

УДК 541.64.536.7:535.5

рН-ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА (СО)ПОЛИМЕРОВ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА

© 2006 г. В. Н. Вережников, Т. В. Плаксицкая, Т. Н. Пояркова

Воронежский государственный университет
394006 Воронеж, Университетская пл., 1

Поступила в редакцию 30.11.2005 г.
Принята в печать 29.03.2006 г.

Изучено влияние кислотности среды на температуру фазового разделения и интенсивность свето-рассеяния дисперсий, образующихся при нагревании водных растворов N,N-диметиламиноэтилметакрилата, N-винилкапролактама и их сополимеров. Показано, что температура фазового разделения и мутность растворов поливинилкапролактама (и обогащенных звеньями винилкапролактама сополимеров) не зависит от pH. Полидиметиламиноэтилметакрилат (и обогащенные звеньями диметиламиноэтилметакрилата сополимеры) проявляют термоочувствительность лишь в щелочной области, причем зависимость температуры фазового разделения и мутности от pH экстремальна. Введение додецилсульфата натрия в растворы полимеров в общем случае вызывает повышение температуры фазового разделения, однако при наличии положительных зарядов на макромолекулах (в исходных растворах полидиметиламиноэтилметакрилата или подкисленных растворах поливинилкапролактама) росту величины температуры фазового разделения предшествует область ее снижения вследствие электростатического взаимодействия анионов ПАВ с катионными центрами. Введение кислоты в тройной системе H₂O–додецилсульфат натрия–поливинилкапролактам понижает температуру фазового разделения комплекса поливинилкапролактам–додецилсульфат.

Среди водорастворимых полимеров, меняющих свое физическое состояние при слабом изменении внешних параметров (так называемых “чувствительных” полимеров), в последнее время привлекают внимание pH-термоочувствительные полимеры (и гели) [1–5]. Для водных растворов таких полимеров характерна способность к обратному разделению фаз с последующей гомогенизацией системы при повторяющихся циклах нагревания–охлаждения, причем температура фазового разделения $T_{\text{ф.р}}$ зависит от pH среды. Примеры такого рода систем немногочисленны. К настоящему времени pH-термоочувствительные свойства обнаружены и изучены для сополимеров N-изопропилакриламида с акриловой кислотой [1, 2], N-винилкапролактама (ВК) с акрилатом натрия [3], ВК с метакриловой кислотой (МАК) [4]. Показана возможность регулирования pH-термоочувствительных свойств (и расширения ассортимента такого рода систем) модификацией исходного полимера путем поли-

мераналогичного превращения [5] на примере взаимодействия сополимера ВК–МАК с таурином – 2-аминоэтансульфоновой кислотой.

Характерная особенность молекулярного строения известных pH-термоочувствительных объектов в том, что во всех случаях это сополимеры, причем одному сомономеру соответствует термоочувствительный гомополимер поли-N-изопропилакриламид (ПВК), а другой сомономер имеет ионогенный характер и содержит слабо ионизирующуюся карбоксильную функциональную группу, которая сообщает сополимеру pH-чувствительность. Замена ее на сильно ионизирующуюся группу и повышение степени зарженности полимерных цепей приводит к утрате pH-чувствительности, как это показано для сополимеров ВК–МАК при их модификации таурином [5]. Известно, что термоочувствительными свойствами обладают также гомо- и сополимеры ВК и сильно основного мономера N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМ) [6]. Ввиду сильного различия основности звеньев ДМ и ВК можно ожидать различий в проявлении термоочувствительных

E-mail: chhml158@chem.vsu.ru, tammy23@yandex.ru (Вережников Виктор Николаевич).

свойств при изменении pH растворов гомополимеров, а также разного влияния pH на термочувствительность сополимеров в зависимости от их состава.

Полиэлектролиты на основе полимеров ДМ обладают высокой флокулирующей активностью при действии на различные дисперсные системы, в том числе на синтетические латексы [7]. В последнем случае механизм флокулирующего действия в значительной мере обусловлен взаимодействием полиэлектролита с анионными ПАВ – стабилизаторами латекса. Выделение каучука из латексов, в частности методом флокуляции, осуществляется при повышенных температурах в кислых средах. Поэтому представляло интерес рассмотреть влияние на термочувствительность ПДМ (и для сравнения – ПВК) добавок анионного ПАВ и кислоты.

В связи с изложенным выше в данной работе изучено влияние pH и анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДДС) на температуру фазового разделения водных растворов и интенсивность светорассеяния образующихся выше $T_{\text{ф.р}}$ дисперсий гомополимеров и некоторых сополимеров ДМ и ВК различного состава.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали образцы (со)полимеров и додецилсульфата натрия, полученные и охарактеризованные в работе [6]. Мольная доля звеньев ДМ в изученных сополимерах $\alpha_{\text{ДМ}}$ составляла 0.26, 0.47 и 0.8. Величину $T_{\text{ф.р}}$ определяли по температурной зависимости мутности τ растворов. За величину $T_{\text{ф.р}}$ принимали абсциссу точки начала подъема кривой $\tau(T)$. Величину мутности растворов при разной температуре T измеряли с помощью нефелометра НФМ, кюветную камеру которого термостатировали путем циркуляции воды из ультратермостата. Значения температуры фиксировали непосредственно в измерительной кювете с точностью до $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$. Скорость нагревания поддерживали равной ~ 1 град/3 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые зависимости $T_{\text{ф.р}}$ от pH для водных растворов ПДМ, ПВК и их сополимеров при концентрации 10 г/л. Обращает на себя внимание резкое различие в поведении го-

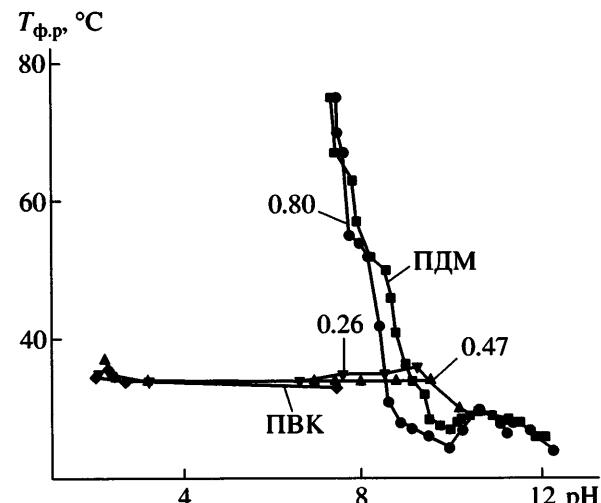


Рис. 1. Зависимость $T_{\text{ф.р}}$ от pH растворов ПДМ, ПВК и их сополимеров. Концентрация полимеров во всех случаях 10 г/л. Цифры у кривых – мольная доля звеньев ДМ в сополимерах.

мополимеров. Согласно рис. 1, ПДМ проявляет термочувствительность лишь в щелочной среде. При этом видна сложная зависимость $T_{\text{ф.р}}$ от pH: резкое падение $T_{\text{ф.р}}$ при увеличении pH от 7 до ~ 10 и наличие максимума (в области pH ~ 11) при дальнейшем увеличении щелочности среды. Аналогичная картина характерна для сополимера, обогащенного звеньями ДМ ($\alpha_{\text{ДМ}} = 0.80$). Для ПВК (и сополимеров $\alpha_{\text{ДМ}} 0.47$ и 0.26), напротив, термочувствительность наблюдается во всей исследованной области pH (от 2 до 8), причем $T_{\text{ф.р}}$ при изменении pH практически постоянна. При уменьшении концентрации растворов (от 10 до 0.04 г/л) (рис. 2) $T_{\text{ф.р}}$ повышается, что характерно для термочувствительных полимеров [8], но характер изменения $T_{\text{ф.р}}$ в зависимости от pH сохраняется. При этом максимум в области pH ~ 11 становится более резко выраженным, а его высота возрастает.

Известно, что количественной мерой проявления термочувствительных свойств может служить интенсивность рассеяния света раствором полимера после температуры фазового перехода [5]. Учитывая это, для более полной характеристики термо- и pH-чувствительности изучаемых объектов измеряли мутность их водных растворов в зависимости от температуры при различных pH. В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости $\tau(T)$ для раствора ПДМ ($c = 0.2$ г/л) и сополимера с $\alpha_{\text{ДМ}} = 0.80$ ($c = 0.2$ г/л). Видно, что

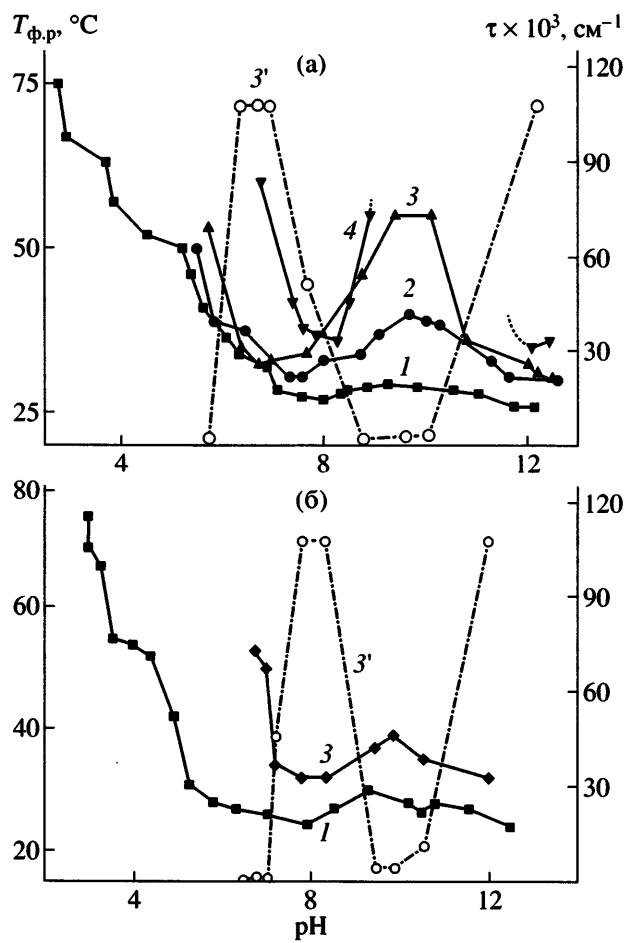


Рис. 2. Зависимость $T_{\phi,p}$ (1–4) и мутности дисперсий ($3'$) от pH растворов ПДМ (а) и сополимера ДМ и ВК ($\alpha_{\text{DM}} = 0.80$) (б). $c = 10$ (1), 0.4 (2), 0.2 (3, $3'$) и 0.04 г/л (4).

для этих pH-чувствительных образцов характер изменения τ с температурой существенно зависит от pH среды. При значениях pH, в области низких $T_{\phi,p}$ (вблизи pH ~ 10), т.е. в области низкой термостабильности раствора, после достижении температуры фазового перехода происходит обильное выделение дисперсной фазы и резкий рост мутности. С увеличением $T_{\phi,p}$ (и термостабильности раствора) нарастание мутности с повышением температуры при $T > T_{\phi,p}$ становится менее значительным. Такая взаимосвязь температуры разделения фаз и мутности образующейся при этом дисперсии в условиях изменения pH среды отчетливо проявляется при сопоставлении кривых $T_{\phi,p}$ -pH и τ_T -pH, где τ_T – мутность дисперсии при некоторой произвольно выбранной температуре $T > T_{\phi,p}$ (рис. 2, кривые $3'$; в данном случае

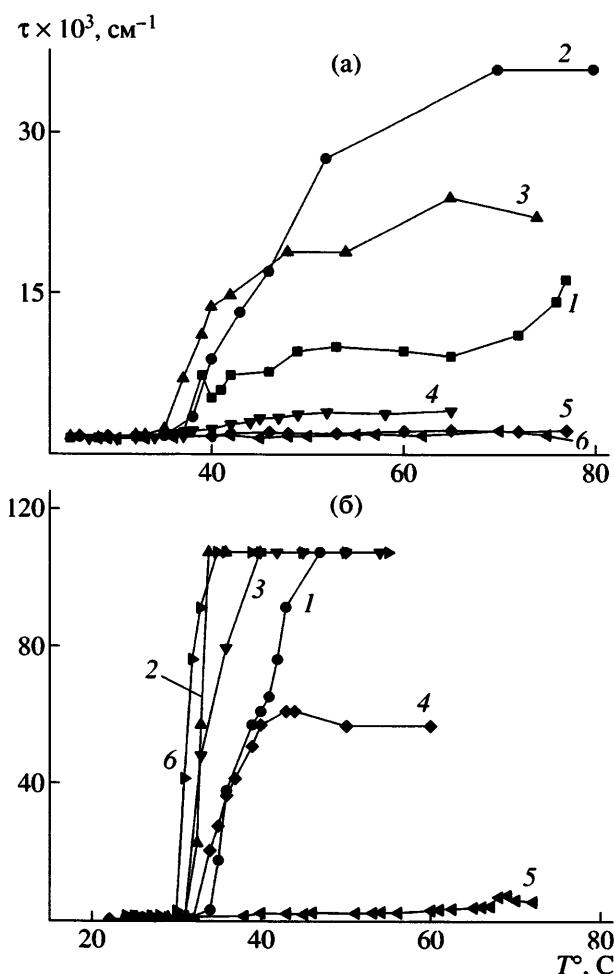


Рис. 3. Температурная зависимость мутности дисперсий, образующихся при фазовом разделении растворов ПДМ (а) и сополимера ($\alpha_{\text{DM}} = 0.80$) (б). $c = 0.2$ г/л. а: pH 9.8 (1), 9.9 (2), 10.1 (3), 10.2 (4), 10.5 (5) и 10.7 (6); б: pH 9.2 (1), 9.4 (2), 9.5 (3), 9.8 (4), 10.4 (5) и 12.1 (6).

$T = 50^\circ\text{C}$). Видно, что $T_{\phi,p}$ и τ_T изменяются антибатно в зависимости от pH, причем абсциссы экстремумов обеих кривых практически совпадают. В случае ПВК мутность образующихся выше $T_{\phi,p}$ дисперсий не зависит от pH.

Таким образом, гомополимер ДМ и обогащенные им сополимеры с ВК являются pH- и термочувствительными, а увеличение доли звеньев ВК в сополимерах приводит к утрате pH-чувствительности, не свойственной также и гомополимеру ВК.

pH-Термочувствительность ПДМ и сополимеров, обогащенных звеньями ДМ, связана с высокой основностью этих звеньев, которые взаимодействуют с водой по схеме



При повышении pH в слабо щелочной области понижается доля заряженных звеньев полимера, уменьшается его гидрофильность и ослабевают силы взаимного электростатического отталкивания макромолекул. Это способствует фазовому разделению при нагревании, что проявляется в увеличении количества выделяющейся нерастворимой фазы и, возможно, размера частиц дисперсии, о чем свидетельствует возрастание светорассеяния системы.

Не представляется возможным объяснить экстремальный характер зависимостей $T_{\phi,p}$ -pH, τ_T -pH в сильно щелочной области ($pH > 10$). Нет оснований предполагать каких-либо немонотонных изменений соотношения заряженной и нейтральных форм звеньев полимера при увеличении щелочности среды. Причина упомянутого явления, возможно, связана с конформационными превращениями полимерных цепей ПДМ, на что указывают авторы работы [9] на основании данных потенциометрического титрования.

Введение ДДС в растворы ПВК и ПДМ в общем вызывает повышение температуры разделения фаз (рис. 4, участки *ab* кривых 1 и 4), но характер зависимости $T_{\phi,p}$ от $c_{\text{ПАВ}}$ для этих полимеров различен. Для ПВК (рис. 4, кривая 1, участок *ab*) $T_{\phi,p}$ резко возрастает при увеличении $c_{\text{ДДС}}$, как это наблюдалось и в работе [10], тогда как для ПДМ (рис. 4, кривая 4, участок *aa'*) существенное повышение $T_{\phi,p}$ начинается лишь после достижения некоторой критической концентрации ПАВ, которой предшествует область некоторого снижения $T_{\phi,p}$. Подкисление растворов, содержащих ДДС (кривые 1 и 4, участки *bc*), в обоих случаях вызывает резкое снижение $T_{\phi,p}$, т.е. в тройной системе вода–ДДС–ПВК последний компонент становится pH-чувствительным полимером.

Наблюдаемые явления, очевидно, прямо связаны с изменением баланса сил гидрофобных и электростатических взаимодействий макромолекулярных цепей полимеров при их комплексообразовании с низкомолекулярными поверхностно-активными ионами. Известно [11], что в присутствии ионогенных ПАВ (ДДС, цетилпиридиний-хлорид) резко затрудняется конформационный переход клубок–глобула (коллапс) макромолекул ПВК и их агрегация в частицы нерастворимой фазы, а характеристическая температура пе-

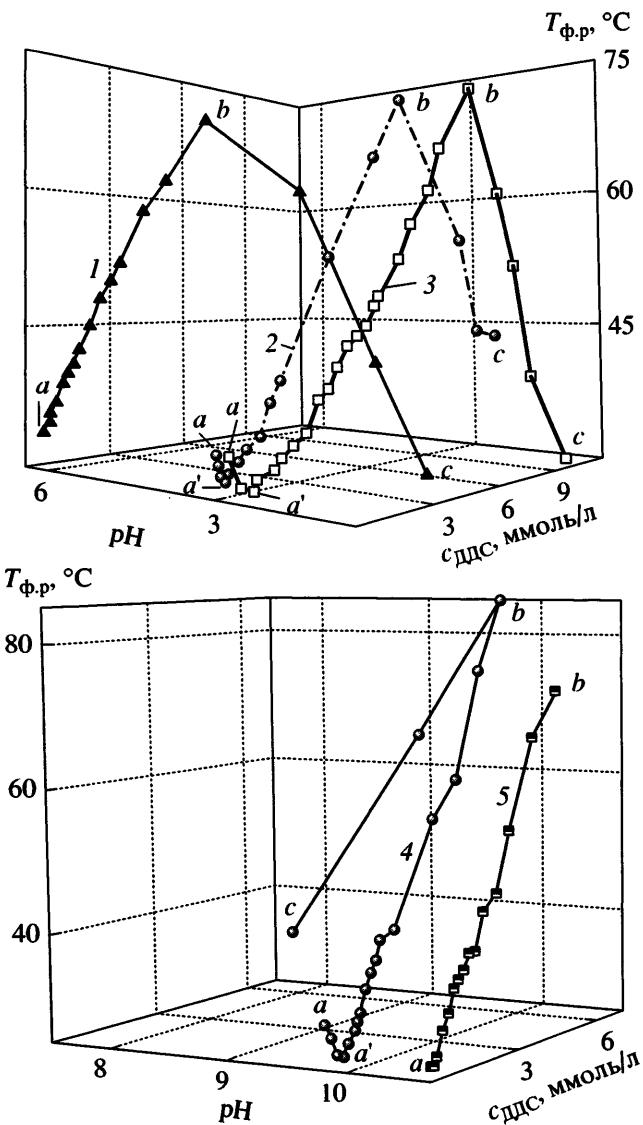


Рис. 4. Зависимость $T_{\phi,p}$ растворов ПВК (10 г/л) (1–3) и ПДМ (10 г/л) (4, 5) от концентрации ДДС (*ab*) и от pH (*bc*). Концентрация H_2SO_4 в исходном растворе ПВК 0 (1), 1.7 (2) и 2.5 ммоль/л (3). Концентрация NaOH в исходном растворе ПДМ 0 (4) и 0.75 ммоль/л (5).

рехода возрастает с увеличением концентрации ПАВ. Это обусловлено сдвигом гидрофильно-гидрофобного баланса макромолекул полимера вследствие “адсорбции” на них поверхностно-активных ионов. Гидрофилизация полимерных цепей и взаимное электростатическое отталкивание одноименно заряженных полярных групп адсорбированных ионов ПАВ препятствуют глобулизации макромолекул и агрегированию, что обнаруживается в повышении температуры разделения фаз.

Новым и на первый взгляд неожиданным является резкое снижение $T_{\text{ф.р}}$ при введении кислоты в растворы, содержащие комплекс ПАВ-полимер. Однако этот факт находит объяснение, если допустить, что "адсорбированные" ионы ПАВ, связанные с полимерной цепью силами гидрофобного взаимодействия [12], при протонировании звеньев под действием кислоты электростатически взаимодействуют с возникающими катионным центрами. Известно, что электростатическое связывание ПАВ приводит к гидрофобизации макромолекул полиэлектролита [12], и, следовательно, к усилению внутри- и межмолекулярного взаимного притяжения цепей, что способствует агрегации полимера при термическом воздействии.

В случае сильно основного ПДМ катионные центры имеются на макромолекулах уже в исходном растворе (согласно приведенной выше схеме). Поэтому при малых добавках ДДС первоначально наблюдается некоторое снижение $T_{\text{ф.р}}$. Лишь после израсходования всех катионных групп на связывание вводимых ионов ДДС становится возможной "адсорбция" этих ионов вследствие гидрофобного взаимодействия и гидрофилизация макромолекул, сопровождающаяся резким повышением $T_{\text{ф.р}}$. Предложенные соображения подтверждаются тем, что аналогичный участок кривой при малых $c_{\text{ДДС}}$ появляется и в случае ПВК, если ДДС вводить в предварительно подкисленные растворы полимера (рис. 4, кривые 2 и 3, участки $aa'b$). Протонирование звеньев полимера в этом случае происходит, по-видимому, путем присоединения ионов H^+ к атому кислорода амидной группы, как показано для аналога ПВК – поли-N-винилпирролидона [13].

Можно также предположить, что нейтрализация катионных центров на макромолекулах ПДМ должна привести к утрате начального участка aa' кривой $T_{\text{ф.р}}-\text{pH}$. Действительно, введение щелочи в исходный раствор ПДМ (изменение pH от 9.8 до 10.5) и сдвиг равновесия процесса протонирования макромолекул в сторону их нейтральной формы вызывает ожидаемый эффект – участок aa' исчезает (рис. 4, кривая 5).

Приведенные данные позволяют заключить, что характер влияния ПАВ на pH-термочувствительные свойства полимера неоднозначен и определяется механизмом связывания ПАВ. "Адсорбция" ионов ПАВ нейтральными макромолекула-

ми вследствие гидрофобного взаимодействия и появление на полимерных цепях электрически заряженных полярных групп повышает термостабильность растворов. Если же имеет место электростатическое связывание ионов ПАВ противоположно заряженными собственными ионогенными группами полимера, то обусловленная этим гидрофобизация макромолекул снижает термоустойчивость раствора. При этом становятся возможным появление pH-термочувствительных свойств у полимера, который в отсутствие ПАВ не обладает чувствительностью к pH, как показано на примере ПВК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mi K.Y., Yong K.S., Chong S.C., Young M.L.* // *Polymer*. 1997. V. 38. № 11. P. 2759.
2. *Mi K.Y., Yong K.S., Young M.L., Chong S.C.* // *Polymer*. 1998. V. 39. № 16. P. 3703.
3. *Peng S., Wu C.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 3. P. 568.
4. *Okhapkin I.M., Nasimova I.R., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R.* // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 21. P. 8130.
5. *Охапкин И.М., Дубовик А.С., Махаева Е.Е., Хокхлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1124.
6. *Шаталов Г.В., Вережников В.Н., Плаксицкая Т.В., Кузнецов В.А., Пояркова Т.Н., Яншина А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. Р. 892.
7. *Вережников В.Н., Минькова Т.В., Пояркова Т.Н.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 5. С. 835.
8. *Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды.* М.: Наука, 1998.
9. *Ефимова Д.Е., Шibalович В.Г., Николаев А.Ф., Трибо Е.Н.* // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 8. С. 1355.
10. *Makhaeva E.E., Tenhu H., Khokhlov A.P.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31 № 18. P. 6112.
11. *Чурилина Е.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Московская академия тонкой химической технологии, 2004.
12. *Фельдштейн М.М., Зезин А.Б.* // Молекуляр. биология. 1974. Т. 8. № 1. С. 142.
13. *Кириш Ю.Э., Семина Н.В., Януль Н.А., Шаталов Г.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 68. № 9. С. 1584.

pH-Thermosensitive Behavior of N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate(Co)Polymers with N-Vinylcaprolactam**V. N. Verezhnikov, T. V. Plaksitskaya, and T. N. Poyarkova***Voronezh State University,
Universitetskaya pl. 1, Voronezh, 394006 Russia*

Abstract—The effect of acidity of a medium on the phase separation temperature and the intensity of light scattering for dispersions produced by heating of aqueous solutions of N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, N-vinylcaprolactam, and their copolymers has been studied. It has been demonstrated that the phase separation temperature and the turbidity of polyvinylcaprolactam (and vinylcaprolactam-enriched copolymers) solutions are pH-independent. Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) (and N,N-dimethylaminoethyl methacrylate-enriched copolymers) exhibits temperature sensitivity only in the alkaline region, and the phase separation temperature and turbidity versus pH plots are described by curves with maxima. The addition of sodium dodecyl sulfate to polymer solutions in the general case causes an increase in the phase separation temperature. However, if positive charges occur on macromolecules (in initial solutions of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) or acidified solutions of polyvinylcaprolactam), the increase in the phase separation temperature is preceded by its decrease owing to the electrostatic interaction of surfactant anions with cationic centers. As acid is introduced into the H₂O–sodium dodecyl sulfate–polyvinylcaprolactam ternary system, the phase separation temperature of the polyvinylcaprolactam-dodecyl sulfate complex is decreased.