

УДК 541(64+49):532(135+73)

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО РЕЖИМА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИ-Н-ЭТИЛ-4-ВИНИЛПИРИДИНИЙ БРОМИДОМ В ВОДНО-СОЛЕВОМ РАСТВОРЕНІ¹

© 2006 г. Е. А. Литманович*, Г. В. Сядук*, Е. А. Лысенко*,
А. Б. Зезин*, А. В. Кабанов**, **В. А. Кабанов**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

**Department of Pharmaceutical Sciences
University of Nebraska Medical Center

986025 Nebraska Medical Center, 68198–6025, Omaha, Nebraska, USA

Поступила в редакцию 13.12.2005 г.
Принята в печать 21.03.2006 г.

Методами динамического и статического светорассеяния, капиллярной и ротационной вискозиметрии исследовано влияние концентрации на поведение высокомолекулярного полиметакрилата натрия ($M_w = 3.9 \times 10^5$) в 0.1 М водном растворе NaCl. Показано, что концентрация, при которой образуется флюктуационная сетка зацеплений полиэлектролита (6.4%), существенно превышает его концентрацию кроссовера (0.25%). Это свидетельствует о наличии широкой концентрационной области полуразбавленного раствора полианиона без образования сетки зацеплений. Введение в полуразбавленный раствор полиметакрилата натрия небольших количеств мицелл катионного амфи菲尔ного диблок-сополимера полистирол-поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид сопровождается формированием сетки интерполиэлектролитного комплекса. Узлами такой сетки являются мицеллы диблок-сополимера, связанные солевыми связями с макромолекулами полианиона. Образование интерполиэлектролитной сетки приводит к дополнительному структурированию раствора полиметакрилата натрия и увеличению его вязкости. Рост вязкости наиболее сильно выражен в области концентраций, превышающих концентрацию образования сетки зацеплений свободного полианиона.

ВВЕДЕНИЕ

Концентрационный режим растворов полимеров является одним из важнейших параметров, определяющих их динамические свойства. В разбавленных растворах средняя концентрация мономерных звеньев в растворе с существенно меньше, чем концентрация звеньев в объеме полимерного клубка, поэтому макромолекулярные клубки не перекрываются и являются независимыми кинетическими единицами. Критическая концентрация, при которой весь объем раствора заполнен полимерными клубками, называется

концентрацией кроссовера c^* . Концентрация кроссовера обозначает границу перехода из режима разбавленных в режим полуразбавленных растворов. В полуразбавленных растворах полимерные клубки перекрываются, что приводит к формированию флюктуационной сетки зацеплений. Известно, что для растворов неионогенных макромолекул концентрация кроссовера и концентрация образования сетки зацеплений c_e практически совпадают [1].

В отличие от неионогенных полимеров, явление кроссовера и структура полуразбавленных водных растворов полиэлектролитов пока еще мало изучены. В полуразбавленных растворах электростатическое отталкивание одноименно заряженных цепей препятствует взаимопроникновению клубков и формированию сетки зацеплений. Поэтому для полиэлектролитов c_e может

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32161) и National Science Foundation, США (грант DMR0513699).

E-mail: elit@genebee.msu.su (Литманович Екатерина Аркадьевна).

превышать c^* более чем на порядок, вследствие этого образуется протяженная концентрационная область так называемых полуразбавленных растворов без зацеплений. Такая особенность концентрационного поведения полиэлектролитов была предсказана теоретически [2–4] и лишь совсем недавно получила экспериментальное подтверждение на примере водных растворов полидиметилдиаллиламмоний хлорида [5].

Введение в раствор противоположно заряженных комплексообразователей может оказывать существенное влияние на реологические свойства полиэлектролитов в области кроссовера. Впервые такие исследования были выполнены на примере комплексов полидиметилдиаллиламмоний хлорида с додецилсульфатом натрия [6]. Показано, что в растворах комплексов при переходе из области разбавленных в область полуразбавленных растворов существенно (на порядок и более) увеличивается вязкость и формируется принципиально новая структура полуразбавленного раствора.

В представленной работе исследовано влияние концентрации полиметакрилата натрия (ПМА-На) на поведение его макромолекул в водно-солевом растворе как в отсутствие, так и в присутствии полимерного комплексообразователя полистирол-поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида (ПЭПБ). В данном случае речь идет о влиянии полиэлектролитных мицелл на вязкостные и структурные характеристики раствора противоположно заряженного линейного полиэлектролита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полиметакриловую кислоту со средневесовой степенью полимеризации $\bar{P}_w = 3600$ (Государственное унитарное предприятие "НИИ полимеров им. В.А. Каргина", Дзержинск). Растворы ПМА-На готовили путем нейтрализации водного раствора поликислоты раствором NaOH (степень нейтрализации 80%). В качестве катионного мицеллообразующего ди-блок-сополимера использовали ПС-ПЭПБ², синтезированный по методике [7]. Значения \bar{P}_w блот-

ков составили 100 (ПС) и 200 (ПЭПБ) звеньев, коэффициент полидисперсности 1.12. Водные мицеллярные растворы ПС-ПЭПБ готовили путем прямого диспергирования сополимера в воде при 60°C и непрерывном перемешивании в течение 5 суток, водные растворы ПМА-На – растворением полиметакриловой кислоты в водном щелочном растворе при комнатной температуре. Молекулярно-массовые характеристики растворенных частиц в области разбавленных растворов определяли методами динамического и малоуглового статического светорассеяния. В 0.1 M NaCl блок-сополимер ПС-ПЭПБ образует катионные мицеллы с ПС-ядром и лиофилизирующей ПЭПБ-короной (средневесовое число агрегации макромолекул в мицеллах 270, средний гидродинамический радиус мицелл $R_H = 47$ нм); ПМА-На существует в виде отдельных макромолекулярных клубков ($R_H = 23$ нм). Комплексы на основе ПМА-На и ПС-ПЭПБ получали простым смешением водных растворов полиэлектролитов при непрерывном перемешивании.

Интенсивность рассеянного растворами ПМА-На света определяли методом статического и динамического светорассеяния при помощи фотометра рассеянного света ALV-5 (Германия) с Не-Не-лазером (мощность 25 мВт, $\lambda = 630$ нм) в качестве источника света. Данные статического светорассеяния обрабатывали по уравнению Дебая. Инкремент показателя преломления dn/dc раствора ПМА-На для расчета оптической постоянной K измеряли с помощью дифференциального рефрактометра "Chromatix KMX-16" (Германия) с Не-Не-лазером (мощность 2 мВт, $\lambda = 630$ нм) в качестве источника света. Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света исследовали с помощью 288-канального коррелометра "Photocor-SP". Все образцы для светорассеяния тщательно обеспыливали фильтрованием через мембранные фильтры "Millipore" со средним диаметром пор 0.45 мкм.

Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелоде с подвешенным мениском (время истечения воды 48 с) и в цилиндрическом ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 (Германия) с рабочим узлом типа цилиндр-цилиндр в режиме постоянных скоростей сдвига.

Эксперименты по вискозиметрии и светорассеянию выполняли при ионной силе раствора

² Исходный образец ПС-поли-4-винилпиридиния был синтезирован и любезно предоставлен нам проф. А. Eisenberg (McGill University, Montreal, Quebec, Canada).

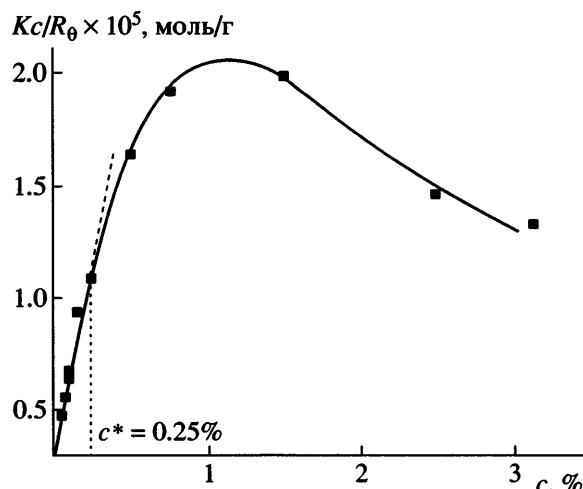


Рис. 1. Зависимость приведенной обратной интенсивности рассеянного света (угол рассеяния $\theta = 90^\circ$) раствора ПМА-На от концентрации полимера. Здесь и на рис. 2–7 $[NaCl] = 0.1$ моль/л, $T = 20^\circ C$.

0.1 М NaCl, достаточной для подавления эффектов полиэлектролитного набухания как в случае ПМА-На, так и в случае комплексов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кроссовера в растворах ПМА-На проводили методами статического и динамического светорассеяния. На рис. 1 представлена концентрационная зависимость приведенной обратной интенсивности рассеянного света, измеренная под углом рассеяния $\theta = 90^\circ$. Видно, что в области малых концентраций ($c \leq 0.25\%$) зависимость линейная, т.е. подчиняется уравнению Дебая: $\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c$, где R_θ – отношение Рэлея, K – оптическая постоянная, A_2 – второй вироальный коэффициент. При $c > 0.25\%$ наблюдается отклонение от линейной зависимости, а концентрационная зависимость величины Kc/R_θ проходит через максимум. Подобные отклонения от линейности обнаружены для различных полиэлектролитов [5, 8] и интерпретируются как проявление корреляции движения полимерных клубков. Причиной появления корреляции может быть переход из режима разбавленных растворов в режим полуразбавленных. Таким образом, концентрация $c = 0.25\%$, при которой концентрационная зависимость приведенной обратной интенсивности рассеяния перестает описываться уравнением Дебая,

может быть интерпретирована как концентрации кроссовера c^* .

Появление корреляции диффузии полианионов ПМА-На с ростом концентрации подтверждается данными динамического светорассеяния. В этом методе измеряется автокорреляционная функция флуктуации интенсивности рассеянного света (АКФ), из которой можно рассчитать коэффициенты трансляционной диффузии рассеивающих центров.

На рис. 2 представлены АКФ ($g_2(\tau)/g_2(\tau_0)$), измеренные под углом рассеяния 90° в растворах ПМА-На различных концентраций. В разбавленных растворах (при $c \leq 0.25\%$) АКФ монотонно убывают, при этом время корреляции соответствует трансляционной диффузии изолированных полимерных клубков. При $c > 0.25\%$ на АКФ появляются два участка с существенно различающимися временами корреляции, так называемые быстрая и медленная диффузионные моды (показаны стрелками на рис. 2 для $c = 0.75\%$). Возникновение двух диффузионных мод при увеличении концентрации раствора полимера неоднократно наблюдали различные исследователи [5, 9, 10]. Несмотря на разногласия интерпретации физического смысла обеих мод, обычно считают, что их появление свидетельствует о наличии процессов кооперативной диффузии в растворе при переходе в режим полуразбавленных растворов.

Проведенное исследование угловой зависимости интенсивности рассеянного света показало, что появление медленной моды диффузии не сопровождается возникновением асимметрии рассеяния. Это доказывает, что медленная мода диффузии соответствует не ассоциатам или кластерам макромолекул, а дальнодействующим корреляциям движения рассеивающих центров, которые отсутствуют в разбавленных растворах, но существуют в полуразбавленных и концентрированных растворах. Следовательно, концентрация $c = 0.25\%$ является концентрацией кроссовера, определенной из данных динамического светорассеяния.

Поскольку переход из режима разбавленных растворов в режим полуразбавленных происходит при условии равенства концентрации звеньев в клубке и средней концентрации полимера в растворе, концентрация кроссовера должна быть порядка обратной характеристической вязкости:

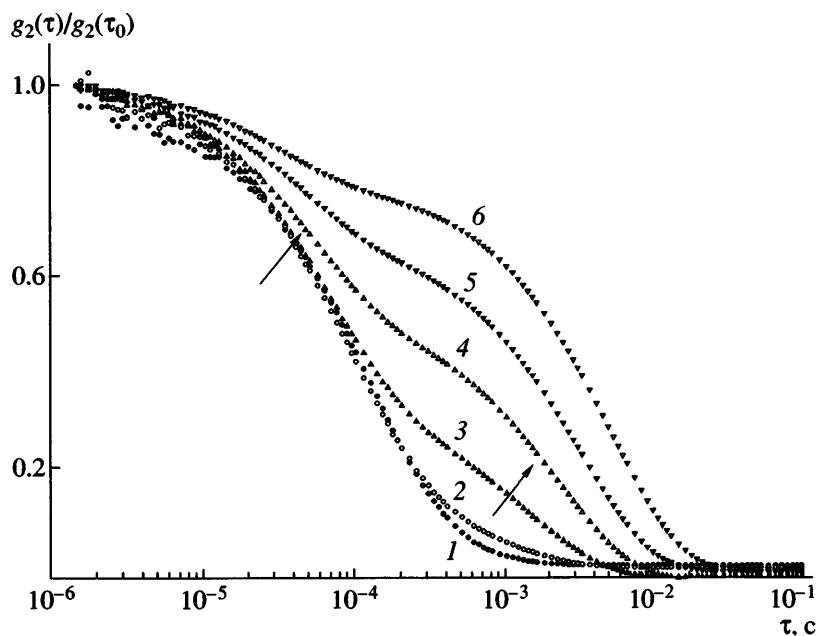


Рис. 2. Автокорреляционные функции флюктуации интенсивности рассеянного света (угол рассеяния $\theta = 90^\circ$) для растворов ПМА-Na с $c = 0.1$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4), 1 (5) и 1.5% (6). Пояснения в тексте.

$c^* \sim \frac{1}{[\eta]}$ [2]. Для оценки c^* была измерена концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов ПМА-Na. Экстраполяция полученной прямолинейной зависимости на нулевую концентрацию дала значение $[\eta] = 3.53$ дL/g. Рассчитанная из этой величины концентрация кроссовера $c^* \approx 0.28\%$. Существенно, что определенные статическим и динамическим методами значения концентрации изменения характера светорассеяния практически совпадают между собой и хорошо коррелируют с обратной характеристической вязкостью, что позволяет однозначно интерпретировать концентрацию $c^* = 0.25\%-0.28\%$ как концентрацию кроссовера ПМА-Na в 0.1 M NaCl.

В то время как метод светорассеяния позволяет исследовать особенности теплового движения в растворах полимеров, информацию о механизме течения раствора можно получить из данных вискозиметрии. Зависимость удельной вязкости η_{ud} от концентрации раствора описывается степенной функцией [11]

$$\eta_{ud} = kc^m,$$

где величина параметра k определяется гидродинамическими взаимодействиями, а показатель

степени m – механизмом массопереноса при вязком течении.

На рис. 3 приведена зависимость логарифма удельной вязкости ПМА-Na от логарифма концентрации. Видно, что начальный участок зависимости линеен ($m = 1.4$), а начиная с некоторой концентрации $c_e = 6.4\%$ темп роста удельной вяз-

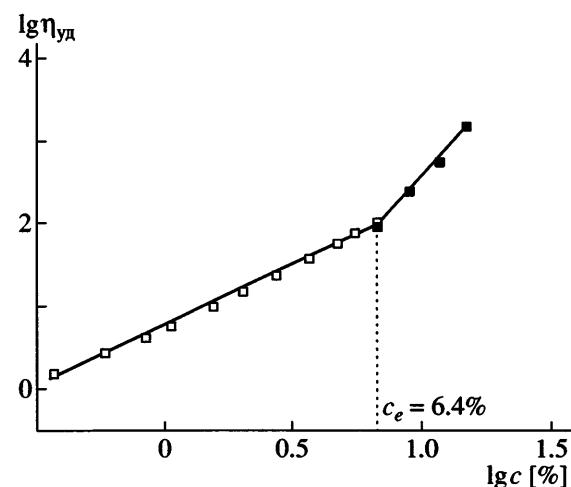


Рис. 3. Концентрационная зависимость удельной вязкости растворов ПМА-Na в логарифмических координатах. Светлые точки – данные, полученные методом капиллярной вискозиметрии, темные – данные ротационной вискозиметрии.

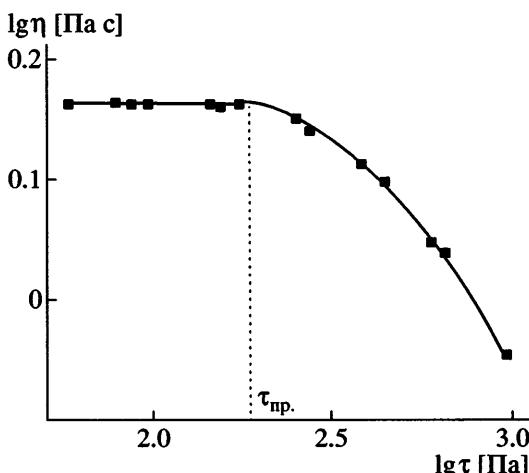


Рис. 4. Кривая течения раствора ПМА-На в логарифмических координатах. $c = 15\%$.

кости увеличивается ($m = 3.4$), что приводит к появлению излома на графике зависимости $\lg(\eta_{уд})$ от $\lg c$. Изменение механизма массопереноса при вязком течении с увеличением концентрации макромолекул, как правило, соотносят с возникновением пространственной структуры типа сетки [11]. Для растворов неассоциирующих полимеров, таких как ПМА-На, узлами сетки являются топологические зацепления перекрывающихся сегментов макромолекул. Другими словами, c_e представляет собой концентрацию формирования флюктуационной сетки зацеплений в области полуразбавленных растворов полиметакрилата натрия, c_e (ПМА-На).

В режиме разбавленных растворов механизм массопереноса является трансляционным. Пере-крывание клубков в режиме полуразбавленных растворов сопровождается формированием сетки зацеплений и изменением механизма массопереноса с трансляционного на рептационный. Массо-перенос при этом реализуется за счет диффузионного “проползания” макромолекулы вдоль трубы, образуемой системой квазишвивок соседних цепей [1]. При изменении механизма вязкого течения увеличивается параметр m , что соответствует излому зависимости удельной вязкости от концентрации в логарифмических координатах.

Структурирование полуразбавленного раствора ПМА-На вследствие образования сетки зацеплений должно приводить к появлению аномалии вязкости. Этот эффект действительно наблюдал-

ся при концентрациях полианиона выше c_e . На рис. 4 в качестве примера представлена кривая течения раствора ПМА-На концентрации 15%.

В области малых напряжений сдвига ($\tau < \tau_{пр.}$) вязкость раствора не зависит от напряжения сдвига (область наибольшей ньютоновской вязкости) и характеризует течение раствора с неразрушенной структурой. При $\tau > \tau_{пр.}$ вязкость резко падает с ростом напряжения сдвига, что отвечает разрушению сетки зацеплений под воздействием сдвигового поля.

Проведенные исследования зависимости вязкости от напряжения сдвига показали, что аномалии вязкости не наблюдается в полуразбавленных растворах полиэлектролита при $c^* \leq c < c_e$. Такой результат указывает на отсутствие структурирования раствора ПМА-На в этой концентрационной области.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о существенном различии между $c^* = 0.25\%$ и $c_e = 6.4\%$, т.е. о наличии двух концентрационных областей в режиме полуразбавленных растворов ПМА-На: полуразбавленных растворов без образования флюктуационной сетки зацеплений ($c^* \leq c < c_e$) и полуразбавленных растворов с образованием такой сетки ($c \geq c_e$). Другими словами, кроссовер в растворах ПМА-На сопровождается изменением механизма теплового движения полимерных цепей, но никак не сказывается на механизме вязкого течения. Полученный результат является одним из первых экспериментальных подтверждений предсказанного теоретически [2–4] особого концентрационного поведения полиэлектролитов в области кроссовера по сравнению с неионогенными полимерами.

Структура полуразбавленных растворов полиэлектролитов без зацеплений пока еще детально не исследована. Однако современные теории позволяют сделать некоторые предположения. Так, анализируя характер электростатического взаимодействия полианионов, Ray и Manning [12] пришли к выводу о том, что существует наиболее энергетически выгодное расстояние между двумя параллельно ориентированными одноименно заряженными стержнями. С другой стороны, анализ конформации полиэлектролитов методом скейлинговых оценок [3] показывает, что на масштабе корреляционных блоков участки цепей являются полностью вытянутыми. Тогда в области

кроссовера следует ожидать возникновения параллельной ориентации корреляционных блобов соседних полионов, причем с ростом концентрации полиэлектролита в интервале $c^* < c < c_e$ доля ориентированных участков цепей должна увеличиваться. При $c \sim c_e$ концентрация противоионов полиэлектролита становится достаточной для экранирования электростатических взаимодействий между полионами, что приводит к перестройке структуры полуразбавленного раствора, взаимопроникновению полимерных клубков и образованию ими сетки топологических зацеплений.

В работе [13] было установлено, что введение в разбавленный раствор ПМА-На небольшого количества мицелл ПС-ПЭПБ сопровождается кооперативным связыванием противоположно заряженных звеньев полимеров и образованием интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) на основе ПМА-На и ПС-ПЭПБ. Растворимость образующихся комплексов определяется соотношением компонентов в системе $Z = [\text{ПЭПБ}]/[\text{ПМА-На}]$. В избытке ПМА-На комплексы растворимы, если общее содержание звеньев ПМА-На в 2 раза и более превышает количество звеньев ПЭПБ, $Z \leq 0.5$.

В настоящей работе исследовано влияние ПС-ПЭПБ на вязкостные свойства раствора ПМА-На в широком диапазоне концентраций последнего. Зависимости приведенной вязкости от концентрации для ПМА-На в области разбавленных растворов в присутствии небольшого количества ПС-ПЭПБ ($0 < Z \leq 0.12$) оказались линейными, что позволило путем экстраполяции приведенной вязкости на нулевую концентрацию определить значения характеристической вязкости растворов. Рассчитанные как $c^* \sim 1/[\eta]$ значения концентрации кроссовера представлены на рис. 5 в виде зависимости c^* от Z . Видно, что значения концентрации кроссовера монотонно возрастают при повышении содержания мицелл блок-сополимера в смеси. При $Z = 0.12$ концентрация кроссовера составляет 0.46%, что в 1.6 раза превышает концентрацию кроссовера свободного ПМА-На. Увеличение c^* обусловлено уменьшением объема, занимаемого ПМА-На в растворе, из-за значительной компактизации включаемых в ИПЭК полиметакрилат-анионов [13]. Вследствие этого перекрывание клубков ПМА-На происходит при

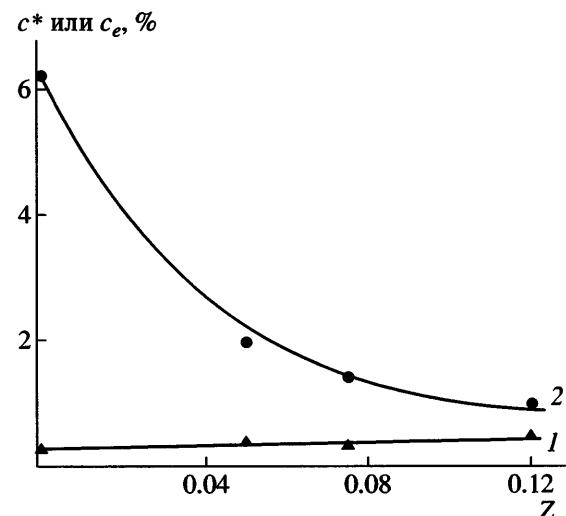


Рис. 5. Зависимость c^* (1) и c_e (2) от относительного содержания ПС-ПЭПБ (Z) в растворе ПМА-На. $Z = [\text{ПЭПБ}]/[\text{ПМА-На}]$.

большей массовой концентрации полианиона, что и вызывает рост c^* .

Зависимости $\lg(\eta_{уд})$ от $\lg c$ для ПМА-На в присутствии ПС-ПЭПБ имели вид, аналогичный представленному на рис. 3 для свободного ПМА-На. Полученные зависимости в интервале $Z = 0.05-0.12$ хорошо аппроксимировались двумя прямыми с тангенсами угла наклона $m = 1.2-1.3$ в области разбавленных растворов и $m = 2.0-2.1$ в области полуразбавленных растворов. По характерному излуку на зависимостях $\lg(\eta_{уд})$ от $\lg c$ были определены концентрации, при которых изменяется механизм вязкого течения растворов ПМА-На в присутствии мицелл ПС-ПЭПБ. Полученные данные представлены на рис. 5 в виде зависимости c_e от Z . Видно, что при введении уже небольшого количества мицелл ПС-ПЭПБ ($Z = 0.05$) существенно понижается c_e (с 6.4 до 2.0%) по сравнению с таковой для свободного ПМА-На. Полученный результат нельзя объяснитьнейтрализацией заряда полианиона, так как даже для неизаряженной полиметакриловой кислоты $c_e \approx 4\%$. Увеличение содержания ПС-ПЭПБ в смеси сопровождается дальнейшим понижением c_e и значительным сужением концентрационного интервала неструктурированного полуразбавленного раствора ПМА-На (область между кривыми 1 и 2 на рис. 5).

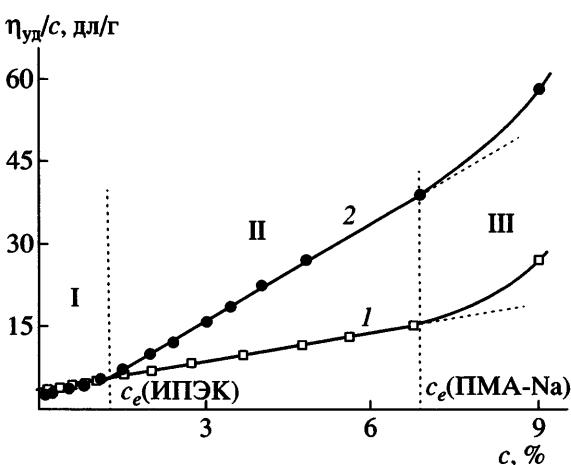


Рис. 6. Зависимость η_{ud}/c от концентрации ПМА-Na для ПМА-Na (1) и системы ПМА-Na-(ПС-ПЭПБ) при $Z = 0.12$ (2). Пояснения в тексте.

Как было отмечено выше, для свободного ПМА-Na c_e представляет собой концентрацию образования флюктуационной сетки, узлами которой являются топологические зацепления сегментов полианиона. Поскольку при введении комплексообразователя c_e уменьшается в 3–6 раз по сравнению со свободным ПМА-Na, природа флюктуационной сетки в этом случае должна быть иной. По-видимому, узлами в данном случае выступают не топологические зацепления сегментов полианиона, а мицеллы ПС-ПЭПБ, электростатически связанные с цепями ПМА-Na.

Характерно, что в интервале $Z = 0.05–0.12$ абсолютная концентрация ПС-ПЭПБ в точке c_e слабо возрастает в диапазоне 0.24–0.30%. Другими словами, образование сетки в растворах ПМА-Na-(ПС-ПЭПБ) наблюдается при приблизительно одной и той же концентрации ПС-ПЭПБ в растворе. Оценочные расчеты показали, что при концентрации блок-сополимера, равной 0.3%, среднее минимальное расстояние между мицеллами ПС-ПЭПБ (около 80 нм) сопоставимо со средними гидродинамическими размерами клубка ПМА-Na (~50 нм), и существенно меньше контурной длины цепи ПМА-Na (~900 нм).

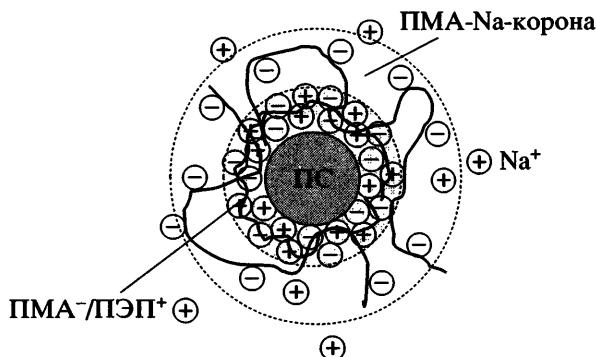
Приведенная оценка означает, что при $c \geq c_e$ часть цепей ПМА-Na может образовывать солевые связи с двумя соседними мицеллами без существенного обеднения конформационного набора полианиона. Вследствие этого в растворе может возникнуть сетка зацеплений из электростатиче-

ски связанных макромолекул ПМА-Na и мицелл ПС-ПЭПБ, т.е. комплексная интерполиэлектролитная сетка. При этом c_e представляет собой концентрацию образования интерполиэлектролитной сетки, далее обозначенной как c_e (ИПЭК).

На рис. 6 представлены зависимости приведенной вязкости (η_{ud}/c) от концентрации раствора ПМА-Na для свободного полианиона и смеси ПМА-Na – (ПС-ПЭПБ) с $Z = 0.12$. Видно, что в области разбавленных растворов (область I, $c < c_e$ (ИПЭК)) зависимости η_{ud}/c для свободного ПМА-Na и системы ПМА-Na – (ПС-ПЭПБ) линейны, а отличия в величинах приведенной вязкости не значительны. В области образования интерполиэлектролитной сетки для ПМА-Na – (ПС-ПЭПБ) (область II, $c_e(\text{ИПЭК}) \leq c < c_e(\text{ПМА-Na})$) зависимости η_{ud}/c от c остаются линейными, однако для ПМА-Na – (ПС-ПЭПБ) темп роста вязкости существенно выше по сравнению со свободным ПМА-Na. При концентрациях полианиона выше концентрации образования сетки зацеплений для свободного ПМА-Na (область III, $c \geq c_e(\text{ПМА-Na})$) наблюдается резкое возрастание η_{ud}/c как для ПМА-Na – (ПС-ПЭПБ), так и для исходного ПМА-Na.

Полученная зависимость η_{ud}/c от c для ПМА-Na – (ПС-ПЭПБ) может быть интерпретирована следующим образом.

В работе [13] показано, что в области разбавленных растворов ($c < c^*$) при значительном избытке ПМА-Na ($Z < 0.5$) наблюдается диспропорционирование, т.е. частицы ИПЭК состава $\Phi = [\text{ПЭПБ}]:[\text{ПМА-Na}] = 0.5$ существуют в растворе со свободными цепями ПМА-Na. При этом образование небольшого количества ИПЭК существенно не влияет на реологические свойства раствора ПМА-Na, что связано с отсутствием взаимодействий между одноименно заряженными клубками ПМА-Na и частицами ИПЭК. Частицы ИПЭК включают одну мицеллу ПС-ПЭПБ и несколько макромолекул ПМА-Na. Такие частицы представляют собой полислойные мицеллы, состоящие из ПС-ядра, промежуточного слоя из взаимно нейтрализованных полиэлектролитных звеньев (ПМА⁻/ПЭП⁺) и внешнего лиофилизирующего слоя (короны) из избыточных звеньев ПМА-Na [13].



Зная размеры ($R_H = 60$ нм), ММ и состав комплексных частиц ($\phi = 0.5$), используя плотность ПС-ядра ($\rho_{\text{ПС}} = 1.04$ г/см³) и определенную в работе [14] величину плотности интерполиэлектролитного слоя ПМА-/ПЭП⁺ ($\rho_{\text{ИПЭК}} = 1.15$ г/см³), можно оценить среднюю концентрацию звеньев ПМА-На во внешнем лиофилизирующем слое частиц ИПЭК. Полученное значение концентрации оказалось близким к 1%, что в 4 раза выше значения c^* для ПМА-На и практически совпадает с $c_e(\text{ИПЭК}) = 1\text{--}2\%$. Избыточная концентрация звеньев ПМА-На в короне ИПЭК по сравнению с таковой в клубках ПМА-На препятствует проникновению сегментов свободного ПМА-На в корону ИПЭК и образованию зацеплений в области полуразбавленных растворов ПМА-На в интервале концентраций между c^* и $c_e(\text{ИПЭК})$.

В области $c_e(\text{ИПЭК}) \leq c < c_e(\text{ПМА-На})$ среднее расстояние между мицеллами ПС-ПЭПБ становится достаточным для образования интерполиэлектролитной сетки, а средняя концентрация звеньев в клубках свободного ПМА-На превышает концентрацию ПМА-На-звеньев к короне ИПЭК. В результате сегменты свободного ПМА-На проникают в корону ИПЭК и вследствие протекания реакций ионного обмена [15] встраиваются в интерполиэлектролитный слой ПМА⁺/ПЭП⁻, что приводит к возникновению зацеплений и образованию интерполиэлектролитной сетки. Вязкость раствора ПМА-На-(ПС-ПЭПБ) повышается по сравнению с исходным ПМА-На. При $c \geq c_e(\text{ПМА-На})$ образуются зацепления между сегментами ПМА-На, это способствует образованию двухуровневой сеточной структуры, узлами которой служат как мицеллы ПС-ПЭПБ, так и топологические зацепления не включенных в ИПЭК сегментов макромолекул ПМА-На. Образование двухуровневой структуры приводит к увеличению общего количества за-

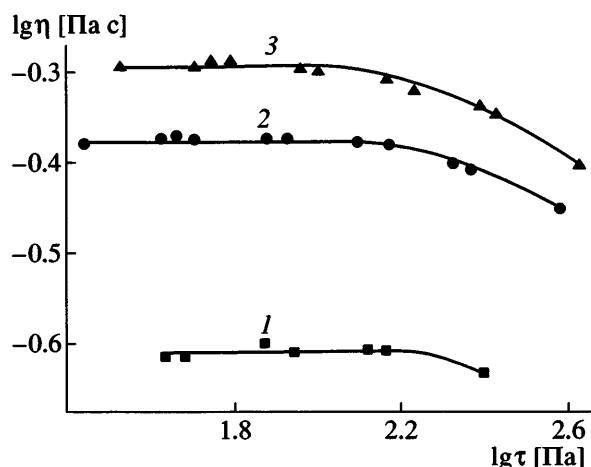


Рис. 7. Начальные участки кривых течения растворов ПМА-На (1) и ПМА-На в присутствии ПС-ПЭПБ при $Z = 0.05$ (2) и 0.075 (3). $c(\text{ПМА-На}) = 9\%$.

цеплений, что обусловливает резкий рост вязкости в указанной концентрационной области.

Из изложенного выше можно заметить, что особенно эффективно влияние комплексообразователя на структурообразование в полуразбавленных растворах ПМА-На должно проявляться в области концентраций выше c_e для свободного ПМА-На. Действительно, как видно из представленных на рис. 7 начальных участков кривых течения свободного ПМА-На и смесей ПМА-На – (ПС-ПЭПБ), при введении даже небольшого количества комплексообразователя ($Z \leq 0.075$) заметно возрастает наибольшая ньютонаевская вязкость раствора. Полученный результат свидетельствует о существенном усилении структурообразования в растворах ПМА-На вследствие формирования дополнительных узлов сетки, стабилизованных кооперативными электростатическими взаимодействиями полианиона с противоположно заряженными мицеллами блок-сополимера.

Таким образом, проведенные исследования показали, что характерной особенностью концентрационного поведения ПМА-На в 0.1 М водном растворе NaCl является наличие протяженной концентрационной области неструктурированных полуразбавленных растворов без образования сетки зацеплений. Вязкость раствора полианиона в этой области остается относительно невысокой. Введение противоположно заряженных полиэлектролитных мицелл в полураз-

бавленный раствор ПМА-На приводит к структурированию раствора вследствие образования сетки интерполиэлектролитного комплекса ПМА-На-(ПС-ПЭПБ), уменьшает величину концентрационного интервала между c^* и c_e и повышает вязкость полуразбавленных растворов поланиона. Полученный результат означает, что полиэлектролитные мицеллы могут быть эффективными загустителями и структурообразователями полуразбавленных растворов противоположно заряженных линейных полиэлектролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
2. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
3. Dobrynin A.V., Rubinstein M., Colby R.H. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 1859.
4. Muthukumar M. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 7. P. 2619.
5. Литманович Е.А., Орленева А.П., Королев Б.А., Касаин В.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 1035.
6. Kabanov V.A., Zezin A.B., Kasaikin V.A., Zakharyova Ju.A., Litmanovich E.A., Ivleva E.M. // Polym. Int. 2003. V. 52. № 10. P. 1566.
7. Lysenko E.A., Bronich T.K., Slonkina E.V., Eisenberg A., Kabanov V.A., Kabanov A.V. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 16. P. 6351.
8. Филякин А.М., Литманович Е.А., Петров О.Б., Касаин В.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1517.
9. Forster S., Schmidt M., Antonietti M. // Polymer. 1990. V. 3. № 5. P. 781.
10. Sedlak M., Amis E. J. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 1. P. 817.
11. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М: Химия, 1977.
12. Ray J., Manning G.S. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5739.
13. Lysenko E.A., Chelushkin P.S., Bronich T.K., Eisenberg A., Kabanov V.A., Kabanov A.V. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 33. P. 12352.
14. Pergushov D.V., Remizova E.V., Gradzielski M., Lindner P., Feldthusen J., Zezin A.B., Muller A.H.E., Kabanov V.A. // Polymer. 2004. V. 45. № 2. P. 367.
15. Кабанов В.А. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 5.

Effect of Concentration Regime on Rheological Properties of Sodium Polymethacrylate and Its Complexes with Polystyrene-Poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium Bromide) Block Copolymer in Aqueous Salt Solution

E. A. Litmanovich^a, G. V. Syaduk^a, E. A. Lysenko^a, A. B. Zezin^a,
A. V. Kabanov^b, and V. A. Kabanov

^aFaculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

^bDepartment of Pharmaceutical Sciences, University of Nebraska Medical Center,
986025 Nebraska Medical Center, 68198–6025, Omaha, Nebraska, USA

email: elit@genebee.msu.su

Abstract—The effect of concentration on the behavior of high-molecular-mass sodium polymethacrylate ($M_w = 3.9 \times 10^5$) in a 0.1 M NaCl aqueous solution was studied by the methods of dynamic and static light scattering, capillary and rotational viscometry. It was shown that the concentration corresponding to the formation of fluctuation network of polyelectrolyte entanglements (6.4%) is substantially higher than the crossover concentration (0.25%). This fact indicates the existence of a wide concentration interval for a semidilute unentangled polyanion solution. The introduction of minor amounts of micelles of cationic amphiphilic polystyrene-poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide) diblock copolymer is accompanied by the development of network of an interpolyelectrolyte complex. The junctions of this network are diblock copolymer micelles that are linked to polyanion macromolecules via salt bonds. The formation of interpolyelectrolyte network leads to the additional structuring of the sodium polymethacrylate solution and an increase in its viscosity. The growth in viscosity is most pronounced in the concentration region above the concentration corresponding to the formation of entanglement network of the free polyanion.