

УДК 541.64:543.422.6:546.76

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИСУТСТВИИ СОЛИ ХРОМА

© 2004 г. Н. М. Больбит, В. Б. Тарабан, В. Р. Дуфлот

Филиал Федерального государственного унитарного предприятия
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
249033 Обнинск Калужской обл.
Поступила в редакцию 02.06.2003 г.
Принята в печать 15.01.2004 г.

При гелеобразовании с участием соли хрома в водных растворах гидролизованного полиакриламида, полиметакрилата натрия, их физических смесей и сополимеров в УФ-спектрах поглощения обнаружена специфическая полоса, интенсивность которой пропорциональна концентрации ионно-координационных межмолекулярных комплексов-сшивок. Спектральным методом определены точки гелеобразования в растворах изученных полимеров, которые сопоставлены с концентрациями перекрывания и перепутывания, определенными из реологических данных. Анализ последних на основе представлений скейлинговой теории полиэлектролитных растворов позволил разделить изученные полимеры на две группы по степени проявления эффектов ионизации. Обоснован механизм старения растворов полиэлектролитов за счет спонтанного формирования сетки физических узлов.

Гелеобразование в растворах полиэлектролитов при добавлении сивающего агента и уникальные свойства гидрогелей давно являются объектом теоретических и экспериментальных исследований [1, 2]. При определении фазовых границ в гелеобразующих системах применяют как сложные методы измерения реальной и мнимой составляющих комплексного модуля полимерных растворов и студней [3], так и простые визуальные оценки потери композицией текучести [4]. Замечено было использовать для решения этой проблемы одновременно строгий и доступный спектральный метод. Были веские основания ожидать, что при гелеобразовании в водных растворах полиэлектролитов с участием солей хрома образующиеся межцепные сшивки ионной и комплексной природы могут вызывать появление в спектрах поглощения новых специфических полос, длина волны и интенсивность которых определяются концентрацией и строением межцепных мостиков.

Объектами изучения в настоящей работе служили гомо- и сополимеры акриламида, метакрилата натрия и акрилонитрила, которые активно

используются в кожевенной промышленности в качестве наполняющих полимеров с целью придания коже ряда ценных свойств. Они претерпевают при обработке хромовым дубителем те же реакции химического сшивания, что и матричный коллаген.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Некоторые свойства использованных в работе (ко)полимеров приведены в табл. 1, 2. Характеристическую вязкость (ко)полимеров $[\eta]$ определяли с помощью вискозиметра Уббелоде при 25°C в водных растворах, содержащих 10 мас. % NaCl. Каждущиеся средневесовые молекулярные массы сополимеров M_k [5] определяли в том же водно-

Таблица 1. Полосы поглощения индивидуальных полимеров и низкомолекулярных веществ

| Вещество/растворитель | λ_m , нм | ϵ , л/моль см |
|-----------------------|------------------|------------------------|
| ПАА/вода | 270; 284 | 1.5; 4.5 |
| ПМА-На/вода | 275 | 2.2 |
| ПАН/ДМФА | 295 | 2.1 |
| ДМФА | 266 | 0.03 |
| Сшиватель/вода | 266 | 24 |

E-mail: duflot@mail.ru (Дуфлот Владимир Робертович).

Таблица 2. Характерные концентрации в водных растворах (ко)полимеров

| Полимер | Состав, мол. % | [η], дл/г | $M \times 10^{-3}$ | c_{th} , мас. % | μ , мол. % | c_0 | c_+ | c^* | c_e | c_e/c^* | k_1 | k_2 |
|-------------------------|--|---------------------|--------------------|----------------------|-------------------|--------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | | | | | | мас. % | | | | | | |
| СП-3 | Акриламид-50, метакрилат Na-30, акрилонитрил-20 | 1.55 | 400* | 1.8 | 20 | 2.0 | 2.4 | 0.02 | 2.6 | 130 | 0.6 | 2.0 |
| ПМА-Na | Метакрилат Na-100 | 0.70 | 52** | 2.6 | 25 | 4.0 | 4.6 | 0.045 | 6.6 | 140 | 0.55 | 1.8 |
| ПАА-1 | Акриламид-91.5, акриловая кислота-8.5 | 11.0 | 3800*** | 0.11 | 40 | 0.13 | 0.23 | 0.005 | 0.1 | 20 | 1.1 | 4.5 |
| ПААГ | Акриламид-70, акриловая кислота-30 | — | 7500* | — | 20 | 0.12 | — | — | — | — | — | — |
| Смесь ПАА-1 и ПМА-Na | Акриламид-62, акриловая кислота-6, метакрилат Na-32 | 6.15 | — | 0.17 | 30 | 0.23 | 0.46 | 0.005 | 0.12 | 24 | 1.0 | 4.4 |
| СП-2 | Акриламид-73, акриловая кислота-2.5, акрилонитрил-24.5 | 0.45 | 100* | 7.8 | 5 | 8.0 | 11.5 | 0.25 | 8.1 | 32 | 0.9 | 3.8 |

Примечание. μ – мольная доля сшивателя в критической точке гелеобразования.

* Каждая ММ сополимера, определенная светорассеянием в одном растворителе.

** Рассчитана по характеристической вязкости полимера в Н-форме $[\eta] = 0.55$ дл/г, измеренной в метаноле, и уравнению

$$[\eta] = 24.2 \times 10^{-4} \times M_{\eta}^{0.51} [5].$$

*** Рассчитана по характеристической вязкости, измеренной в 10%-ном водном растворе NaCl, и формуле $[\eta] = 8.1 \times 10^{-5} \times M_{\eta}^{0.78}$ для негидролизованного ПАА [9].

солевом растворителе методом светорассеяния на фотогениодиффузометре FICA. Вязкость бессолевых водных полимерных растворов измеряли на приборе “Реотест-2” при 25°C. В качестве сшивющего агента применяли хромовый дубитель – основную соль хрома $\text{Cr(OH)}\text{SO}_4$.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрической установке СДЛ-2, работающей в режиме счета фотонов в диапазоне оптических плотностей 10^{-3} –3. За счет большой ширины ее входной щели ~1.5 см можно измерять спектры поглощения от сильно рассеивающих объектов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методы определения порога гелеобразования

На первой стадии исследования были получены спектры поглощения гомополимеров поликариламида (ПАА), полиметакрилата натрия (ПМА-Na) в воде, ПАН в ДМФА, а также сшивателя – хромового дубителя в воде. Характеристическая длина волн в максимумах спектров поглощения этих веществ λ_m и соответствующие коэффициенты экстинкции приведены в табл. 1.

В водном растворе полиэлектролита существует пороговая концентрация c_{th} полимерного раствора, при которой добавление солей хрома приводит к образованию гидрогеля. Система структурно подготовлена к этому акту благодаря сформировавшейся флуктуационной сетке зацеплений [4, 6]. Скейлинговая теория растворов гибкоцепных полиэлектролитов применительно к конформации ионогенных макромолекул, их динамике в разбавленном и полуразбавленном режимах в сравнении с аналогичными свойствами нейтральных полимеров и экспериментом детально рассмотрена в работе [7]. Здесь показано, что в полуразбавленных бессолевых растворах полиэлектролитов в области концентраций $c^* < c < c_e$, (c^* и c_e – концентрации перекрывания и перепутывания цепей соответственно) динамика цепей подчиняется модели Рауза, а вязкость слабо возрастает с концентрацией согласно закону Фуосса $\eta \sim c^{1/2}$; при $c > c_e$ в перепутанном бессолевом режиме – согласно представлениям о рептации цепи в трубке $\eta \sim c^{3/2}$. Скейлинговые показатели в степенной зависимости вязкости от концентрации $\eta \sim c^k$ для неионогенных полимеров в хорошем растворителе (или для растворов полиэлектролитов с большим содержанием низкомо-

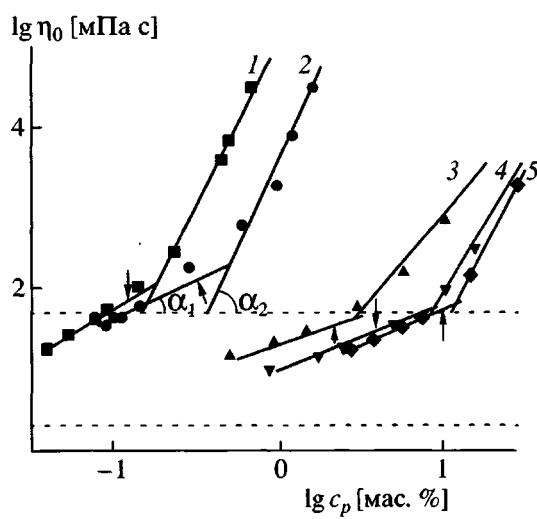


Рис. 1. Зависимости вязкости водных растворов полиэлектролитов при нулевом напряжении сдвига от концентрации полимера: 1 – ПАА-1, 2 – смесь ПАА-1 + ПМА-На, 3 – СП-3, 4 – ПМА-На, 5 – СП-2. Стрелками указаны точки отрыва кривых от начальных прямых. Штриховые линии соответствуют значениям $\eta_0 = 2$ и 50 мПа с при $\eta_s(\text{H}_2\text{O}) = 1$ мПа с.

лекулярной соли) до и после c_e сильно отличаются: $k_1 = 1$ и $k_2 = 15/4$ [1, 7]. В полиэлектролитах, как и в растворах нейтральных полимеров, перекрывание цепей наступает при $\eta \equiv 2\eta_s$, а перепутывание – при $\eta \equiv 50\eta_s$ (η_s – вязкость растворителя) [7].

На основании этих представлений в настоящей работе из кривых $\lg \eta_0 = f(\lg c_p)$ (рис. 1) для исследованных (со)полимеров (η_0 – результат экстраполяции вязкости η к нулевому напряжению сдвига) определяли следующие характеристические концентрации (табл. 2): c_0 – в точке отрыва кривой от начальной касательной, c_+ – в точке пересечения начальной касательной и асимптоты, c^* и c_e – для растворов с вязкостью $\eta \equiv 2\eta_s$ и $50\eta_s$, соответственно. В то время как c_e находится внутри интервала реологических измерений и определяется путем интерполяции достаточно точно, величина c^* оценивается грубо с помощью экстраполяции за пределы измерения (рис. 1). С такой же ситуацией столкнулись авторы работы [7] при обработке данных работы [8]. В табл. 2 приведены также значения тангенсов углов наклона начальной касательной и асимптоты $k_1 = \operatorname{tg} \alpha_1$ и $k_2 = \operatorname{tg} \alpha_2$.

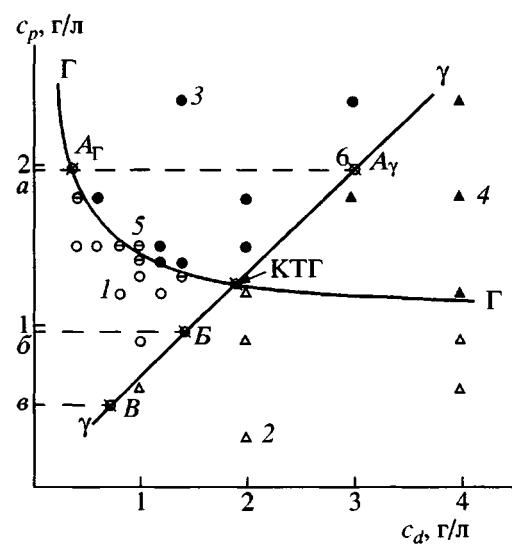


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ПААГ– Cr^{3+} . c_p , c_d – концентрации полимера и ионов Cr^{3+} соответственно. 1 – гомогенные золи, 2 – негомогенные золи, 3 – гомогенные гели, 4 – негомогенные гели, 5 – образцы трудно классифицировать, 6 – точки на фазоразделительных линиях. КТГ – критическая точка гелеобразования. Пояснения в тексте.

Для нахождения c_{th} спектральным способом нет необходимости зондировать всю область составов полимера и хромового дубителя. Конечно, располагая на основании реологических экспериментов предварительным знанием c_e , область поиска можно существенно сузить. В противном случае необходимо выбрать в секторе гомогенного золя как минимум три стартовые точки, соответствующие большой, малой и промежуточной концентрациям полимера – точки a , b , v на оси ординат фазовой диаграммы (рис. 2), позаимствованной из работы [3]. За счет увеличения концентрации хромового дубителя при постоянных концентрациях полимера c_a , c_b , c_v осуществляются перемещения по фазовой диаграмме параллельно оси абсцисс, имеющие целью достижение точек A_γ , B и V . В случае a спектральным способом на пути следования фиксируется точка A_Γ , расположенная на кривой ГГ, разделяющей золи и гели.

Пока содержание сшивателя и полимера недостаточно для полноценного структурирования, спектр поглощения системы представляет сумму полос поглощения компонентов. В точке A_Γ отмечается появление новой специфической полосы поглощения с длиной волны $\lambda_c = 305$ – 310 нм

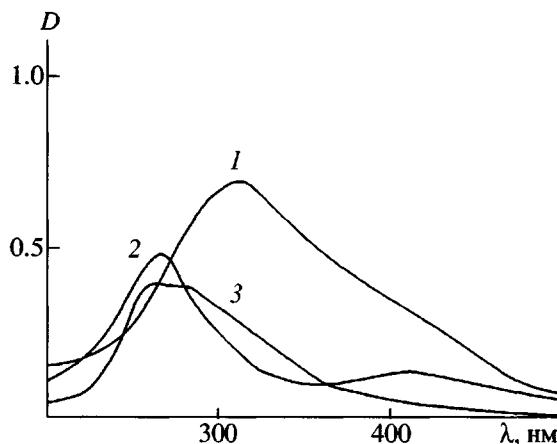


Рис. 3. Спектры поглощения водных растворов композиции ПАА-1 + сшиватель вблизи точки гелеобразования (1), сшиватель (2) и ПАА-1 (3).

(рис. 3); эта полоса обусловлена, как показано с помощью разностных спектров (рис. 4), гелеобразованием вследствие формирования межцепочных комплексов-сшивок. Далее движение продолжается в зоне гомогенного геля, пока не будет достигнута точка A_γ . Здесь прозрачный гель становится мутным из-за сильного рассеяния, обусловленного микросинерезисом на масштабе расстояния между сшивками [1]. В окрестности точек B и V наблюдается переход однородной системы в сектор негомогенного золя, визуально детектируемый по появлению в кювете сначала хлопьев, а со временем осадка и зоны чистого растворителя (рис. 4). По трем точкам A_γ , B и V можно провести прямую $\gamma\gamma$, разграничающую гомогенные и негомогенные состояния. Искомая критическая точка гелеобразования есть точка пересечения фазоразделительных линий $\Gamma\Gamma$ и $\gamma\gamma$, причем кривая $\Gamma\Gamma$ после этой точки имеет тенденцию к “выполаживанию” на уровне c_{th} [3, 4].

Необходимое перемещение в критическую точку проще всего осуществить разбавлением раствора A_γ возрастающим количеством раствора сшивателя и измерением оптической плотности полосы поглощения от сшивок. Именно этот переход представлен на рис. 5. Удобно рассматривать зависимость относительной оптической плотности указанной полосы $D(\lambda_c)$, приведенной к одной концентрации полимера $I_m^* = D^*/D_{max}^*$, от мольной доли сшивателя в смеси $\mu = m_c/(m_c + m_p)$.

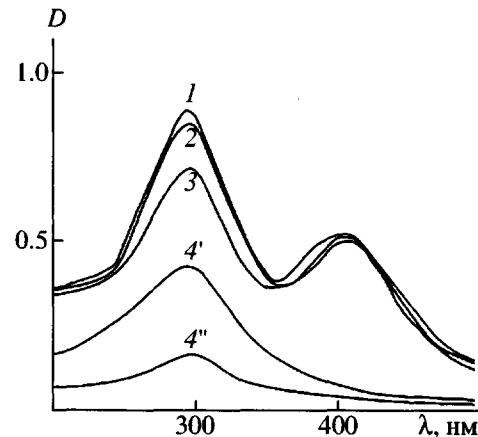


Рис. 4. Спектры поглощения смеси СП-3 (8 мас.-%) + сшиватель (2 мас.-%), зарегистрированные через 12 ч (1), 1 ч (2) и 2 мин (3) после смешения; 4' – разность спектров 2 и 3, 4'' – разность спектров 1 и 2.

I_m^* достигает максимального значения, равного единице, в точке с координатами (μ_{net} , мол. %; c_{th} , мас. %) (рис. 5). Задача упрощается из-за наличия признака, свидетельствующего о близости критической точки гелеобразования: при $c_p < c_{th}$, $\mu > \mu_{net}$ часть сшивок вместе с осадком выбывает из регистрации, и на кривой $I_m^* = f(\mu)$ наблюдается спад. Чтобы подстраховаться на предмет правильности идентификации критической точки, достаточно переместиться из нее в сектор негомогенного, сильно рассеивающего геля с коор-

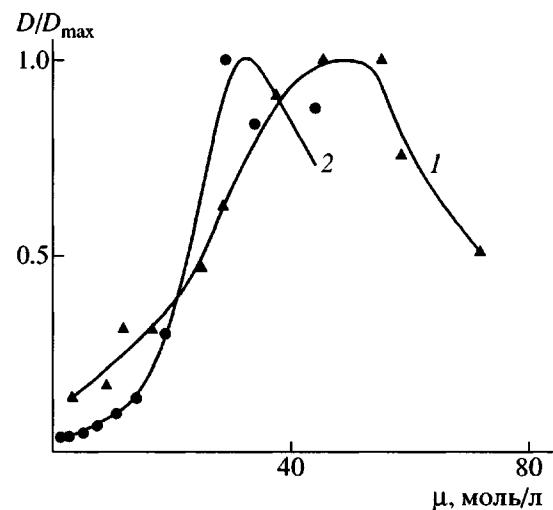


Рис. 5. Зависимости приведенной оптической плотности, вызванной поглощением сшивок, от мольной доли сшивателя в водных растворах ПАА-1 (1) и смеси ПАА-1 + ПМА-На (2).

натами $c_p = c_{th} + \Delta c_p$, $\mu = \mu_{net} + \Delta\mu$ с помощью коротких “шажков” Δc_p и $\Delta\mu$. Координаты найденных таким образом критических точек гелеобразования наряду с реологическими характеристиками приведены в табл. 2.

Поверхностный анализ данных табл. 2 позволяет сделать следующий методический вывод. Для изученных (со)полимеров закономерно устойчивых различий между концентрацией гелеобразования c_{th} , определяемой спектральным методом, с одной стороны, и концентрациями c_0 , c_+ , c_e , характеризующими переход полуразбавленного раствора в режим перепутанных цепей, с другой стороны – нет. В общем $c^* \ll c_{th} \leq c_e$. Отдельные заметные несоответствия носят случайный характер и не поддаются однозначному объяснению.

Гелеобразование в растворах индивидуальных полиэлектролитов и их смесей

Различия в степени ионизации полиэлектролитов в растворах отражаются на их реологическом поведении. Данные табл. 2 позволяют разделить исследованные полимеры на две группы. К первой относятся акриламидсодержащие системы: ПАА-1, его механическая смесь с ПМА-На и сополимер СП-2; ко второй – полимерная соль ПМА-На и тройной сополимер СП-3, имеющий в качестве компонента метакрилат натрия. Первую группу отличают типичные для нейтральных полимеров средние значения показателей степенной зависимости вязкости от концентрации $\langle k_1 \rangle \approx 1.0 \pm 0.1$ и $\langle k_2 \rangle \approx 4.2 \pm 0.3$, в то время как для растворов заряженных полимеров теория и эксперимент дают $k_1 = 0.5$ и $k_2 = 1.5$ [7]. Напротив, для полимеров второй группы k_1 близко к 0.5, а $\langle k_2 \rangle \approx 1.9 \pm 0.1$, что намного ближе к 1.5, чем к 4. Кроме этого, для данных групп почти на порядок различаются отношения характерных концентраций c_e/c^* , составляющие ~ 25 для первой группы и ~ 135 для второй. Согласно выводам теории, в растворах полиэлектролитов $c_e/c^* \sim (\eta_e/\eta^*) \sim n^4 \approx 10^2-10^4$, где n – слабо зависящее от концентрации число макромолекул, с которыми пересекается данная цепь. Для незаряженных полимеров в хорошем растворителе $c_e/c^* \sim n^{8/5} \approx 10$ [7], а вообще $5 \geq c_e/c^* \geq 10$ [9].

Таким образом, к первой группе относятся (со)полимеры, по динамическим свойствам не отличающиеся от нейтральных полимеров. Высокомолекулярный образец ПАА-1 имеет низкую степень карбоксилирования ($\alpha_k = 8.5$ мол. %) и соответственно заряженности. В работе [10] показано, что ПАА является типичным гибкоцепным полимером, и для описания свойств его разбавленных водных растворов нет необходимости в привлечении дополнительных представлений, связанных с ионизацией амидных групп. Для частично гидролизованных образцов полиакриламида (ПААГ), содержащих звенья слабого полисоставления и слабой полиакриловой кислоты, уменьшение относительных размеров клубков с ростом α_k обусловлено ухудшением термодинамического качества растворителя по отношению к сополимеру, а не электростатическими эффектами [10]. Отметим также, что определенная спектральным методом полимерная координата критической точки гелеобразования для ПАА-1 $c_{th} \approx 0.1$ мол. % близка к $c_{th} = 0.12$ мол. % для более высокомолекулярного ПААГ с гораздо большей величиной $\alpha_k = 30$ мол. % [3] (табл. 2 и рис. 2).

В вязкостных свойствах растворов сополимера акриламида с акрилонитрилом СП-2, водорасстворимая компонента которого содержит мало звеньев акриловой кислоты ($\alpha_k = 2.5$ мол. %), также не проявляется электростатическое набухание макромолекулярного клубка. Напротив, ПМА-На, будучи солью слабой поликислоты и сильного основания, имеет степень диссоциации солевых групп в дистиллированной воде, близкую к 100% [11]. В набухании клубка участвуют также подвижные противоионы Na^+ , локальная концентрация которых внутри клубка превосходит их среднюю концентрацию в растворе. Тем не менее, механическая смесь, включающая ~ 70 мол. % звеньев ПАА-1 и ~ 30 мол. % ПМА-На, по своему реологическому поведению почти не отличается от “незаряженного” ПАА-1. В то же время СП-3 – тройной сополимер акриламида, акрилонитрила и метакрилата натрия с содержанием последнего 30 мол. % проявляет ярко выраженные полиэлектролитные гидродинамические свойства. Дело в том, что степень полимеризации ПАА-1 в 100 раз больше, чем у ПМА-На (табл. 2). Поэтому полимерная соль в растворе смеси играет роль олигомерного электролита, который по механизму электростатической экранировки по-

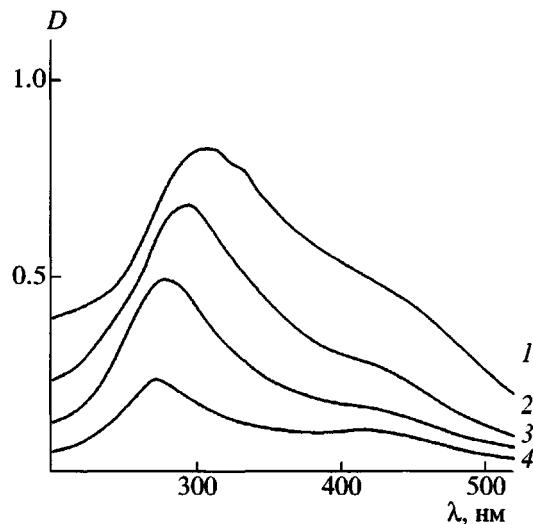


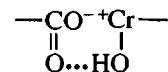
Рис. 6. Спектры поглощения водных растворов композиций, состоящих из смеси ПАА-1 + + ПМА-На со сшивателем. $c_p = 0.17$ (1), 0.31 (2), 0.41 (3) и 0.08 мас.% (4). $\mu = 29$ (1), 19 (2), 14 (3) и 52 мол.% (4). Спектр 4 получен для раствора над осадком после расслоения.

давляет последствия незначительной ионизации ПАА-1. В СП-3 звенья метакрилата натрия встроены в сополимерную цепь, являются главным источником ее заряженности и наряду с гидрофобными звеньями акрилонитрила – стикерами определяют конформационные и гидродинамические свойства макромолекул в растворе [12].

В спектрах дрогелевых растворов ПАА-1 и ПМА-На преобладает собственное поглощение компонентов системы ($\lambda_m \sim 270$ – 290 нм). С увеличением концентрации сшивателя в растворе ПАА-1 возрастает вклад поглощения солевых групп ($\lambda_m \sim 316$ нм), образование которых легко протекает в кислой и нейтральной среде: $-\text{CONH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow -\text{CONH}_3^+$ и $-\text{CONH}_3^+ + \text{SO}_4^{2-}\text{OHCr} \rightarrow -\text{CONH}_3\text{SO}_4\text{OHCr}$. В нейтральной среде возможно также координационное связывание неионизированных аминных и карбоксильных групп во внутренней сфере хромового комплекса, приводящее к формированию квазисшивок. Ионные комплексы термически более стабильны и обладают меньшей константой диссоциации, нежели комплексы с неионизированными группами. Это позволяет рассчитывать на то, что при сколь угодно малых концентрациях ионизированных групп в растворе полиэлектролита после введения сшивателя со временем будет возрастать доля сши-

вок с их участием на фоне уменьшения количества неионизированных комплексов.

Гелеобразование добавляет поглощение от межцепных сшивок, в создании которых принимают участие боковые группы $-\text{OOC}-$. Сшивки обладают, как будет показано в дальнейшем, большей экстинкцией и имеют более коротковолновое поглощение, чем солевые группы, и поэтому смещают гипсохромно λ_m с 316 нм в интервал 305–310 нм. В ситуации, когда комбинированные основно-кислотные межцепные сшивки после добавления сшивателя отсутствуют, как при гелеобразовании в ПМА-На, в результате вычитания из полного спектра смеси полимер-сшиватель суммы спектров компонентов с их статистическими весами выделяли полосу с $\lambda_m = 320$ нм. Это погложение возникает от квазисшивок благодаря координации сразу двух ионизированных карбоксильных групп во внутренней сфере иона хрома $-\text{COO}^- \dots \text{Cr}^{3+} \dots \text{OOC}-$. Считается, что координация происходит посредством пятичленных циклов [13], в которых карбонильный кислород карбоксила образует водородную связь с имеющейся во внутренней сфере хромового комплекса гидроксильной группой (табл. 3, соединение 7):



Координации второй карбоксильной группы может сопутствовать образование водородной связи с участием ее группы CO и другого связанного гидроксила.

Спектрально в растворах смеси ПАА-1 и ПМА-На регистрируются те же процессы, что и в растворах гомополимеров. Вначале поглощение от собственных межкомпонентных квазисшивок $\lambda_m = 316$ нм (табл. 3) маскирует поглощение истинных сшивок, затем по мере приближения к критической точке гелеобразования наблюдается монотонное батохромное смещение λ_m в область 305–310 нм (рис. 6, кривые 1–3), происходит расслоение системы и выпадает полимерный осадок. При этом вторую фазу составляет чистый раствор сшивателя, что подтверждается регистрацией спектра поглощения в соответствующей области кюветы (рис. 6, кривая 4).

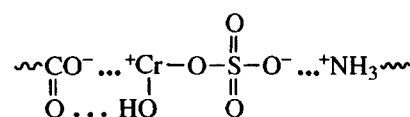
Корреляция между последовательными реакциями межцепного связывания и изменениями в

Таблица 3. Полосы поглощения групп и комплексов

| Соединение, № | Формула соединения | λ_m , нм |
|---------------|--|------------------|
| 1 | --C= | 280 |
| 2 | --C=O^- | 360 |
| 3 | --C(=O)NH_2 | 270 |
| 4 | --C(=O)NH_3^+ | 280–284 |
| 5 | $\text{--C(=O)\delta}_5\text{NH}_3^+ \dots \text{O}=\text{S}(=\text{O})\text{O}^- \text{Cr}^+ \dots \text{O}=\text{C}^-$ | 305–310 |
| 6 | $\text{--C(=O)\delta}_6\text{NH}_3^+ \dots \text{O}=\text{C}^-$ | 316 |
| 7 | $\text{--C(=O)\delta}_7\text{NH}_3^+ \dots \text{O}=\text{S}(=\text{O})\text{O}^- \text{Cr}^+ \text{OH}^- \text{OH}^-$ | 320 |
| 8 | $\text{--C(=O)\delta}_8\text{NH}_3^+ \dots \text{OH}^-$ | 348 |

спектрах поглощения смесей гомополимеров представляется следующим образом. Взаимное влияние противоположно заряженных частей цвиттер-иона SO_4OHCr^+ приводит к тому, что самый малоэнергетический длинноволновый переход с участием сшивателя вблизи $\lambda_m \sim 320$ нм имеет место в случае образования солевого комплекса между катионом боковой группы ПАА– CONH_3^+ и анионом биполярного иона SO_4OHCr^+ , когда атом хрома практически теряет электрон. Сопряженно протекающую реакцию координации ионизованных карбоксильных групп во внутренней сфере хромовых комплексов $\text{Cr}^+ \dots \text{OOC}^-$ можно трактовать как частичное обретение электрона катионом хрома, которое увеличивает энергию перехода и приводит к сдвигу в коротковолновую сторону $\lambda_m \sim 305$ –310 нм. Таким образом, взаимодействие ионов хрома и карбоксила в комплексе проявляется в оптических спектрах поглощения в

виде гипсохромного эффекта. Межмолекулярный комплекс-сшивку можно представить следующей схематичной формулой:



Структурирование в сополимерах, содержащих стикеры

Общим для пары сополимеров СП-3 и СП-2 является присутствие в их цепях значительной доли (20–25 мол.%) не растворимых в воде звеньев АН (стикеров), притяжение между которыми способствует образованию мицеллоподобных ассоциатов. Согласно выводам теории, критическая концентрация ассоцирования таких макромолекул, определяемая конкуренцией между притяжением стикеров и отталкиванием одноименных за-

рядов на цепи, слабо зависит от степени заряженности при фиксированном содержании стикеров (работа [12], рис. 11). Специфическое взаимодействие между ПАН и сшивателем в их композициях обнаружено не было: длина волны максимума полосы поглощения ПАН ($\lambda_m = 266$ нм) в смешанном растворителе ДМФА– H_2O не смещается в красную сторону, как в системе ПАА–сшиватель. Следовательно, отсутствует заметное поглощение от принципиально возможного комплекса между ионом хрома и электронами неподеленной пары азота нитрильной группы.

В спектрах гомогенного геля, зарегистрированных через две минуты после введения сшивателя в раствор СП-3, как и в гомополимерах, главенствовала полоса с $\lambda_m \sim 305$ –310 нм (рис. 4). Удалось зарегистрировать кинетику процесса. В работе [3] установлено, что характерное время золь–гель–перехода в растворе ПААГ при добавлении соли хрома составляет 1–1.5 ч. В наших экспериментах оптическая плотность характеристической полосы через 1 ч от момента приготовления смеси возрастила на 15%. Разность соответствующих спектров представляет собой чистый спектральный отклик от сшивок (рис. 4, кривые 4', 4''), так что возможные вопросы с отнесением соответствующей полосы поглощения очевидным образом снимаются. Анализ показывает, что гелеобразование в первый момент после приготовления реакционной смеси растворов СП-3 и сшивателя начинается, как и в механических смесях, с образования соли $-NH_3^+ \dots SO_4^-$, полоса поглощения которой имеет максимум при 316 нм. Только по мере развития процесса происходит координирование ионизованных карбоксильных остатков во внутреннюю сферу сшивателя и гипсохромное смещение к $\lambda_m \sim 305$ –310 нм.

Старение растворов сополимеров

Спонтанное формирование сетки солевых физических узлов в водных растворах полиэлектролитов может быть причиной так называемого старения, т. е. нестабильности во времени свойств растворов, которое в работе [11] даже отнесли к одной из нерешенных проблем физикохимии полиэлектролитов. В спектре поглощения раствора СП-3 (8 мас.-%), приготовленного из свежесинтезированного раствора (20 мас.-%), после хранения в течение четырех месяцев при комнатной темпе-

ратуре наблюдалось смещение максимума полосы поглощения λ_m с 284 к 316 нм. Новая полоса не претерпевала изменения ни в положении λ_m , ни по интенсивности после нагревания до 70°C, охлаждения и разбавления раствора в несколько раз (<10). Только в результате подкисления выдержанного раствора соляной кислотой имел место быстрый гипсохромный сдвиг вплоть до $\lambda_m = 284$ нм. Того же эффекта удалось достичь без изменения pH системы при десятикратном разбавлении 8% “старого” раствора – максимум поглощения регистрировался снова при $\lambda_m = 280$ –284 нм, хотя для установления стационарного состояния после разбавления требовалось время порядка нескольких часов. При таком разбавлении $c_p = 0.8\%$, а, согласно данным табл. 2, $c^* = 0.02\%$, $c_e = 2.6\%$, т. е. $c^* \ll c_p < c_e$ сильно уменьшается число макромолекул n , с которыми пересекается выбранная цепь [7], и соответственно уменьшается вероятность образования солевых мостиков, ответственных за старение раствора.

При длительном хранении происходит медленный процесс растворения углекислого газа из атмосферы, образование угольной кислоты, ее диссоциация и уменьшение pH раствора. Как установлено в работе [13], концентрация поглощенной углекислоты в результате этого процесса составляет 4×10^{-6} моль/л (pH ~ 5). Дополнительные протоны по мере поступления расходуются в медленных реакциях образования новых ионных комплексов между кислотным остатком $-COO^-$ звеньев ПМА-На и катионом аммония $-CONH_3^+$, полоса поглощения которых имеет максимум при $\lambda_m \sim 316$ нм. Подкисление и сильное разбавление с переходом в область полуразбавленных неперепутанных растворов [7] приводят к разрушению внутри- и межмолекулярных комплексов и “омоложению” выдержанного раствора. Одномоментное вспрыскивание соляной кислоты сильно обогащает протонами систему, которая по принципу Ле Шателье реагирует восстановлением карбоксильов (сильная кислота вытесняет слабую), а при простом разбавлении константа распада солевых связей существенно меньше.

*Структура ионных
и координационных комплексов*

В табл. 3 приведены упомянутые в настоящей работе ионные и координационные комплексы и соответствующая им длина волн в максимумах спектров поглощения. Видно, каким образом смещение электронной плотности в соседних группах молекулы или комплекса оказывается на энергии электронных переходов. Можно выстроить ряд в порядке убывания значений отрицательного заряда на атоме азота δ_i , где i – номер соединения из табл. 3: $\delta_5 < \delta_6 < \delta_7 < \delta_8$. Интенсивности переходов в карбонильной группе значительно меньше, чем в атоме хрома.

Для оценки плотности сшивок в растворе достаточно знать оптическую плотность в максимуме соответствующей полосы поглощения межцепного комплекса и коэффициент экстинкции ϵ_m . Величина ϵ_m была определена для модельной системы, а именно для растворов смесей сшивателя и ПАА-1 разного состава. Считалось, что в исходном растворе полимера и сшивателя (табл. 3, соединение 5) образуются внутри- и межцепные мостики, которые доминируют в поглощении при $\lambda_m \sim 305\text{--}310$ нм, поскольку в этой области спектра экстинкции несвязанного сшивателя и полимера незначительны. Задача разделения свободного и связанного хрома решалась путем осаждения исходных водных растворов ТГФ, являющимся до определенной концентрации растворителем для сшивателя. Далее осадок, содержащий полимер и сшиватель, отфильтровывали, высушивали, и его массу использовали при составлении общего материального баланса.

Поскольку возможно неполное разделение, декантированный объем, содержащий некоторое количество связанного сшивателя, контролируемо концентрировали до объема исходного раствора за счет испарения ТГФ. Спектр поглощения этого вторичного раствора со значительно меньшей оптической плотностью, чем первичный спектр, разделяли математически на две фракции с $\lambda_{m1} = 265\text{--}270$ нм и $\lambda_{m2} = 305\text{--}310$ нм. Первая ответственна за поглощение свободного сшивателя с $\epsilon_{m1} = 24$ л/моль см (табл. 1), вторая – за поглощение “неосажденных сшивок”. Как правило, последние входят в незначительную часть исходного полимера, так что полученных на первом этапе данных достаточно для приближенного

расчета ϵ_m . С помощью уравнений материального баланса по полимеру и сшивателю и метода последовательных приближений это можно сделать с меньшей погрешностью.

Таким образом, в результате спектрометрии для шести растворов смесей ПАА-1–сшиватель был определен коэффициент экстинкции межмолекулярного комплекса $\epsilon_m \approx 280 \pm 30$ л/моль см, более чем в 10 раз превосходящий таковой для свободного сшивателя в воде (табл. 1). Этот факт свидетельствует о значительном различии в степенях электронного разделения в водных растворах индивидуальных молекул сшивателя и молекул, входящих в межмолекулярный комплекс-сшивку, а также о приоритете его ионной структуры (табл. 3, соединение 5) над остальными возможными.

Зная координаты точки гелеобразования ПАА-1 (табл. 2), оптическую плотность геля при этом $D_m = 0.8$ и используя найденное значение ϵ_m , нетрудно определить отношение мольных концентраций сшивок и входящих в них молекул сшивателя. Оно составляет $m_c/m_{net} = 3$, т.е. в сшивке участвует в среднем три молекулы сшивателя. Это может быть связано с тем обстоятельством, что в водных растворах соединение, отвечающее простой формуле основного сульфата хрома, изменяет строение своей внутренней сферы за счет связывания ионов Cr^{3+} в многоядерные комплексы [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
2. Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328.
3. Allain C., Salome L. // Polym. Commun. 1987. V. 28. № 4. P. 109.
4. Кижняев В.Н., Петрова Т.Л., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 883.
5. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
6. Орленева А.П., Королев Б.А., Литманович А.А., Захарова Ю.А., Касаукин В.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1179.

7. Dobrynin A. V., Colby R. H., Rubinstein. M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 1859.
8. Cohen J., Priel Z. // J. Chem. Phys. 1992. V. 88. P. 711.
9. Ying Q., Chu B. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 1. P. 362.
10. Минеев Л. В. Дис. ... канд. хим. наук, М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1993.
11. Роговина Л.З., Шевалеева С.М., Глебов А.Н., Байбурдов Т.А., Журавлева Н.Е. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 78.
12. Потемкин И.И., Зельдович К.Б., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2265.
13. Михайлов А.Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления. М.: Гизлэгпром, 1953.

Spectroscopic Study of Gelation Processes in Aqueous Solutions of Polyelectrolytes Containing a Chromium Salt

N. M. Bol'bit, V. B. Taraban, and V. R. Duflot

*Federal State Unitary Enterprise, Karpov Institute of Physical Chemistry (Obninsk branch),
Kaluga oblast, Obninsk, 249033 Russia*

Abstract—Gelation with the participation of a chromium salt in aqueous solutions of hydrolyzed polyacrylamide, sodium polymethacrylate, and their physical mixtures and copolymers produces a specific band in the UV absorption spectra. The intensity of this band is proportional to the concentration of ion-coordination intermolecular crosslink complexes. The gelation points in solutions of the studied polymers are determined by the spectral method. They are compared to the overlap and entanglement concentrations determined from rheological data. By analyzing the latter data on the conceptual basis of the scaling theory of polyelectrolyte solutions, it became possible to classify the studied polymers into two groups according to the degree of the manifestation of ionization effects. The mechanism of the aging of polyelectrolyte solutions due to spontaneous formation of the physical junction network is substantiated.