

УДК 541(64+13):532.135

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРОЕНИЕ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ И РЕОЛОГИЮ ИХ РАСТВОРОВ И ГЕЛЕЙ

© 2004 г. Л. З. Роговина, В. Г. Васильев, Н. А. Чурочкина,
Т. А. Пряхина, А. Р. Хохлов

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

Поступила в редакцию 09.06.2003 г.
Принята в печать 26.11.2003 г.

Методом мицеллярной сополимеризации синтезированы гидрофобно модифицированные сополимеры различного типа и состава: бинарные и тройные сополимеры акриламида, малых количеств (0.2–3.0 мол. %) производных акриламида или метилметакрилата, содержащих боковые неполярные группы (9 или 12 групп CH_2), и (в случае тройных сополимеров) способных к ионизации мономеров (большей частью акрилат натрия). Обнаружено различие свойств амидных и эфирных сополимеров. Изучена связь между составом, строением, условиями образования гидрофобно модифицированных сополимеров и формированием и реологическими свойствами их физических гелей. Показано, что наибольшая ньютонаовская вязкость и модуль упругости гелей определяются гидрофобностью сополимера. Последняя зависит как от длины или количества гидрофобных групп в макромолекулах, так и от расположения их по цепи. Свойства гелей изменяются при увеличении количества заряженных групп в сополимере экстремальным образом из-за взаимовлияния зарядов и гидрофобных групп. Рост числа зарядов в цепи позволяет вводить большее количество гидрофобных групп в сополимер без фазового расслоения его геля. Указанные, а также другие факторы дают возможность изменять реологические свойства гелей гидрофобно модифицированных сополимеров и их устойчивость к повышенным температурам в широких пределах.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрофобно модифицированные полимеры и сополимеры (ГМС) – такие высокомолекулярные соединения, основные цепи которых растворимы в воде, но содержат небольшое количество боковых или концевых неполярных групп. Между этими группами в воде возникают гидрофобные взаимодействия кооперативного характера, в результате которых образуются агрегаты неполярных участков макромолекул, для которых вода служит селективным нерастворителем. Взаимодействие между гидрофобными группами является проявлением самоассоциации в полимерах. Подобный факт наблюдается также в так называемых иономерах, когда основная цепь макромолекулы, наоборот, растворяется в органических растворителях, но к цепи присоединено небольшое количество боковых или концевых полярных групп. Эти группы образуют в непо-

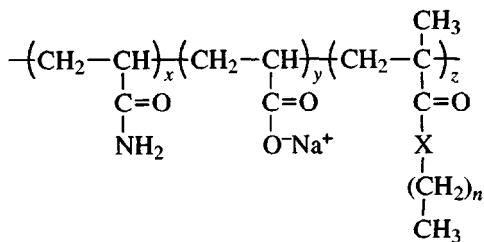
лярной среде ионные пары, которые, согласно работе [1], собираются в мультиплеты и, далее, в кластеры. Таким образом, кластеры, образованные макромолекулами иономеров в органической среде, аналогичны гидрофобным агрегатам (или мицеллам) в водной среде: и те и другие обусловлены проявлением самоассоциации в полимерах. Третий пример самоассоциации – блок-сополимеры, в которых один из блоков растворяется, а другой не растворяется в данном растворителе. Нерастворяющиеся блоки объединяются в мицеллы, служащие узлами физической сетки между макромолекулами. Общий для всех типов самоассоциации в полимерах является дифильность строения макромолекул и способность отдельных групп, часто называемых “stickers”, к сильным специфическим взаимодействиям [2, 3]. Поэтому в механизме и результатах самоассоциации в полимерах различного типа имеется много общего, в частности во всех случаях в растворе образуются физические гели, но каждый тип само-

E-mail: rogovina@ineos.ac.ru (Роговина Лидия Захаровна).

ассоциации имеет и свою специфику. В настоящей работе мы изучали различные факторы, влияющие на процесс гидрофобной ассоциации. Этот процесс может быть как внутримолекулярным [4] (когда концентрация полимера в растворе ниже концентрации перекрывания клубков c^*), и тогда вязкость раствора резко падает с увеличением концентрации гидрофобных групп, так и межмолекулярным (при концентрации $c > c^*$), и тогда вязкость раствора резко возрастает при весьма низкой концентрации, и система переходит в состояние геля.

Впервые гидрофобные взаимодействия, вызывающие агрегацию небольших неполярных групп, содержащихся в макромолекулах водорастворимых полимеров в полярной среде, были открыты при изучении конформаций белков [5]. Поскольку гидрофобные взаимодействия в белках, имеющие кооперативный характер, являются одним из наиболее сильных типов нехимических взаимодействий, усилия ученых, начиная с конца 60-х годов, были направлены на создание гидрофобно модифицированных самоассоциирующихся водорастворимых синтетических полимеров для использования их во многих практически важных целях [6–8].

В настоящей работе исследованы водные и водно-солевые растворы и главным образом физические гели модифицированного полакриламида. При этом изучали бинарные и тройные сополимеры. Бинарные ГМС получали на основе акриламида и гидрофобно модифицированного акриламида (так называемые “амидные” сополимеры) или акриламида и гидрофобно модифицированного метакрилата (“эфирные” сополимеры). Тройные сополимеры содержали звенья акриламида, упомянутого гидрофобно модифицированного мономера и ионного мономера, содержащего в зависимости от условий различное число заряженных групп. Чаще всего в качестве ионного мономера применяли акрилат натрия при pH 9.5. Строение амидных (неполярная группа присоединена к атому азота амидной группы) и эфирных (неполярная группа присоединена к эфирному атому кислорода) тройных сополимеров схематически показано ниже.



Здесь X = O – “эфирный” терполимер или X = NH – “амидный” терполимер.

Для возможности растворения в воде мономеров, содержащих даже весьма малые количества неполярных групп, необходимо вводить в реакционную смесь ПАВ [9], солюбилизирующую этот мономер, и проводить мицеллярную сополимеризацию [10, 11].

Закономерности мицеллярной сополимеризации и свойства ГМС широко обсуждали в литературе, в частности большое внимание было уделено проблемам блочности их структуры [4, 12] и взаимовлияния гидрофобных и заряженных групп [13]. Блоchность структуры определяется соотношением молекул ПАВ и молей неполярных групп. Если это соотношение меньше единицы, то в одну мицеллу ПАВ собирается несколько неполярных групп, и после вымывания ПАВ в макромолекуле оказывается несколько неполярных групп подряд, т.е. их блок. Чем больше размер блоков, тем сильнее гидрофобное взаимодействие между ними. Поэтому статистическое распределение неполярных групп по цепи или их блочное распределение приводит к различным свойствам ГМС.

Показано, что в сополимер удается вводить лишь весьма малое количество неполярных групп, например только 0.25 мол. % группы, содержащей 12 атомов углерода (С-12) [14]. При этом большинство работ касается растворов, и сравнительно мало внимания уделяется образованию и свойствам физических гелей [15].

В настоящей работе синтезировали бинарные и тройные ГМС разного состава, с разным количеством и длиной гидрофобных групп и их распределением по цепи при варьировании количества и типа заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез бинарных и тройных сополимеров

В сополимер вводили два типа гидрофобных групп: С-9(нонил) и С-12(додецил). Мицеллярную сополимеризацию проводили следующим образом.

В реакционную колбу объемом 150–200 мл, снабженную обратным холодильником, трубками для ввода и вывода инертного газа (аргона), термометром и магнитной мешалкой, загружали 3 г (4.22×10^{-2} моля) акриламида, 0.45 г (0.021×10^{-2} моля) нонилметакрилата, 4.1 г (1.42×10^{-2} моля) додецил сульфата натрия (ДСН) (поверхностно-активное вещество) и 94.4 мл деионизованной воды. Вместо нонилметакрилата в других синтезах использовали додецилметакрилат (С-12), додецилакриламид, нонилакриламид. Реакционную массу перемешивали в атмосфере аргона при 50–55°C в течение 30–45 мин до образования прозрачного раствора, после чего добавляли 0.098 г (0.042×10^{-2} моля) персульфата аммония в 4 мл воды. Реакцию в атмосфере аргона продолжали в течение 3–5 ч при 50–55°C. После окончания синтеза реакционный раствор охлаждали до комнатной температуры, разбавляли водно-метанольной смесью (в объемном соотношении 7 : 3) и медленно при перемешивании добавляли к разбавленному реакционному раствору четырехпятикратный избыток метанола. Выпавший осадок сополимера отфильтровывали, промывали от ДСН на фильтре метанолом, затем переносили в стакан с метанолом и 2–3 ч перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре. Далее полимер отфильтровывали и сушили сначала на воздухе при комнатной температуре, а затем в вакууме при 50–60°C в течение 5–6 ч. Выход сополимера составлял 92 мас. %, содержание остаточного ДСН в нем 4.5 мас. %. Об остаточном ДСН судили на основании элементного анализа на натрий, определяя его атомно-абсорбционной спектроскопией. После дополнительной очистки сополимера переосаждением его из указанной водно-метанольной смеси в метанол содержание остаточного ДСН понижалось до 1 мас. %.

При синтезе тройных (или терполимеров) в такие же колбы загружали 3 г (4.22×10^{-2} моля) акриламида; 0.05 г (0.024×10^{-2} моля) нонилметакрилата; 0.444 г (0.47×10^{-2} моля) акрилата натрия; 2.306 г (0.8×10^{-2} моля) ДСН и 109 мл воды.

Все стадии синтеза и осушку сополимеров проводили, как описано выше. Выход сополимера составлял 84.5%, количество остаточного ДСН в нем 0.25 мас. %. Наличие последнего оценивали рентгенофлуоресцентным методом по содержанию серы, поскольку натрий, присутствующий в сополимере, суммируется из натрия, относящегося как к ДСН, так и к акрилату натрия. Мольное содержание акрилата натрия в тройном сополимере определяли по разности между общим количеством натрия в системе, измеряемого методом атомно-абсорбционной спектроскопии, и содержанием натрия в ДСН. Из эксперимента следует, что в процессе тройной сополимеризации в сополимер входит значительно меньше акрилата натрия, чем задается условиями синтеза (4.5–5.5 мол. % вместо 10 мол. %). Это может быть результатом взаимного отталкивания одноименно заряженных мономера и растущей полимерной цепи [16, 17]. Полученные сополимеры сушили и готовили из них 2%-ные растворы, как правило, в ионизированной воде, содержащей 2 мас. % NaCl, при нагревании до 60°C; после охлаждения до комнатной температуры эти растворы переходили в состояние геля.

Молекулярные массы полимеров измеряли методами светорассеяния и ГПХ. Подавляющее число сополимеров, полученных в описанных условиях, имели близкие значения ММ, равные $(0.8–1.5) \times 10^6$. Указанное различие ММ мало сказывается на реологических свойствах гелей, которые поэтому зависят в основном от указанных далее параметров.

Методы измерения реологических свойств гелей

Вязкость низконконцентрированных растворов (до 0.6 мас. %) определяли в капиллярном вискозиметре Оствальда, с повышением концентрации растворов их вязкость измеряли на ротационных вискозиметрах постоянных напряжений ВПН-1 [18] или Хааке.

Реологические свойства физических гелей также оценивали в основном при комнатной температуре (20°C) с использованием как статических, так и динамических методов. В режиме постоянного статического напряжения сдвига ($\tau = \text{const}$) измеряли развитие деформации γ образца во времени (ползучесть). На основании получен-

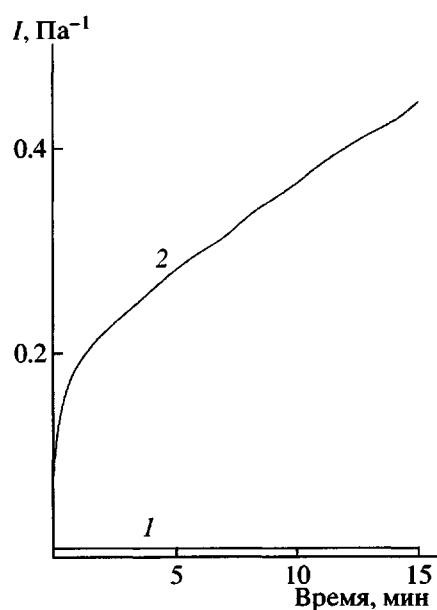


Рис. 1. Обратимая ползучесть 2%-ного геля тройного эфирного сополимера ниже $\tau_{\text{пред}}$ (1) и его необратимая ползучесть выше $\tau_{\text{пред}}$ (2). $G = 130$ (1) и 9 Па (2). Сополимер содержит 1 мол. % гидрофобных групп С-12 и 3.5 мол. % звеньев акрилата натрия.

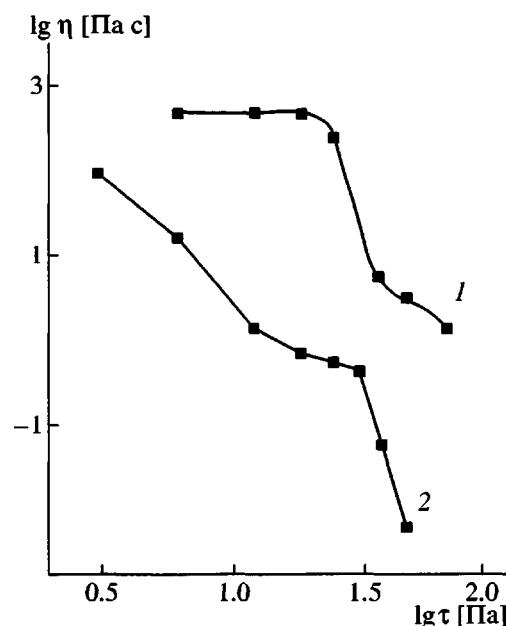


Рис. 2. Кривые течения 2%-ных растворов и гелей бинарных эфирных сополимеров, содержащих 0.2 мол. % гидрофобных групп С-12 (1) и 0.5 мол. % гидрофобных групп С-9 (2).

ных данных рассчитывали податливость ($I = \gamma/\tau$), обратный ей статический модуль сдвига G_0 , вязкость η , равную, согласно закону Ньютона, отношению напряжения к скорости сдвига ($\tau/d\gamma/dt$), а также предельное напряжение сдвига или предел текучести $\tau_{\text{пред}}$. Наличие предела текучести является основной реологической характеристикой физического геля, позволяющей отличать его от раствора. На приведенных в тексте рисунках предельное напряжение сдвига соответствует напряжению, начиная с которого возникает наибольшая ньютоновская вязкость.

При напряжениях ниже $\tau_{\text{пред}}$ течение системы отсутствует, и в ней развивается только обратимая деформация (указание на то, что система является гелем); при напряжениях выше предела текучести возникает необратимая деформация или ползучесть, определяющая вязкость системы при течении. Как правило, вязкость уменьшается с возрастанием напряжения (или скорости) сдвига, а также с повышением температуры. Зависимость вязкости от напряжения (или скорости) сдвига представляет собой кривую течения. В системах с особенно высокой гидрофобностью в ряде случаев наблюдается эффект "shear thickening", т.е. возрастание вязкости с повышением на-

пржения (или скорости) сдвига [2], что будет продемонстрировано ниже.

В физических гелях возможно течение с неразрушенной структурой в режиме ползучести, когда разрушенные напряжением узлы сетки успевают восстановиться за время приложения напряжения. Для таких систем характерно течение с наибольшей ньютоновской вязкостью [18]. Пример различного реологического поведения гелей ГМС ниже и выше $\tau_{\text{пред}}$ приведен на рис. 1. В этом же режиме может быть определено напряжение, при котором происходит лавинообразное разрушение структуры геля, как это видно на рис. 2. Поэтому статический режим $\tau = \text{const}$ часто является более информативным для характеристики физических гелей, чем динамический метод.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость реологических свойств гелей от уровня гидрофобности сополимера

На рис. 2 приведены кривые течения 2%-ных водных растворов и гелей бинарных ГМС, содержащих различное количество гидрофобных групп, имеющих разную длину. Видно, что при содержании сравнительно короткой гидрофобной

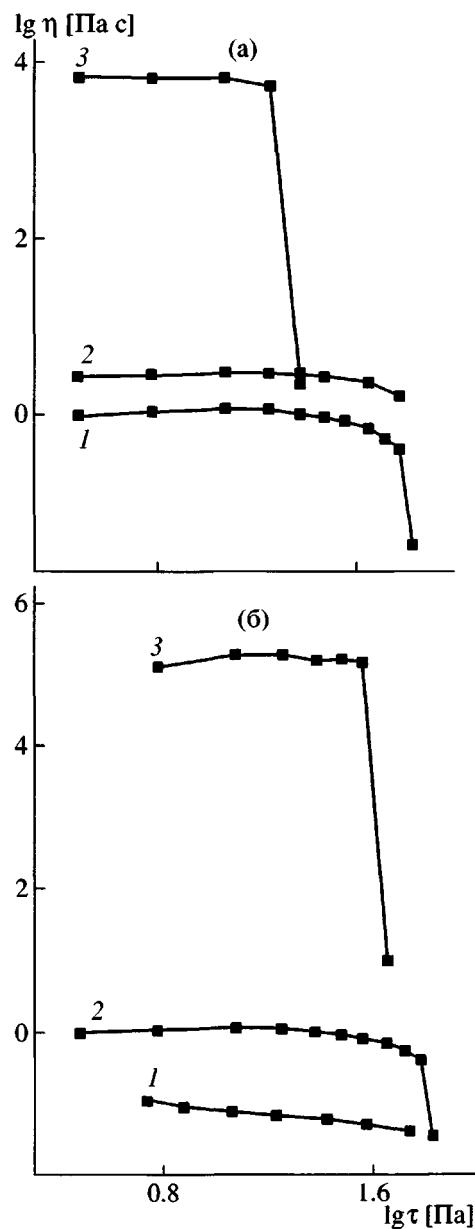


Рис. 3. Кривые течения 2%-ных гелей тройного амидного сополимера, содержащего 1 мол. % гидрофобно модифицированного акриламида с гидрофобной группой С-9 и 5 мол. % звеньев акрилата натрия, при различном содержании ДСН при синтезе. а: 3 (1), 2.5 (2) и 2 мас. % (3); б: количество ДСН при синтезе постоянно и равно 2.5 мас. %, а содержание звеньев гидрофобно модифицированного акриламида с группой С-9 составляет 0.5 (1), 1.0 (2) и 2 мол. % (3).

группы С-9, равном 0.5 мол. %, 2%-ная система ГМС в воде не имеет предельного напряжения сдвига и наибольшей ньютоновской вязкости и представляет собой текучий раствор, начальная вязкость которого составляет 105 Па с. Более

длинную гидрофобную группу (С-12) не удается ввести в сополимер даже в столь малом количестве как 0.5 мол. %, поскольку при обычно применяемом количестве ПАВ (3 мас. %), не происходит растворения гидрофобно модифицированного мономера в воде. Введение меньшего количества, а именно 0.2 мол. % группы С-12 позволяет получить водорастворимый сополимер, который при концентрации 2% образует в водно-солевой среде уже не раствор, а физический гель. Этот гель характеризуется наибольшей ньютоновской вязкостью 2×10^3 Па с и модулем упругости 10 Па; при определенном напряжении происходит лавинообразное разрушение структуры геля. Таким образом, чем меньше длина и количество гидрофобных групп в сополимере, тем меньше вязкость и модуль упругости его растворов и гелей.

Однако еще большую роль, чем длина и количество гидрофобных групп, играет их распределение по цепи сополимера, которое определяется соотношением количества гидрофобных групп n_1 и молекул ПАВ n_2 при синтезе. Чем меньше ПАВ использовано при синтезе, тем меньше возникает мицелл и тем больше гидрофобных участков макромолекул входит в каждую мицеллу. При этом образуются смешанные мицеллы, которые являются более прочными, чем агрегаты неполярных групп макромолекул только между собой. Таким образом, неполярные группы входят в полимерную цепь не как отдельные статистически распределенные группы, а как блоки групп, что существенно увеличивает длину гидрофобного участка и соответственно прочность образуемых между этими участками узлов физической сетки между макромолекулами. Параметр $N_h = n_1/n_2$, называемый блочностью гидрофобно модифицированных сополимеров, является определяющим для их реологических свойств [11].

Роль блочности структуры хорошо иллюстрируют данные, приведенные на рис. 3 и 4. На рис. 3 сопоставлены кривые течения 2%-ных водно-солевых гелей на основе тройного амидного ГМС, содержащего 1 мол. % сравнительно короткой гидрофобной группы (С-9) и 5 мол. % звеньев акрилата натрия, синтезированных с 2.0, 2.5 и 3.0 мас. % ДСН (рис. 3а) и ГМС с одним и тем же количеством ДСН (3 мас. %), но с разным содержанием групп С-9 (0.5, 1.0 и 2.0 мол. %) при одном и том же количестве звеньев акрилата натрия (рис. 3б).

Видно, что при содержании ДСН 3.0 и 2.5 мас. % образуются растворы этого тройного сополимера с очень низкой вязкостью, а при уменьшении количества ДСН до 2.0 мас. % происходит резкий переход системы к гелю, ньютоновская вязкость которого возрастает почти на 5 порядков. Изменение количества групп С-9 приводит, как видно из рис. 3б, к очень близкому по характеру изменению свойств гелей: резкий переход от маловязкого раствора к гелю соответствует изменению содержания гидрофобных групп С-9 в сополимере от 1.0 до 2.0 мол. %.

На рис. 4 показана роль количества ПАВ для ГМС с более длинной гидрофобной группой (С-12): из рис. 4а видно, что в тройном сополимере, содержащем 0.8 мол. % гидрофобных групп С-12 и 3.5 мол. % звеньев акрилата натрия, уменьшение количества ДСН с 3.0 до 2.5 мас. % приводит к росту вязкости в 5 раз и появлению предельного напряжения сдвига. Из рис. 4б видно, что в слабо заряженном сополимере (0.2 мол. % звеньев С-12 и 0.4 мол. % звеньев акрилата натрия) уменьшение количества ДСН с 2.0 до 1.5 мас. % вызывает увеличение модуля накоплений G' (при $f = 1$ Гц) почти на 2 порядка. Приведенные примеры ярко демонстрируют, что уровень гидрофобности ГМС (и соответственно его реологические свойства) можно регулировать в широких пределах как за счет количества и длины гидрофобных групп, так (и даже в большей степени) за счет изменения блочности сополимера.

Роль ионизирующихся групп в цепи тройного сополимера

В предыдущем разделе влияние гидрофобности сополимера на свойства его растворов и гелей продемонстрировано большей частью не на бинарных, а на тройных сополимерах, содержащих заряженные группы. Из рис. 5 видно, что введение заряженных групп (в данном случае акрилата натрия при pH 9.5) в макромолекулы эфирного ГМС приводит к экстремальному характеру изменения наибольшей ньютоновской вязкости геля. Небольшое количество зарядов способствует вследствие их отталкивания росту размера мицелл ПАВ и соответственно вхождению в них большего количества гидрофобных групп, т.е. опять же увеличению уровня гидрофобности. Это, в свою очередь, обусловливает возрастание наибольшей ньютоновской вязкости. С дальней-

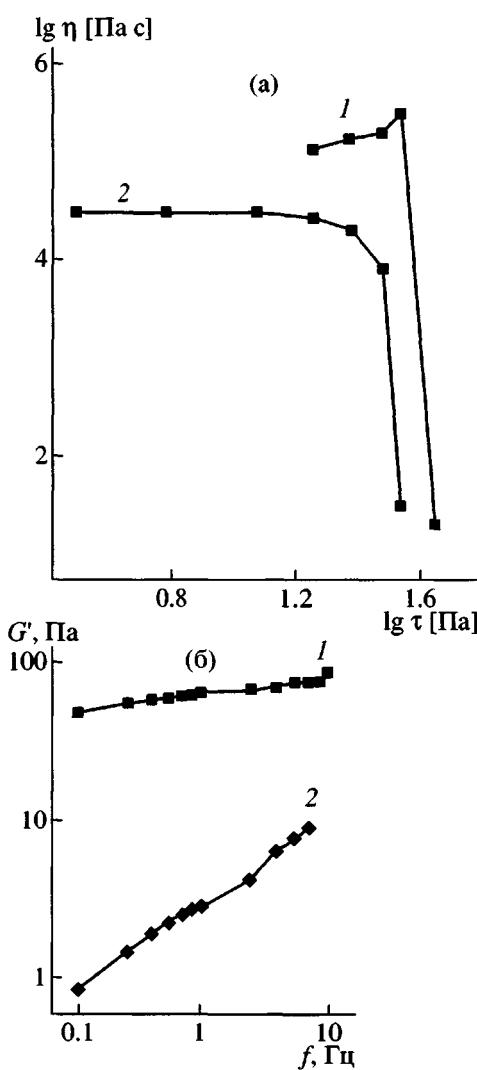


Рис. 4. Влияние количества ДСН при синтезе на наибольшую ньютоновскую вязкость (а) и модуль упругости (б) 2%-ных гелей тройных эфирных сополимеров. Содержание звеньев С-12 в сополимере 0.8 (а) и 0.2 мол. % (б), звеньев акрилата натрия 3.5 (а) и 0.4 мол. % (б); содержание звеньев ДСН при синтезе 2.5 (1), 3.0 мас. % (2) (а) и 1.5 (1), 2.0 мас. % (2) (б).

шим увеличением количества заряженных групп электростатическое взаимодействие становится столь велико, что оно превышает гидрофобное взаимодействие и приводит к разрушению гидрофобных доменов. Результатом этого является резкое уменьшение вязкости и других реологических параметров системы.

На рис. 6 представлена зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от мольной доли звеньев акрилата натрия как для эфирного, так и для амидного тройных сополимеров. Важно отме-

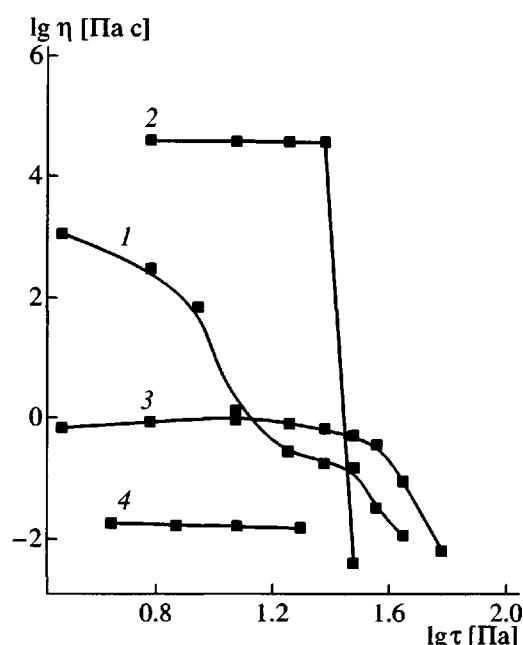


Рис. 5. Кривые течения 2%-ных гелей тройного эфирного сополимера, содержащего 0.5 мол. % звеньев C-12 и 1.0 (1), 2.5 (2), 5.0 (3) и 10 мол. % звеньев акрилата натрия (4).

тить, что максимум этой зависимости соответствует одному и тому же значению заряда при различной длине гидрофобных групп в сополимере (в данном случае в эфирных сополимерах C-9 или C-12), но различным значениям зарядов для эфирных и амидных сополимеров. Как видно из рисунка, в амидных сополимерах максимум вязкости достигается при большем содержании звеньев акрилата натрия (5–10 мол. %), чем в эфирных (2.5 мол. %).

Из рис. 7 на примере тройного амидного сополимера видно, что предельное напряжение сдвига при увеличении заряда в сополимере также изменяется экстремальным образом, причем максимальное значение $\tau_{\text{пред}}$ соответствует тому же содержанию звеньев акрилата натрия (10 мол. %), что и максимум наибольшей ньютоновской вязкости.

Различие свойств эфирных и амидных терполимеров

На различии свойств ГМС, в которых гидрофобные группы присоединены через эфирную или амидную связь, следует остановиться подробнее.

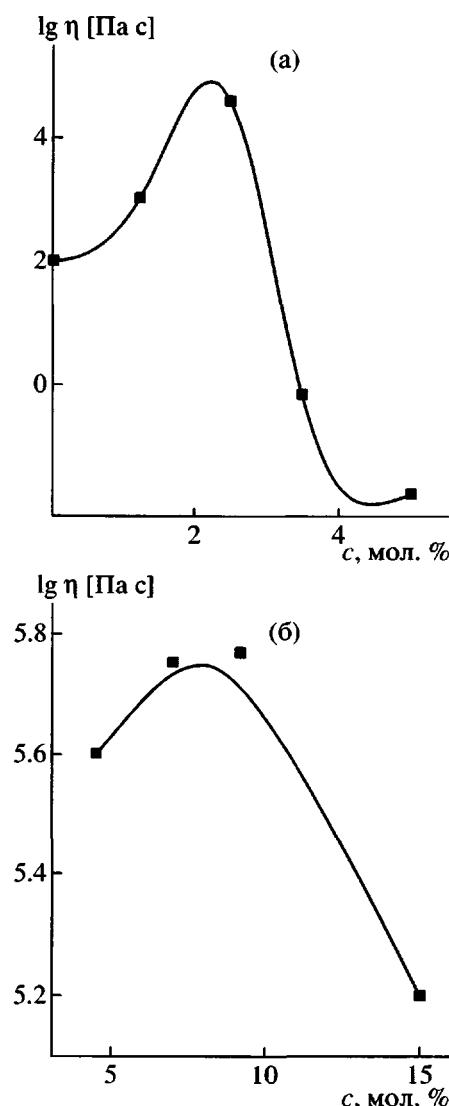


Рис. 6. Зависимость от количества звеньев акрилата натрия наибольшей ньютоновской вязкости 2%-ных гелей тройных эфирного (а) и амидного (б) сополимеров, содержащих 0.5 (а) и 1.0 мол. % групп C-12 (б).

На рис. 8 в качестве примера приведено сравнение частотных зависимостей модуля упругости 2%-ных гелей этих двух полимеров одинакового состава (содержание зарядов соответствует максимальным значениям реологических характеристик для каждого типа терполимеров). Видно, что модуль упругости геля амидного сополимера во всей области частот значительно ниже, чем модуль упругости геля эфирного сополимера. Это может быть результатом большей гидрофильности амидной цепи по сравнению с эфирной или наличия одной дополнительной группы CH_3 в эфирной цепи метакрилата по сравнению с амидной.

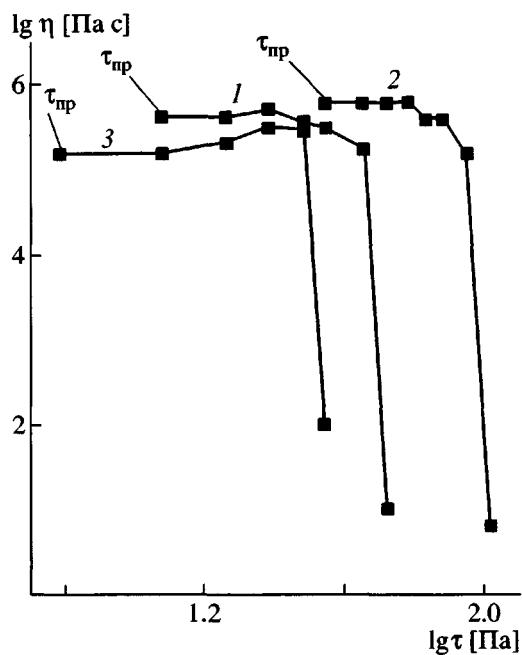


Рис. 7. Влияние содержания звеньев акрилата натрия в цепи на предельное напряжение сдвига 2%-ных гелей амидного терполимера с 1 мол. % звеньев C-12. Содержание звеньев акрилата натрия 5 (1), 10 (2) и 15 мол. % (3).

цепью, или иного различия химического поведения этих сополимеров [17]. Однако именно вследствие повышенной гидрофильности амидной цепи в амидные тройные сополимеры можно ввести большее количество гидрофобных групп (при сохранении растворимости ГМС в воде), чем в эфирные. Так, при одном и том же содержании звеньев акрилата натрия (5 мол. %) в эфирный сополимер можно ввести только 0.7 мол. % групп C-12, а в амидный сополимер – 1 мол. % таких групп. Это, естественно, повышает уровень гидрофобности сополимера и соответственно позволяет получать растворы и гели амидных сополимеров с более высокими реологическими характеристиками. В частности, наибольшие ньютоновские вязкости 2%-ных амидных гелей с 1 мол. % групп C-12 при содержании звеньев акрилата натрия 5 и 10 мол. %, как и гелей сополимера с 1.5 мол. % групп C-9 при 10 мол. % звеньев акрилата натрия превышают 10^5 Па с, а их модули упругости составляют 100–130 Па.

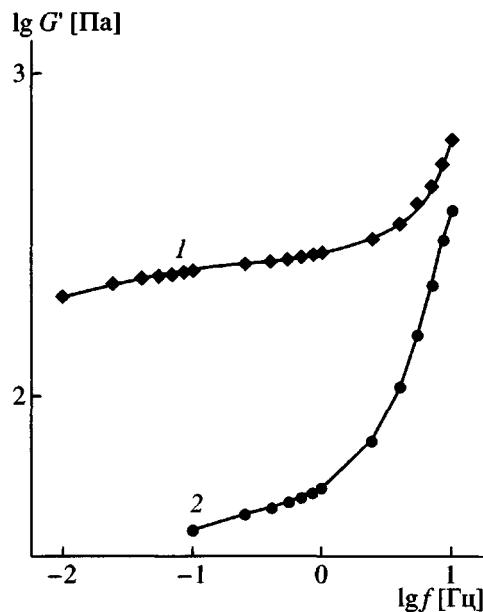


Рис. 8. Сопоставление частотной зависимости динамического модуля 2%-ных гелей тройных эфирного (1) и амидного (2) сополимеров, содержащих по 0.5 мол. % звеньев C-9 и 2.5 (1) и 10 мол. % звеньев акрилата натрия (2) (количество зарядов соответствует максимальным значениям реологических характеристик для каждого из изученных типов сополимеров).

Возможность введения большего числа гидрофобных групп при высоком уровне заряженности сополимеров

Интересно отметить, что описанный выше двоякий эффект, проявляющийся при сопоставлении амидных и эфирных ГМС (более низкий уровень реологических свойств в амидных сополимерах при одинаковом количестве гидрофобных групп и возможность ввести в эти полимеры большее число гидрофобных групп, чем в эфирные) проявляется также и при увеличении количества ионизирующихся групп в терполимерах. Выше было показано, что при росте количества заряженных групп вязкость геля терполимера значительно падает. Однако, чем больше таких групп в макромолекуле, тем существенно больше можно ввести в сополимер гидрофобных групп с сохранением растворимости его в воде. Конкуренция этих двух эффектов позволяет в широких пределах менять состав и свойства ГМС и в ряде случаев получать значительно более жесткий гель из заряженного полимера. Приведем несколько примеров.

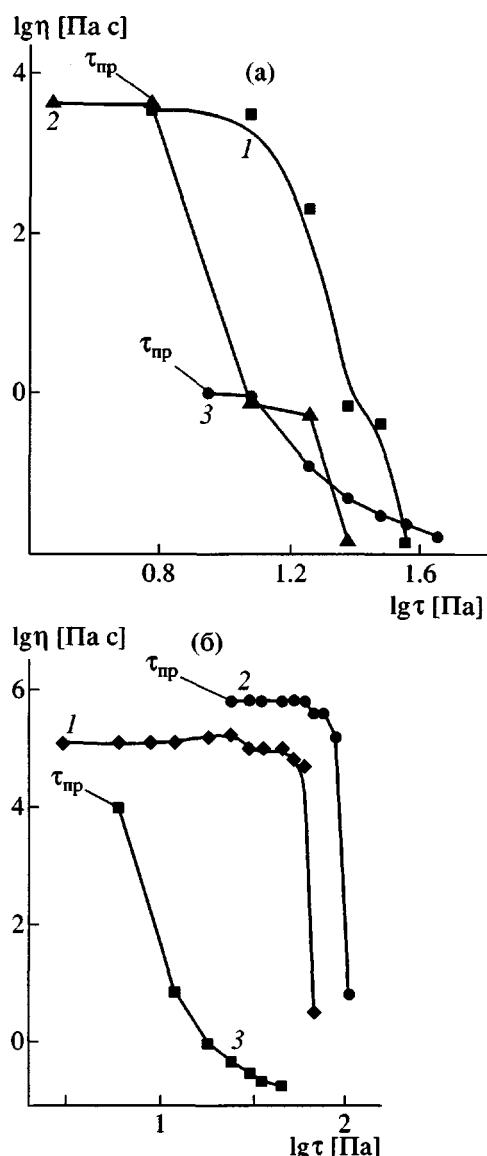


Рис. 9. Кривые течения 2%-ных гелей эфирного (а) и амидного (б) тройных сополимеров, содержащих 2.5 (а) и 5.0 мол. % звеньев акрилата натрия (б) и разное количество звеньев С-12, мол. %: а – 2.5 (1), 0.7 (2), 1.0 (3); б – 0.8 (1), 1.0 (2); 1.5 (3). $\tau_{\text{пред}}$ – предельное напряжение сдвига.

Из рис. 9а видно, что в то время как в бинарный эфирный сополимер можно было ввести всего 0.2 мол. % групп С-12 (рис. 2), в тройной заряженный эфирный сополимер с содержанием звеньев акрилата натрия 2.5 мол. % входит значительно больше групп С-12. При 0.5 мол. % групп С-12 во всем интервале напряжений сдвига для геля характерно наличие наибольшей ньютоновской вязкости, которая существенно выше, чем при содержании в сополимере 0.2 мол. % этих

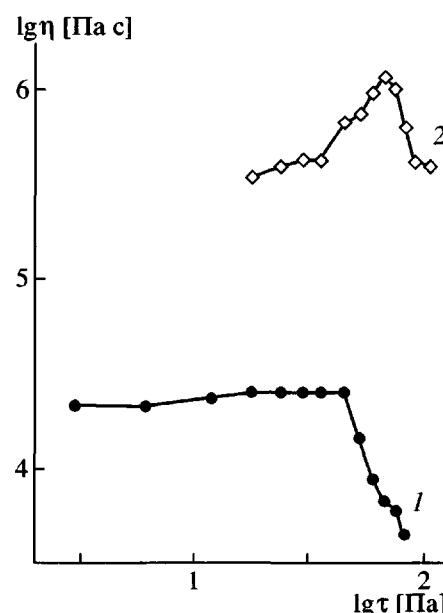


Рис. 10. Кривые течения 2%-ных гелей тройных амидных сополимеров, содержащих 1.5 (1) и 3.0 мол. % звеньев С-9 (2) и 10 (1) и 17 мол. % звеньев акрилата натрия (2).

групп. При содержании таких групп 0.7 мол. % вязкость возрастает, также возникает предельное напряжение сдвига, а при количестве этих групп 1.0 мол. % предельное напряжение сдвига возрастает, но одновременно происходит резкое падение вязкости. Такое необычное поведение является проявлением фазового расслоения геля вследствие слишком высокой гидрофобности сополимера; в результате возникает коллоидная система, в которой частицы фазы сополимера окружены водно-солевым раствором; естественно, что такая система имеет низкую вязкость. Аналогичное расслоение с резким падением вязкости происходит в 2%-ном геле амидного тройного сополимера, но гель такого сополимера выдерживает без расслоения больший уровень гидрофобности: на рис. 9б видно, что при содержании групп С-12 1 мол. % реологические характеристики геля весьма высокие, а резкое падение вязкости происходит при содержании групп С-12 1.5 мол. %.

Еще больше гидрофобных групп можно ввести в тройной заряженный сополимер без фазового расслоения, если размер этих групп меньше. Если в тройной амидный сополимер, содержащий 5 мол. % звеньев акрилата натрия, удается ввести 1.5 мол. % групп С-9, то при содержании звеньев акрилата натрия 17 мол. % можно ввести 3 мол. %

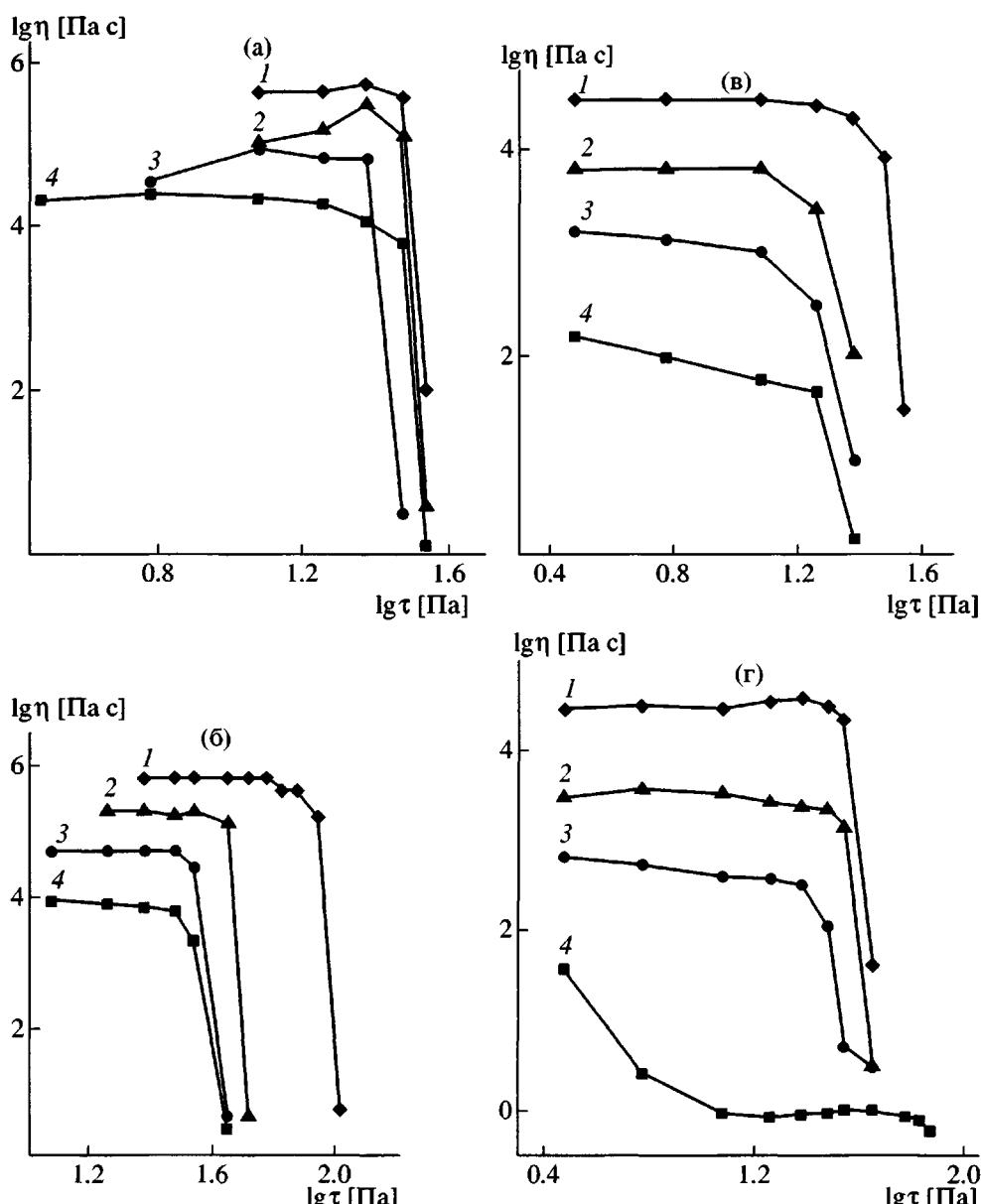


Рис. 11. Кривые течения при 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80°C (4) 2%-ных гелей тройных эфирных (а, б) и амидных (в, г) сополимеров, содержащих 1.0 (а, б) и 0.8 мол. % звеньев С-12 (в, г) и по 5 мол. % звеньев акрилата натрия. Сополимеры получены при содержании ДСН 2.5 (а), 3.0 (б, в) и 4 мас. % (г).

указанных групп (рис. 10); при этом модуль упругости геля возрастает в 3 раза. При столь большом количестве гидрофобных групп в сополимере 2%-ный гель проявляет эффект "shear thickening", т.е. вязкость его растет с увеличением напряжения сдвига.

Однако при использовании для практических целей возможности введения дополнительного количества гидрофобных групп в макромолекулу за счет увеличения заряженности в цепи нужно иметь в виду два обстоятельства: слишком высо-

кий уровень гидрофобности сополимера приводит к фазовому расслоению гелей; наличие слишком большого числа зарядов в цепях вызывает разрушение гелей в солевых растворах.

Устойчивость гелей гидрофобно модифицированных полимеров к повышенным температурам

На рис. 11 приведены кривые течения при различных температурах 2%-ных гелей амидных ГМС различного состава и полученных в разных

условиях. Из рис. 11а и 11б видно, что гели сополимеров состава 1.0 мол. % групп С-12 и 5 мол. % звеньев акрилата натрия, полученные при 2.5 и 3.0 мас. % ДСН, имеют близкие реологические свойства. Однако при меньшем количестве ДСН (т.е. при большей блочности ГМС) предельное напряжение сдвига сохраняется до более высокой температуры (40°C). Из рис. 11в и 11г следует, что при меньшем количестве гидрофобных групп в ГМС (0.8 мол. % групп С-12 и 5 мол. % звеньев акрилата натрия), полученном при 3 мас. % ДСН (рис. 11в), предельное напряжение сдвига в геле отсутствует во всей области температур 20–80°C, вязкость значительно падает с повышением температуры, но даже при 80°C значение ее еще не очень низкое. Для геля того же сополимера, полученного при большем количестве ДСН (4 мас. %), т.е. с меньшей блочностью, наибольшая ньютоновская вязкость падает более резко с повышением температуры, а при 80°C имеет очень низкое значение (рис. 11г). Таким образом, термостойкость гелей ГМС непосредственно связана с гидрофобностью и блочностью сополимеров (и, очевидно, также с другими рассмотренными выше характеристиками структуры сополимеров), и ее можно направленно регулировать.

Отметим, что исследованные нами физические гели ГМС являются полностью тиксотропными, и, подвергаясь течению при напряжениях выше предела текучести и даже разрушению (при еще более высоких напряжениях и температурах), они через короткое время после снятия напряжения и понижения температуры полностью восстанавливают свою форму. Это отличает физические гели ГМС от физических гелей многих гомополимеров (желатины, ПВС и т.д.), которые не обладают тиксотропией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eisenberg A. // *Macromolecules*. 1970. V. 3. № 2. P. 147.
2. Leibler L., Rubinstein M., Colby R. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 17. P. 4701.
3. Semenov A.N., Joanny J.F., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 4. P. 1066.
4. Volpert E., Selb J., Candau F. // *Polymer*. 1998. V. 39. № 4. P. 1025.
5. Ben-Naim A. // *Hydrophobic Interactions*. New York: Plenum Press, 1980.
6. Evani S. Eur. Pat. 57875. 1982.
7. Polymers in Aqueous Media: Performance Through Association / Ed. by Glass J.E. Advances in Chemistry Series. V. 223. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1994.
8. Water-Soluble Polymers: Synthesis, Solution Properties and Applications / Ed. by Shalaby S.W., McCormick C.L., Buttler G.B. ACS Symp. Ser., V. 467. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1991. P. 1505.
9. Turner S.R., Siano D.B., Bock J. Pat. 4520182 USA. 1985.
10. Valint P.L., Bock J., jr., Schulz D.N. // *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1987. V. 57. P. 482.
11. Candau F., Selb J. // *Advances Colloid Interface Sci.* 1999. V. 79. P. 85, 149.
12. Hill A., Candau F., Selb J. // *Progr. Colloid. Polym. Sci.* 1991. V. 84. P. 61.
13. Selb J., Biggs S., Renoux D., Candau F. // *Hydrophilic Polymers. Performance with Environmental Acceptability* / Ed. by Glass J.E., Adv. Chem. Ser. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1996. P. 251.
14. Middleton J.C., Cummins D.F., McCormick C.L. Water-Soluble Polymers: Synthesis, Solution Properties and Applications / Ed. by Shalaby S.W., McCormick C.L., Buttler G.B. ACS Symp. Ser., V. 467. Ch. 22. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1991.
15. Yang Y., Schulz D., Steiner C.A. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 4335.
16. Kabanov V.A., Topchiev D.A., Karaputadze T.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1973. № 42. P. 173.
17. Lacik I., Selb J., Candau F. // *Polymer*. 1995. V. 36. P. 3197.
18. Васильев В.Г., Козлов О.А., Константинов А.А., Крашенников С.К., Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 5. С. 938.

Effect of the Conditions of Synthesis on the Structure of Hydrophobically Modified Polyacrylamides and Rheology of Their Solutions and Gels

L. Z. Rogovina, V. G. Vasil'ev, N. A. Churochkina, T. A. Pryakhina, and A. R. Khokhlov

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

Abstract—Using the method of micellar copolymerization, hydrophobically modified copolymers of various types and compositions are synthesized. They are binary and ternary copolymers of acrylamide containing small amounts (0.2–3.0 mol %) of acrylamide or methyl methacrylate derivatives with apolar side groups (9 or 12 CH₂ groups) and, in the case of ternary copolymers, also containing monomers capable of ionization (mostly sodium acrylate). The properties of the amide and ester copolymers are found to differ. The relationship between the composition, structure, and formation conditions of the hydrophobically modified copolymers, on the one hand, and the formation and rheological properties of their physical gels, on the other hand, is studied. The highest Newtonian viscosity and the elastic modulus of the gels are shown to be determined by the hydrophobicity of the copolymer. The latter property depends both on the length or amount of hydrophobic groups in the macromolecules and on the arrangement of these groups along the chain. The properties of the gels show an extreme dependence on the amount of charged groups in the copolymer due to the mutual influence of charges and hydrophobic groups. As the number of charges in the chain increases, it becomes possible to introduce a larger amount of hydrophobic groups into the copolymer without phase separation of its gel. The aforementioned and other factors make it possible to vary the rheological properties of gels of hydrophobically modified copolymers and their stability with respect to elevated temperatures within wide limits.