n	$M_w \times 10^{-5}$	$A_2 \times 10^4$, мл моль/Г ²	R_g , нм
			ГПХ-СР		СРС		
НМА	0.5	—	5.0	2.8	5.1	0.6	47
НАА	1.0	—	6.2	2.0	6.0	6.3	70
ДМА	0.2	—	8.8	4.2	14***	1.7***	105***
НМА	0.5	2.0	9.3	2.2	9.3	1.7	72
НМА	0.7	7.0	10	4.3	—	—	—
НАА	1.0	2.0	10	1.9	—	—	—
ДМА	0.4	2.3	10	1.8	—	—	—
ДАА	0.5	2.0	8.5	6.5	7.3	4.6	58
НМА	1.0	12	8.5	6.5	120	0.74	260
ДМА	1.5	13	10	9.3	170	0.8	300

* Содержание гидрофобного сополимера в реакционной смеси.

** Содержание Na-AK в реакционной смеси.

*** Измерено в смеси вода : ацетонитрил = 8 : 2 в отсутствие соли.

даны в экспериментальной части. Тенденция расширения ММР за счет увеличения доли сравнительно низкомолекулярной фракции ("низкомолекулярного хвоста") с ростом конверсии типична для данного полимеризационного процесса. Характеристики полимеров представлены в табл. 3. Исходя из различий в составе полимеров разной конверсии, можно ожидать, что одновременно с неоднородностью по ММ возрастает неоднородность по составу. Изменение содержания гидрофобного сопономера с ростом конверсии, подобное обнаруженному нами, наблюдали ранее в работе [18], посвященной бинарным сополимерам акриламида и алкилакриламида. Детальному обсуждению влияния молекулярной неоднородности на свойства гидрофобно модифицированных ПАА будет посвящена специальная публикация.

Высокая молекулярная неоднородность гидрофобно модифицированных ПАА, выделенных при больших степенях конверсии, подтверждается экспериментами по разделению сополимеров на фракции при добавлении к водно-ацетонитрильным растворам низкомолекулярной соли. Пример такого фракционирования приведен на рис. 7. Видно, что растворимая фракция (ее относительная доля составляет ~30 мас. %) обогащена низкомолекулярным полимером. При этом мы показали, что более однородная по ММ по сравнению с исходным полимером фракция осадка

значительно отличается от исходного полимера по реологическим свойствам.

Отметим, что метод ГПХ для анализа гидрофобно модифицированных ПАА удается применить и в случае сополимеров с наиболее высокой гидрофобностью, когда методом рассеяния света нельзя получить молекулярные характеристики вследствие агрегации. Используя для приготовления проб оптимальную по растворяющей способности смесь вода-ацетонитрил (7:3), мы можем ввести такие образцы в хроматограф, работающий на

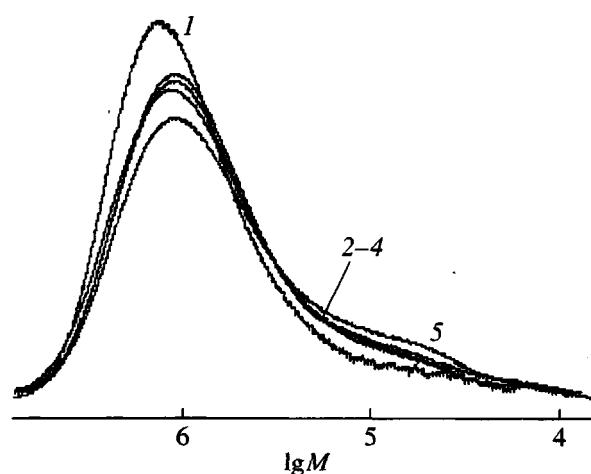


Рис. 6. Изменение ММР в ходе синтеза терполимера, содержащего 1.5 мол. % НАА и 13 мол. % Na-AK. Продолжительность синтеза 10 (1), 60 (2), 120 (3), 180 (4) и 300 мин (5).

Таблица 3. Изменение состава и молекулярно-массовых характеристик терполимера в зависимости от продолжительности синтеза

Время, мин	Конверсия, %	Гидрофобный мономер, мол. %	Na-АК, мол. %	$M_w \times 10^{-6}$	M_w/M_n
7	7.2	—	7.03	—	—
10	13.8	5.68	—	1.16	2.71
20	45.3	3.15	7.30	1.25	4.47
30	60.2	—	7.28	1.15	4.30
60	73.5	—	8.50	1.15	3.32
120	83.7	—	—	1.07	2.81
180	85.5	—	—	1.05	3.55
300	86.7	1.56	9.78	1.05	5.55

элюенте, содержащем NaNO_3 . Опыт показал, что введение проб, растворенных в присутствии соли или в их отсутствие, дает одинаковые результаты. Можно предположить, что образующиеся в системе вода–ацетонитрил гидрофобные агрегаты сравнительно неустойчивы и легко разрушаются под действием сдвиговых напряжений в процессе хроматографирования.

Действительно, мы сравнили реологическое поведение ассоциирующих растворов ниже c^* в воде и смеси вода–ацетонитрил в режиме осцилирующих колебаний. Рисунок 8 показывает, что характер частотных зависимостей динамических модулей разбавленных растворов в воде и смеси вода–ацетонитрил различен: в воде почти во всей исследованной области частот $G' > G''$. Роль узлов сетки зацеплений в данной системе играют гидрофобные домены, образованные в результате агрегации боковых алкильных цепей. Точка крос-

совера ($G' = G''$) соответствует частоте 6×10^{-2} Гц. В смешанном растворителе точка кроссовера смещается в область высоких частот более, чем на порядок (2.5 Гц), что указывает на значительное уменьшение характерного времени жизни узлов сетки. Снижение значений динамических модулей приблизительно на порядок свидетельствует о существенно меньшей прочности узлов образующейся в данном случае сетки по сравнению с водными системами.

Таким образом, в результате проведенных комплексных исследований растворов гидрофобно ассоциирующих сополимеров акриламида показана возможность эффективного анализа ММ и молекулярной неоднородности с помощью методов рассеяния света и ГПХ в водно-ацетонит-

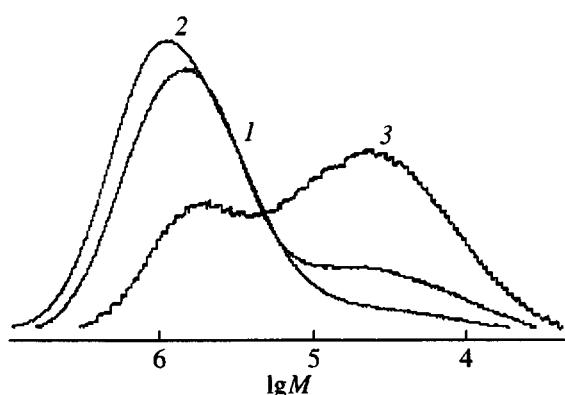


Рис. 7. Сравнение ММР терполимера, содержащего 1.5 мол. % ДАА и 10 мол. % Na-АК (1) и его фракций (2, 3): 2 – фракция осадка, 3 – фракция раствора.

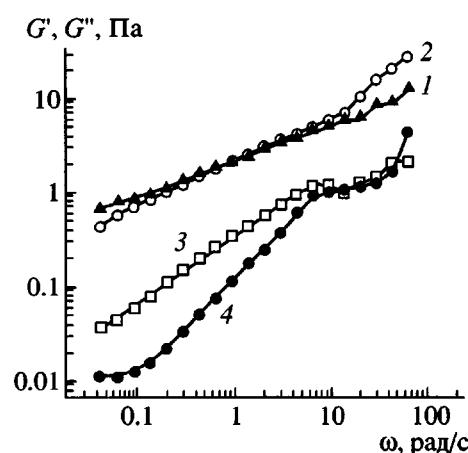


Рис. 8. Динамические модули упругости G' (2, 4) и потерь G'' (1, 3) в растворах терполимера, содержащего 1.5 мол. % ДАА и 13 мол. % Na-АК (время синтеза 20 мин) в воде (1, 2) и смеси вода : ацетонитрил = 7 : 3 (3, 4). Концентрация полимера 0.15 г/дл.

рильных смесях. При этом определены некоторые закономерности агрегации тройных сополимеров акриламида в зависимости от состава и продемонстрирована зависимость молекулярной неоднородности гидрофобно модифицированных ПАА от степени конверсии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Glass J.E. Polymers in Aqueous Media. Advances in Chemistry Ser. 223.* Washington: ACS, 1989.
2. *Shalaby S.W., McCormick C.L., Butler G.W. Water Soluble Polymers.* ACS. Symp. Ser. 467. Washington: ACS, 1991.
3. *Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. // Успехи физ. наук.* 1997. Т. 167. № 2. С. 113.
4. *Candau F., Selb J. // Adv. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 79. № 1. P. 149.
5. *Feng Y., Billon L., Grassl B., Khoukh A. // Polymer.* 2002. V. 43. P. 2055.
6. *Biggs S., Hill A., Candau F., Selb J. // J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 1505.
7. *McCormick Ch.L., Nonaka T., Johnson C.B. // Polymer.* 1988. V. 29. № 4. P. 731.
8. *Hill A., Candau F., Selb J. // Macromolecules.* 1993. V. 26. № 17. P. 4521.
9. *Stepanek P. // Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications / Ed. by Brown W.* Oxford: Clarendon Press, 1993. P. 177.
10. *Provencher S.W. // Makromol. Chem.* 1985. B. 82. № 15. S. 632.
11. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. // Структура макромолекул в растворах.* М.: Наука, 1964.
12. *Kalyanasundaram K., Thomas G.K. // J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. № 7. P. 2039.
13. *Winnik F. M., Winnik M.A., Tazuke S. // J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. № 3. P. 594.
14. *Winnik F., Ringsdorf H., Ventzner J. // Langmuir.* 1991. V. 7. № 5. P. 905.
15. *Kulicke W.-M., Kniewske R., Klein J. // Prog. Polym. Sci.* 1982. V. 8. P. 372.
16. *Tetsuya Noda, Yotaro Morishima // Macromolecules.* 1999. V. 32. № 14. P. 4631.
17. *Blagodatskikh I.V., Sutkevich M.V., Sitnikova N.L., Churochkina N.A., Pryakhina T.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R. // J. Chromatogr. A.* 2002. V. 976. № 1–2. P. 155.
18. *Volpert E., Selb J., Candau F. // Macromolecules.* 1996. V. 29. № 5. P. 1452.

New Approaches to Molecular Heterogeneity Analysis of Associating Copolymers Based on Acrylamide

**I. V. Blagodatskikh*, O. V. Vasil'eva*, T. A. Pryakhina*, N. A. Churochkina*,
V. A. Smirnov**, O. E. Philippova**, and A. R. Khokhlov****

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

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

Abstract—A comprehensive approach to analysis of molecular mass heterogeneity of strongly associating hydrophobically modified charged terpolymers based on acrylamide was developed. The use of a cosolvent (acetonitrile) allows the onset of hydrophobic aggregation to be shifted to concentrations corresponding to a transition to the region of semidilute solutions of poly(acrylamide) with the same molecular mass. The dissolution of hydrophobic aggregates is monitored by fluorescence spectroscopy using pyrene as a probe and dynamic light scattering. The absolute values of M_w were measured by static light scattering in mixed solvents, and molecular mass distribution was estimated by gel permeation chromatography with calibration relative to hydrophobically modified poly(acrylamide) samples whose molecular masses were estimated by light scattering or gel permeation chromatography with a light scattering detector. An evolution of the molecular mass characteristics of terpolymers in the course of micellar acrylamide copolymerization with N-nonyl acrylamide and sodium acrylate was investigated. It was shown that the molecular heterogeneity enhances with conversion due to accumulation of a low-molecular-mass fraction.