Высокомолекулярные соединения
Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 7, с. 1157–1169

СИНТЕЗ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+24+13)

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АССОЦИАТИВНЫЕ СВОЙСТВА СЛАБОЗАРЯЖЕННЫХ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ[1]

© 2007 г. И. В. Благодатских*, О. В. Васильева*, Т. А. Пряхина*, Н. А. Чурочкина*, А. И. Барабанова*, В. Г. Васильев*, Л. З. Роговина*, А. В. Смирнов, О. Е. Филиппова***, А. Р. Хохлов*****

**Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук*
119991 Москва, ул. Вавилова, 28
***Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук*
119333 Москва, ул. Вавилова, 38
****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет*
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 22.11.2006 г.
Принята в печать 15.02.2007 г.

Исследовано изменение композиционной неоднородности и ММР в ходе синтеза слабозаряженных гидрофобно модифицированных полиакриламидов методом мицеллярной полимеризации. Изучена взаимосвязь молекулярных характеристик с ассоциативными и реологическими свойствами водных растворов и гелей данных сополимеров. С ростом конверсии происходит расширение ММР вследствие накопления низкомолекулярной фракции, обедненной гидрофобным мономером. Изменение ММР существенно влияет на вязкоупругие свойства полимеров. Свойства сополимеров зависят также от pH реакционной массы: в щелочной среде формируются сополимеры с более выраженной способностью к гидрофобной агрегации, чем в кислой среде. Водные растворы и гели этих полимеров характеризуются более высокими значениями вязкостей и динамических модулей. Значения реологических характеристик гидрофобно модифицированных полиакриламидов повышаются как с ростом ММ, так и с увеличением длины гидрофобных последовательностей при постоянной ММ.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрофобно модифицированные полимеры и сополимеры – это водорастворимые полимеры, содержащие небольшую долю (от нескольких десятых мольного процента до нескольких процентов) гидрофобных звеньев в цепи. Интерес к гидрофобно модифицированным полимерам связан с их способностью к гидрофобной самоассоциации в водных растворах (возникновению мицелл или доменов, образованных гидрофобными звеньями) [1–3]. Следствием этого являются уникальные реологические свойства их растворов: резкий рост вязкости, начиная с весьма низкой концентрации полимера, и способность образовывать физические гели, характеризующиеся высокими значениями модуля упругости и обладающие тиксотропными свойствами [4–6]. Гидрофобно модифициро-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32683а и 06-03-32127а).

E-mail: blago@ineos.ac.ru (Благодатских Инэса Васильевна).

ванные полиакриламиды (**ПАА**) всесторонне исследуются в связи с широким их применением при решении проблемы повышения нефтеотдачи месторождений.

Один из наиболее перспективных методов синтеза гидрофобно модифицированных ПАА – метод мицеллярной полимеризации, впервые описанный в патентах [7–10]. Мицеллярная сополимеризация протекает в микрогетерогенной среде, где сомономеры находятся в разных фазах: гидрофильные мономеры в непрерывной водной фазе, гидрофобные – в мицеллярной фазе (обычно в мицеллах додецилсульфата натрия (**ДСН**)). Прямое доказательство блочной структуры гидрофобно модифицированных ПАА было дано фотофизическим методом с использованием гидрофобного мономера, содержащего флуоресцирующие группы [11–14]. Чем меньше отношение [ПАВ] : [гидрофобный мономер], тем больше молекул последнего солюбилизируется в каждой мицелле ПАВ и тем больше средняя длина гидрофобного блока в цепи образующегося сополимера. В данной работе для оценки блочности использовано отношение [ПАВ] : [гидрофобный мономер].

В работах [2, 4] показано, что резкий рост вязкости в растворах гидрофобно модифицированных ПАА, связанный с агрегацией гидрофобных групп, начинается при весьма низкой концентрации, соответствующей переходу от преимущественно внутримолекулярной к преимущественно межмолекулярной агрегации гидрофобных групп, образующих домены. Основными факторами, определяющими ассоциативные и реологические свойства гидрофобно модифицированных ПАА, являются природа гидрофобного мономера, его мольная доля в гидрофобно модифицированном полимере и блочность гидрофобно модифицированного полимера.

Характерным свойством гидрофобно модифицированных ПАА, состоящих из двух компонентов (акриламида и гидрофобного мономера), является их ограниченная растворимость в воде (имеются в виду не только молекулярно дисперсные растворы) при достаточно низком содержании гидрофобных звеньев. С увеличением длины алкильного радикала растворимость гидрофобно модифицированных ПАА существенно снижается, так что водорастворимые бинарные гидрофобно модифицированные ПАА можно получить при содержании, например, N-додецилакриламида не выше 0.5 мол. % [15] и додецилметакрилата (**ДМА**) – 0.2–0.25 мол. %. Введение в цепь гидрофобно модифицированных ПАА сравнительно небольшого количества ионизирующихся звеньев позволяет значительно увеличить содержание гидрофобных групп в сополимере без потери растворимости. Образующиеся при этом тройные слабозаряженные гидрофобно модифицированные ПАА формируют обратимые тиксотропные гели с высокими модулями упругости при весьма низком содержании полимера в водных средах [5]. Как было показано ранее [16], акриловая кислота представляет собой наиболее эффективный ионогенный сомономер для получения ассоциирующих заряженных гидрофобно модифицированных ПАА. В частности, тройные сополимеры (терполимеры), содержащие в качестве гидрофобного мономера ДМА, образуют гели, модуль упругости которых на три порядка превышает соответствующие величины, характерные для растворов бинарных сополимеров.

В связи с изложенным выше настоящая работа посвящена исследованию взаимосвязи между молекулярными характеристиками и реологическими свойствами тройных слабозаряженных гидрофобно модифицированных ПАА. Модельной системой служили терполимеры, содержащие N-нонилакриламид (**НАА**) и акриловую кислоту (**АК**).

Вопрос о молекулярной неоднородности и ее изменении в ходе мицеллярной полимеризации, а также о влиянии различных видов молекулярной неоднородности на свойства гидрофобно модифицированных ПАА рассматривался ранее лишь по отношению к композиционной неоднородности сополимеров акриламида и замещенных акриламидов [4, 17, 18]. Изменение ММР гидрофобно модифицированных ПАА в ходе синтеза ранее не рассматривалось, по-видимому, вследствие их высокой склонности к ассоциации в водных растворах, а также весьма ограниченного круга растворителей для гидрофобно модифицированных ПАА и связанных с этим трудностями исследования ММР указанных объектов. Применение в качестве сорастворителя ацетонитрила, предложенное в работах [19, 20], позволило провести ис-

Таблица 1. Молекулярные характеристики сополимеров 1.5НАА-13АК в зависимости от времени синтеза

Образец, №	pH	Время синтеза, мин	Выход полимера, %	$M_w \times 10^{-6}$	M_w/M_n
1	9.5	10	7	1.23	1.9
2	9.5	20	45	1.25	3.6
3	9.5	30	60	1.21	3.7
4	9.5	60	73	1.11	3.8
5	9.5	180	81	1.05	4.0
6	9.5	300	87	1.00	4.2
7	3.5	10	20	1.79	3.1
8	3.5	20	45	1.66	4.0
9	3.5	30	54	1.62	4.4
10	3.5	60	64	1.57	4.6
11	3.5	300	87	1.22	5.8

Примечание. Суммарная концентрация мономеров в реакционной смеси $c_{мон}$ = 3 мас. %, [ДСН] = 2 мас. %, [ПСА] = 4.4×10^{-3} моль/л.

Таблица 2. Характеристика сополимеров 1.5НАА-13АК с различной средней длиной гидрофобного блока

Образец	$c_{мон}$, мас. %	[ДСН], мас. %	[ДСН] : [НАА]	Выход полимера, %	$M_w \times 10^{-6}$	$M_n \times 10^{-6}$
3а	3	2	30.4	84	1.2	0.26
3б	3	1	15.2	87	1.3	0.35
6а	6	4	30.4	84	2.3	0.64
6б	6	2	15.2	87	1.8	0.59

Примечание. Концентрация инициатора 4.4×10^{-3} мол. %, продолжительность синтеза 2 ч.

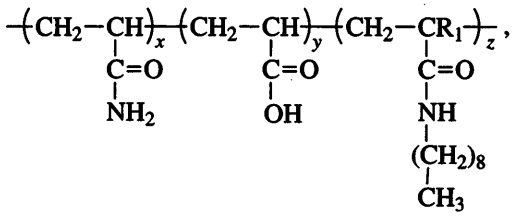
следование ММ и ММР рассматриваемых полимеров.

Цель настоящей работы – исследование изменения ММ и ММР тройных слабозаряженных гидрофобно модифицированных ПАА одновременно с изменением их состава и композиционной неоднородности в ходе мицеллярной сополимеризации и установлении взаимосвязи этих характеристик с ассоциативными и реологическими свойствами их водных растворов и гелей. Исследовали также влияние pH реакционного раствора, концентрации мономеров и ПАВ на молекулярные характеристики и реологические свойства растворов и гелей полученных полимеров. В качестве гидрофобного мономера использован НАА, а в качестве ионогенного компонента – АК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гидрофобно модифицированных ПАА

Структурная формула гидрофобно модифицированных ПАА приведена ниже.



где x, y, z – мол. % компонентов сополимера: акриламида, АК и НАА соответственно. Далее используется следующий порядок обозначения сополимеров: zНАА – yАК. Запись 1.5НАА-13АК

означает, что гидрофобно модифицированный ПАА содержит 1.5 мол. % НАА и 13 мол. % АК. Состав и основные характеристики исследуемых полимеров приведены в табл. 1 и 2.

Терполимеры получали методом радикальной полимеризации в водной мицеллярной среде по известной методике [19, 20]. В качестве ПАВ использовали ДСН, в качестве инициатора – персульфат аммония (**ПСА**). Полимеризацию проводили при 50°С. Время синтеза варьировали от 10 мин до 5 ч. Выход полимера определяли гравиметрически. Терполимеры синтезировали либо в кислой (pH 3.5), либо в щелочной (pH 9.5) среде. pH реакционной массы в случае щелочной среды доводили до 9.5 добавлением 0.5 N раствора NaOH. Полимеры, полученные в кислой среде, перед высаждением переводили в солевую форму добавлением NaOH (pH 9.5). Гомополимеризацию акриламида осуществляли в условиях, аналогичных мицеллярной сополимеризации, при концентрации мономера и ДСН 3 мас. % и концентрации ПСА 4.4×10^{-3} моль/л.

Состав гидрофобно модифицированных ПАА определяли методом ЯМР ^{1}H на приборе "Bruker DRX-500" с рабочей частотой 500.13 МГц. Растворителем служила смесь D_2O и CD_3CN. Количество гидрофобных групп в гидрофобно модифицированных ПАА устанавливали путем сравнения интенсивности сигнала группы $-CH_2-$, связанной с атомом азота (3.2 м.д.), и концевой группы $-CH_3$ в алкильном радикале (0.9 м.д.) с интенсивностью сигнала групп –CH– в основной цепи полимера (2.1–2.2 м.д.). Содержание карбоксильных групп измеряли методом потенциометрического титрования со стеклянным и каломельным электродами.

При высокой степени конверсии средний состав гидрофобно модифицированных ПАА близок к составу реакционной смеси. Обнаруженные изменения в составе гидрофобно модифицированных ПАА с уменьшением конверсии обсуждаются при рассмотрении результатов исследований.

Определение ММ и ММР

ММР гидрофобно модифицированных ПАА определяли методом ГПХ на приборе фирмы "Waters". Элюентом служила смесь 0.1 М $NaNO_3$–ацетонитрил состава 8 : 2 или 7 : 3. Использовали колонки Ultrahydrogel 1000 и 2000 ("Waters") при скорости потока 1 мл/мин и температуре 30°С. Калибровку осуществляли по образцам гидрофобно модифицированных ПАА с измеренной методом светорассеяния M_w ($0.46–3 \times 10^6$) и стандартным образцам ПЭО ("Polymer Standard Service") и сульфированного полистирола ("Polymer Laboratories"), $M_w = 4.6 \times 10^3–4 \times 10^5$, как описано ранее [19, 20]. Оценка погрешности измерения полидисперсности, обусловленной хроматографическим размыванием, проведенная по методу Хамилека и Рэя [21] с использованием ПЭО-стандартов, составляет 7–20%.

Эксперименты по рассеянию света выполняли на приборе "PhotoCor Complex" (фирма "PhotoCor", США), снабженном автоматическим гониометром, одноплатным мультивременным коррелятором реального времени PhotoCor-FC и гелий-неоновым лазером Uniphase 1135P мощностью 20 мВт (λ = 633 нм) в качестве источника света. ММ калибровочных образцов находили по методу Зимма в формамиде (dn/dc = 0.108 [17]) или в смесях вода–ацетонитрил–нитрат натрия, как описано ранее [19, 20].

Определение параметра полярности

Параметр полярности пирена I_1/I_3 в растворах гидрофобно модифицированных ПАА определяли методом флуоресцентной спектроскопии на приборе "Hitachi MPF-3" по методике [20], используя пирен в качестве флуоресцентного зонда. Пирен фирмы "Fluka" трижды перекристаллизовывали из абсолютного этанола. Длина волны возбуждения 338 нм.

Фракционирование

Фракционирование осуществляли методом дробного осаждения из 0.3%-ного водного раствора гидрофобно модифицированного ПАА концентрированным (10 мас. %) раствором

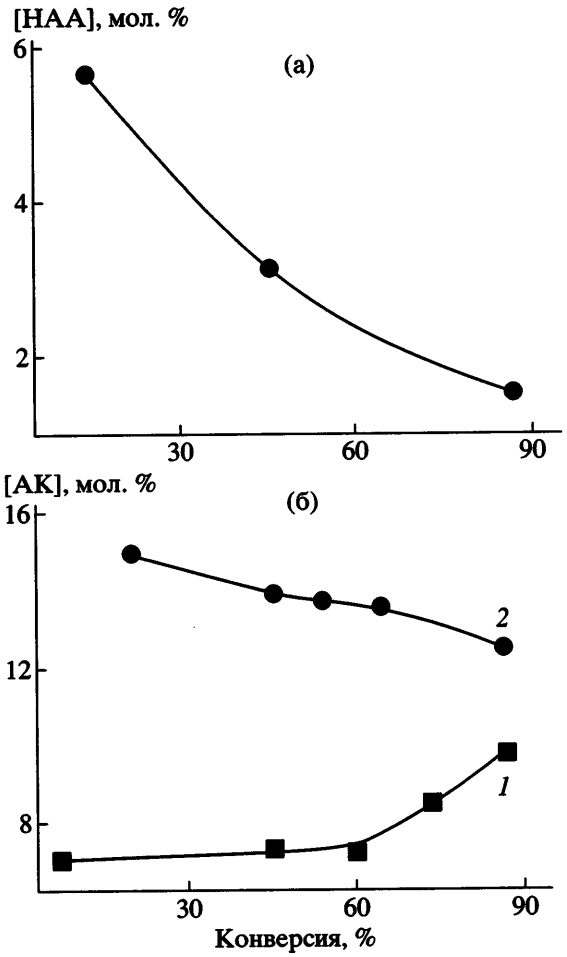


Рис. 1. Изменение содержания звеньев НАА (а) и АК (б) при синтезе терполимера 1.5НАА-13АК в зависимости от общей конверсии мономеров. б: pH 9.5 (*1*) и 3.5 (*2*).

$NaNO_3$ с последующим переосаждением полимера в ацетон и сушкой до постоянной массы в вакууме при 50°C. Высокомолекулярные фракции в разных образцах гидрофобно модифицированных ПАА составляли 75–82 мас. %. Молекулярные характеристики выделенных фракций измеряли методом ГПХ.

Реологические исследования

Вязкоупругие свойства растворов и гелей гидрофобно модифицированных ПАА определяли на ротационном приборе "Haake RS 150L". Измерения проводили на термостатируемом измерительном узле конус–плоскость при температуре 20 ± 0.5°C с использованием гидрозатвора. Угол

Рис. 2. Расчетная зависимость (кривая) конверсии акриламида от времени по уравнению (1) и экспериментальные данные для гомополимеризации (*а*), а также для мицеллярной сополимеризации при pH 9.5 (*б*) и 3.5 (*в*).

конуса 2°, радиус конуса 17.5 мм. Частотные зависимости модуля упругости G', модуля потерь G'' и комплексной динамической вязкости η^* определяли в диапазоне частот (7×10^{-3})–30 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, представленные на рис. 1, свидетельствуют об изменении состава терполимера 1.5НАА-13АК с конверсией. В ходе реакции меняется содержание как гидрофобных (рис. 1а), так и ионогенных звеньев (рис. 1б).

Из рис. 1а следует, что при тройной сополимеризации, как и при бинарной сополимеризации, наблюдается более быстрое расходование монозамещенного алкилакриламида по отношению к акриламиду. Изменение состава сополимеров акриламида с моно- и дизамещенными акриламидами в ходе мицеллярной полимеризации исследовано ранее в работах [4, 17, 18]. Было показано, что содержание монозамещенного акриламида уменьшается, достигая теоретического значения при высокой конверсии. Уменьшение содержания ДСН по отношению к гидрофобному мономеру, способствующее формированию более протяженных гидрофобных последовательностей, приводило к наиболее выраженным изменениям состава. При гомогенной полимеризации в смеси

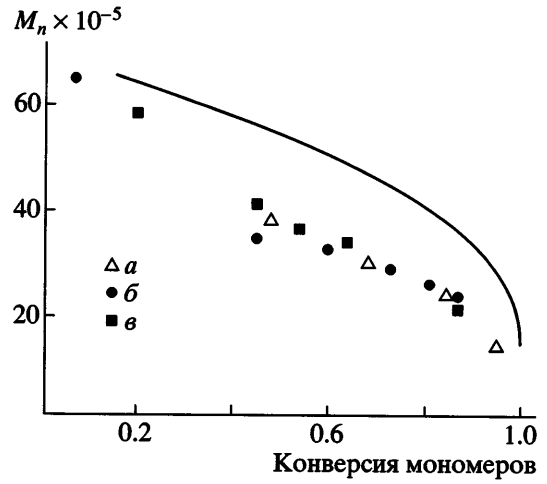


Рис. 3. Изменение M_n в ходе полимеризации акриламида (*а*) и тройной сополимеризации НАА и АК при pH 9.5 (*б*) и 3.5 (*в*). Кривая – прогноз для полимеризации акриламида по уравнению (3).

вода–формамид содержание монозамещенного акриламида не изменялось с конверсией.

Наблюдаемое при тройной сополимеризации обогащение сополимера звеньями гидрофобного сомономера можно объяснить так же, как и в случае бинарной сополимеризации, так называемым мицеллярным катализом, т.е. увеличением скорости конверсии гидрофобного мономера вследствие повышения его концентрации в мицеллах ПАВ.

Относительная скорость расходования АК зависит от кислотности реакционной среды (рис. 1б). Более быстрое расходование этого мономера по сравнению с акриламидом в кислой среде и более медленное в щелочной соответствует известной закономерности изменения констант сополимеризации [22]. Отсюда следует, что терполимеры, полученные в среде с разной кислотностью и выделенные при разных степенях конверсии, различаются по составу. Кроме того, чем более выражен дрейф состава, тем выше должна быть композиционная неоднородность сополимеров. Учитывая большое различие в скорости конверсии акриламида и НАА, можно предположить, что на поздних стадиях полимеризации (>50% конверсии) формируются в основном фракции, не содержащие гидрофобных звеньев.

На рис. 2 дана зависимость конверсии акриламида от времени в процессе терполимеризации при pH 9.5 и 3.5. Для сравнения представлены данные для гомополимеризации акриламида, проведенной в аналогичных условиях. Ранее в работе Shawki и Hamielec [23] было показано, что полимеризация акриламида в воде с использованием в качестве инициатора $K_2S_2O_8$ описывается до глубоких конверсий эмпирическим уравнением [24]

$$R_p = k_{1.25}[\mathrm{I}]^{0.5}[\mathrm{M}]^{1.25},$$

где $k_{1.25}$ ($л^{0.75}/моль^{0.75}$ мин) – эмпирическая константа, определенная как $k_{1.25} = 1.7 \times 10^{11}\exp(-16900/1.99T)$ (R_p – мгновенная скорость реакции, T – абсолютная температура). Интегрирование этого уравнения дает следующее выражение для зависимости конверсии от времени:

$$X = 1 - \left(\frac{k_{1.25}[\mathrm{I}_0]^{0.5}[\mathrm{M}_0]^{0.25}t}{4} + 1\right)^{-4} \qquad (1)$$

Здесь $[\mathrm{I}_0]$ и $[\mathrm{M}_0]$ – исходные концентрации инициатора и мономера.

В работе [17] для случая бинарной мицеллярной сополимеризации акриламида с N-(4-этилфенил)акриламидом было показано, что конверсия акриламида удовлетворительно описывается уравнением (1), т.е. присутствие в системе гидрофобного мономера в количестве нескольких мольных процентов существенно не изменяет скорость полимеризации основного мономера. В связи с этим наши экспериментальные данные по конверсии акриламида в гомополимеризации и терполимеризации были сопоставлены со значениями, полученными по уравнению (1) (рис. 2). В случае сополимеризации конверсия акриламида, как и в работе [17], определена из общего выхода полимера и состава, представленного на рис. 1. Видно, что полимеризация акриламида удовлетворительно описывается расчетной кривой. При терполимеризации акриламида с НАА и АК в области не слишком высоких конверсий в присутствии сомономеров не наблюдается значительного изменения скорости расходования акриламида. Заметные отклонения от расчета появляются при

высоких конверсиях (>70% при pH 9.5 и >50% при pH 3.5).

Результаты исследования средних ММ и ММР в ходе терполимеризации приведены в табл. 1 и на рис. 3. Как видно, средние ММ значительно снижаются с увеличением конверсии как при гомополимеризации, так и при терполимеризации. Для прогнозирования изменения M_n в ходе полимеризации акриламида использовали описанную выше кинетическую модель [23], учитывающую реакции передачи цепи на мономер и инициатор, где обратная мгновенная среднечисленная степень полимеризации

$$\frac{1}{\bar{r}_n} = \frac{k_t}{k_p^2} k_{1.25} \frac{[I_0]^{0.5}}{[M_0]^{0.75}} \frac{1}{(1-X)^{0.75}} + \frac{k_{fm}}{k_p} + \frac{k_{fi}}{k_p} \frac{[I_0]}{[M_0]} \frac{1}{(1-X)} \quad (2)$$

и обратная среднечисленная кумулятивная степень полимеризации

$$\left[\frac{1}{\bar{r}_n}\right]_{cum} = \frac{4k_t}{k_p^2} k_{1.25} \frac{[I_0]^{0.5}}{[M_0]^{0.75}} \frac{1-(1-X)^{0.25}}{X} + \frac{k_{fm}}{k_p} + \frac{k_{fi}}{k_p} \frac{[I_0]}{[M_0]} \frac{\ln[1/(1-X)]}{X}, \quad (3)$$

соотношение констант роста и обрыва цепи (л/моль с)$^{1/2}$

$$\frac{k_p}{k_t^{1/2}} = 57\exp(-1500/2T),$$

отношение константы передачи на мономер к константе роста цепи k_{fm}/k_p и отношение константы передачи на инициатор к константе роста цепи k_{fi}/k_p взяты из работы [23] для 50°C.

Экспериментальные значения M_n для гомополимера оказались ниже ожидаемых на величину, равную в среднем 46%, характер их изменения аналогичен прогнозируемому. Заниженные значения M_n отчасти можно объяснить погрешностями использованного метода их определения, которые складываются из погрешности вследствие хроматографического размывания, неточности

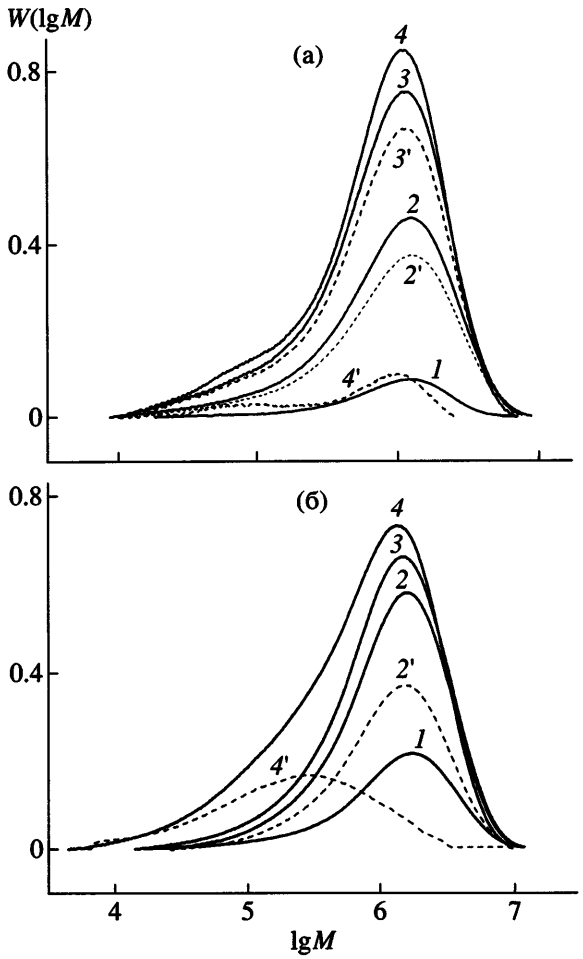


Рис. 4. Изменение ММР в ходе синтеза терполимеров 1.5НАА-13АК при pH 9.5 (а) и 3.5 (б). Кривые ММР нормированы на общий процент конверсии. Кривые 2', 3', 4' – псевдомгновенные ММР (пояснения в тексте). а – время синтеза 10 (*1*), 20 (*2*), 60 (*3*) и 180 мин (*4*); б – 10 (*1*), 30 (*2*), 60 (*3*) и 300 мин (*4*).

калибровки и возможного дрейфа базовой линии. Известно [21], что хроматографическое размывание при хроматографии широкодисперсных образцов сказывается в большей степени на M_n, чем на M_w (оценка вклада размывания в величину полидисперсности, проведенная с использованием ПЭО-стандартов, составила до 20%). Кроме того, точность определения M_n из широких хроматограмм несколько ниже, чем точность определения M_w вследствие возможных дрейфов базовой линии. Полученные экспериментально более низкие ММ по сравнению с прогнозируемыми свидетельствуют также о наличии неучтенных реакций передачи цепи на примесях. Обычно сни-

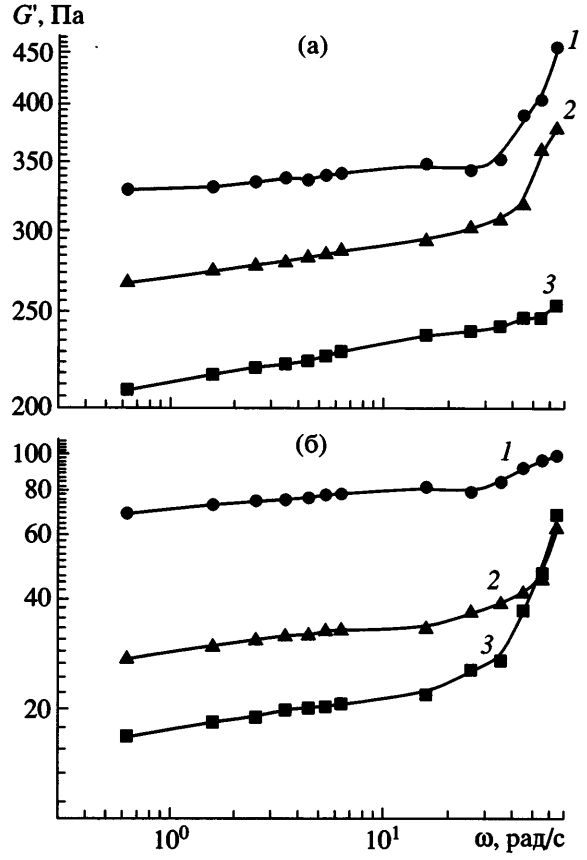


Рис. 5. Частотные зависимости G' 1%-ных водных растворов терполимеров 1.5НАА-13АК, полученных при pH 9.5 (а) и 3.5 (б). Время синтеза 20 (*1*), 60 (*2*) и 300 мин (*3*).

жение ММ при мицеллярной полимеризации связывают с наличием примесей в ДСН.

Закономерности тройной сополимеризации много сложнее, чем гомополимеризации, и не могут быть описаны кинетической моделью гомополимеризации. Однако сравнение зависимости M_n от общей конверсии мономеров при терполимеризации с данными для гомополимеризации акриламида свидетельствует о том, что как абсолютные значения, так и характер их изменения подобны гомополимеризации акриламида. Следствием резкого снижения мгновенных ММ (см. уравнение (2)) и уменьшения кумулятивных ММ с ростом конверсии оказывается наблюдаемое экспериментально расширение ММР полимеров при высоких конверсиях. На рис. 4 представлено изменение ММР в ходе терполимеризации в щелочной и кислой средах – кривые ММР, нормированные на общую конверсию мономеров, а также псевдомгновенные ММР, определенные как разность между нормированными ММР с последовательно увеличивающейся конверсией. Видно, что с ростом конверсии происходит накопление относительно низкомолекулярных фракций.

Учитывая изменение среднего состава сополимера и ММР, можно сделать вывод, что образовавшиеся на поздних стадиях фракции, не содержащие гидрофобных звеньев, отличаются более низкой ММ. Таким образом, изученные терполимеры различаются по фракционному составу в зависимости от степени конверсии и pH реакционной среды. Во всех случаях низкомолекулярные фракции обеднены гидрофобными звеньями, в кислой среде низкомолекулярные фракции, формирующиеся на поздних стадиях, обеднены ионогенными звеньями, тогда как в щелочной среде они несколько обогащены этими звеньями.

Изменение среднего состава и молекулярной неоднородности с увеличением конверсии должно привести к изменению ассоциативных и реологических свойств полученных терполимеров.

Частотная зависимость G' водных растворов полимеров 1.5НАА-13АК, полученных в щелочной и кислой средах, при различных степенях конверсии показана на рис. 5. Концентрация полимера соответствует области полуразбавленных растворов. Характеристики терполимеров представлены в табл. 1. Как видно из рис. 5, в обоих случаях при данной концентрации полимера во всем диапазоне задаваемых частот для этих растворов характерно гелеподобное поведение. Такое поведение свидетельствует о наличии физической сетки в растворе. Снижение вязкоупругих характеристик растворов с ростом конверсии носит общий характер и наблюдается при синтезе терполимеров при любых pH реакционной смеси. Это явление можно объяснить изменением среднего состава терполимеров, а также их фракционного состава. "Разбавление" гидрофобного терполимера, образовавшегося на начальных этапах синтеза, низкомолекулярными фракциями ПАА или сополимера акриламида с АК закономерно должно привести к уменьшению числа узлов сетки в растворе полимера, сформированной как зацеплениями, так и гидрофобными доменами.

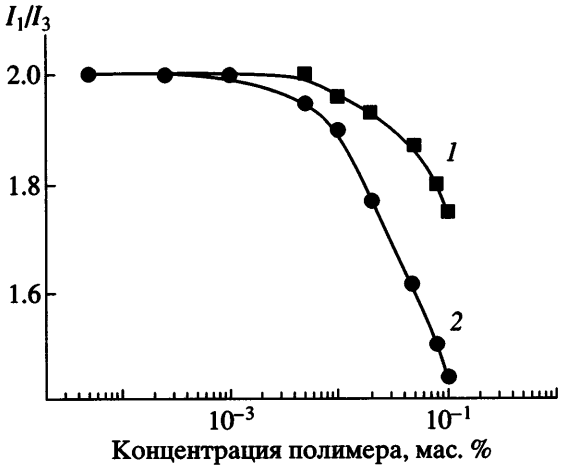


Рис. 6. Концентрационные зависимости параметра полярности пирена I_1/I_3 растворов терполимеров 1.5НАА-13АК, полученных при pH 3.5 (*1*) и 9.5 (*2*) при общей конверсии мономеров 45%.

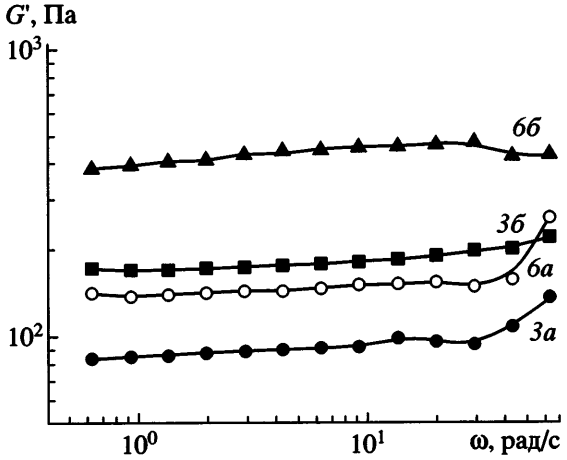


Рис. 7. Влияние концентрации мономеров и ДСН на частотные зависимости модуля упругости G' 1%-ных водных растворов терполимеров 1.5НАА-13АК. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2. Концентрация мономера 3 (*3а*, *3б*) и 6 мас. % (*6а*, *6б*); [ДСН] = 1 (*3б*), 2 (*3а*, *6б*) и 4 мас. % (*6а*).

Аналогичное изменение реологических свойств было отмечено ранее в работе [18] при изучении бинарных гидрофобно модифицированных ПАА на примере мицеллярной сополимеризации акриламида с диалкилакриламидом, которая характеризуется неизменным составом сополимера при изменении конверсии [25]. В цитируемой работе не рассматривали изменение ММР в ходе полимеризации и поэтому не учитывали его как фактор, влияющий на свойства продуктов реакции. Различия в реологических свойствах образцов, выделенных при разной конверсии, объясняли увеличением неоднородности по длине гидрофобного блока. Однако снижение ММ и увеличение молекулярно-массовой неоднородности также являются факторами, снижающими способность к межмолекулярной ассоциации в растворах гидрофобно модифицированных ПАА и тем самым влияющими на реологические свойства. Влияние ММ и ММР на реологические свойства слабозаряженных гидрофобно модифицированных ПАА будет рассмотрено ниже на примере фракционированных образцов, а также на примере изменения концентрации мономеров при синтезе.

Анализируя влияние pH среды синтеза на реологические характеристики растворов, следует отметить, что значения G' полимеров, синтезированных в щелочной среде (рис. 5а), выше значений G' полимеров, полученных в кислой среде (рис. 5б) при всех значениях конверсии, несмотря на более высокие значения ММ этих терполимеров (табл. 1). Таким образом, сопоставление приведенных данных позволяет предположить, что при синтезе в кислой среде при прочих равных условиях формируются либо более слабые узлы физической сетки, либо их количество значительно меньше. Различие в свойствах терполимеров, полученных при разных pH, скорее всего, обусловлено разным содержанием ионогенного мономера в наиболее высокомолекулярных и наиболее гидрофобных фракциях. Ранее в работе [6] было показано, что для исследуемых терполимеров гидрофобно модифицированных ПАА характерна экстремальная зависимость реологических характеристик от содержания АК. При содержании звеньев АК около 5–10 мол. % наблюдали максимум вязкости и модуля упругости, дальнейшее увеличение содержания ионогенного мономера приводило к резкому снижению этих характеристик. Учитывая характер изменения содержания АК с конверсией, можно предположить, что на начальных стадиях синтеза в щелочной среде образуются фракции, состав которых соответствует максимальным значени-

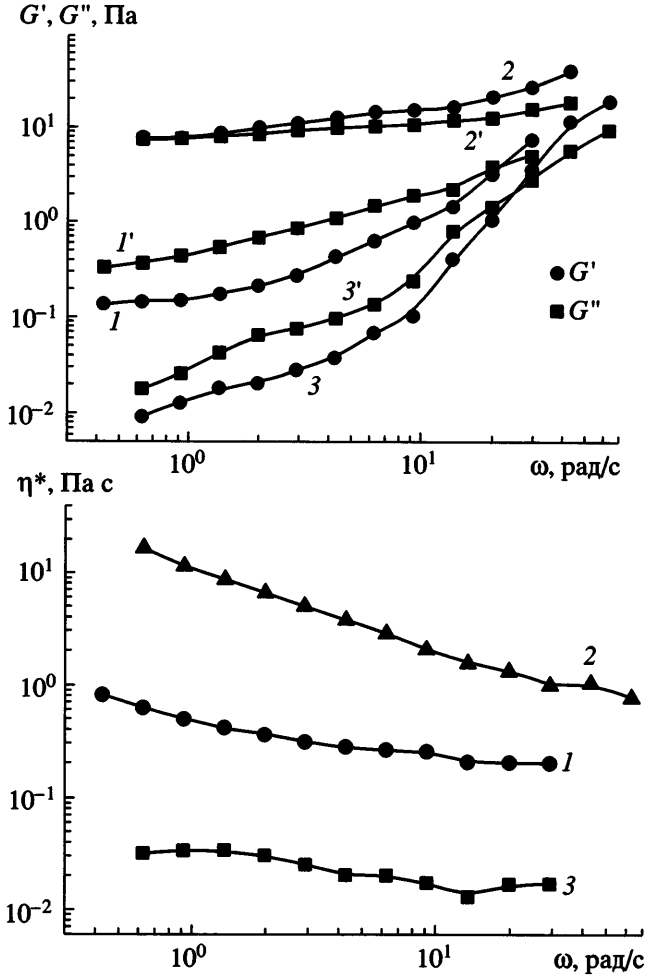


Рис. 8. Частотные зависимости G' и G'' (а) и динамической вязкости η^* (б) 0.15%-ных водных растворов исходного терполимера 1НАА-10АК (*1*, *1'*), а также фракций 1НАА-10АК-1 (*2*, *2'*), и 1НАА-10АК-2 (*3*, *3'*).

ям модуля упругости и вязкости, тогда как в кислой среде содержание АК превышает значения, соответствующие максимуму реологических свойств.

На рис. 6 представлена концентрационная зависимость I_1/I_3 пирена в водных растворах терполимеров 1.5НАА-13АК, полученных в кислой и щелочной средах, при конверсии 45%. Как видно, образование гидрофобных доменов в рассматриваемых терполимерах начинается в разбавленных растворах (критическая концентрация агрегирования $c_a < c^* \approx 1/[\eta]$ соответствующего полиакриламида). Однако в терполимере, полученном в кислой среде, уменьшение I_1/I_3 с увеличением концентрации начинается позже и происходит медленнее. По-видимому, такое различие может быть связано с разным содержанием звеньев АК в двух терполимерах (при конверсии 45% содержание звеньев АК составляет 13.9 мол. % в кислой и 7.3 мол. % в щелочной средах). Очевидно, что два процесса – гидрофобное взаимодействие боковых цепей и полиэлектролитное разбухание макроцепей, препятствующее сближению гидрофобных участков цепи, действуют в противоположных направлениях, и конечное состояние ассоциирующего полиэлектролита является результатом баланса этих процессов.

Размер гидрофобных доменов кроме общего содержания гидрофобных звеньев зависит от их распределения по цепи. Блочное распределение этих звеньев приводит к большему эффективному гидрофобному взаимодействию. Различия в свойствах растворов терполимеров, синтезированных при разных pH, могут быть обусловлены и увеличением длины гидрофобных блоков при синтезе в щелочной среде вследствие образования более крупных мицелл ДСН в присутствии NaOH [26].

Рассмотрим влияние на реологические свойства длины гидрофобного блока и ММ терполимеров 1.5НАА-13АК при сохранении одного из этих параметров постоянным. Изменением условий синтеза, а именно, суммарной концентрации мономеров и концентрации ДСН, можно варьировать среднюю длину гидрофобного блока, сохраняя приблизительно одинаковые ММ (табл. 2, попарно образцы 3а–3б и 6а–6б), и наоборот, изменить ММ, сохранив приблизительно постоянной среднюю длину блока (попарно образцы 3а–6а и 3б–6б). В табл. 2 приведены средние ММ и отношения [ПАВ] : [гидрофобный мономер], приблизительно обратно пропорциональные средней длине гидрофобного блока.

Частотные зависимости модуля упругости G' 1%-ных водных растворов этих терполимеров представлены на рис. 7. Все исследованные системы проявляют гелеподобное поведение. Видно, что как возрастание ММ терполимера, так и увеличение его блочности приводят к повышению G'. Сопоставление кривых *3а* и *6б* показывает

суммарный эффект влияния увеличения ММ и блочности при повышении суммарной концентрации мономеров и сохранении постоянной концентрации ДСН. При этом оказалось, что полимер с приблизительно удвоенной длиной полимерной цепи, но с относительно коротким (в ~2 раза) гидрофобным блоком ведет себя примерно так же, как полимер с длинным гидрофобным блоком, но меньшей длиной полимерной цепи (кривые *3б* и *6а*). Из приведенных данных следует, что в изменение реологических свойств водных растворов и гелей слабозаряженных гидрофобно модифицированных ПАА вносят сопоставимый вклад изменение как размера гидрофобного блока, так и длины полимерной цепи.

Удаление из терполимеров с высокой степенью конверсии низкомолекулярной фракции должно приводить к результатам, аналогичным проведению полимеризации до более низкой конверсии. Это предположение было подтверждено при сравнении реологического поведения исходных терполимеров и выделенных из них дробным осаждением фракций. В качестве примера на рис. 8 представлены частотные зависимости G' и G'' и динамической вязкости η^* 0.15 мас. % водных растворов фракций и исходного терполимера 1НАА-10АК ($M_w = 0.6 \times 10^6$, $M_w/M_n = 7.0$). Для фракции 1НАА-10АК-1 ($M_w = 0.7 \times 10^6$, $M_w/M_n = 4.96$), содержание которой составляет в исходном сополимере 75 мас. %, в исследованном диапазоне частот наблюдается плато высокоэластичности ($G' > G''$, кривые *2* и *2'*), что характерно для гелеподобной системы, а частотная зависимость η^* характеризуется выраженной аномалией вязкости (кривая *2*). При этом значения динамических модулей в растворе фракции 1НАА-10АК-1 (кривые *2*, *2'*) более чем на порядок выше соответствующих значений для исходного полимера (кривые *1*, *1'*) и на 2–3 порядка выше по сравнению с низкомолекулярной фракцией 1НАА-10АК-2 ($M_w = 0.35 \times 10^6$, $M_w/M_n = 6.9$) (кривые *3*, *3'*), содержание которой составляет в исходном сополимере 25 мас. %. Аномалия вязкости исходного полимера выражена значительно слабее (кривая *1*), чем фракции 1НАА-10АК-1, а для низкомолекулярной фракции 1НАА-10АК-2 характерно поведение, близкое ньютоновскому

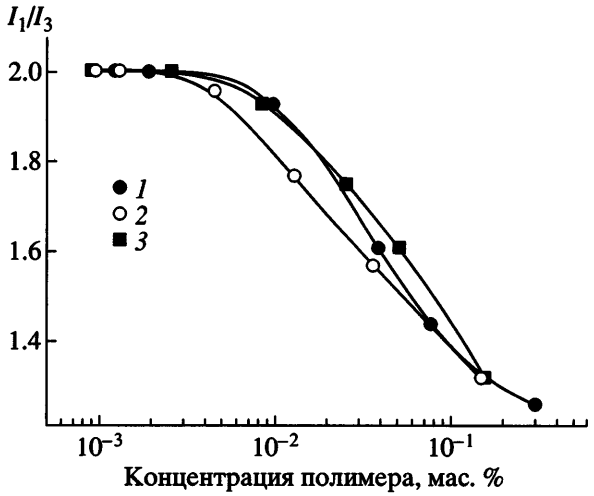


Рис. 9. Концентрационные зависимости параметра полярности пирена I_1/I_3 в водных растворах терполимера 1НАА-10АК (*1*), а также его фракций 1НАА-10АК-1 (*2*) и 1НАА-10АК-2 (*3*).

(кривая *3*). Аналогичные результаты получены при сравнении исходных гидрофобно модифицированных ПАА другого состава и их фракций. Концентрационные зависимости параметра полярности пирена в водных растворах исходного полимера и его фракций (рис. 9) свидетельствуют о более высокой концентрации гидрофобных доменов в разбавленных растворах фракции 1НАА-10АК-1 по сравнению с исходным полимером и его низкомолекулярной фракцией 1НАА-10АК-2. Снижение параметра полярности пирена в растворе фракции 1НАА-10АК-1 начинается раньше и происходит быстрее. Фракция 1НАА-10АК-1 обогащена гидрофобным сомономером, и столь существенное различие в реологическом поведении исходного сополимера и его фракций обусловлено прежде всего разным содержанием гидрофобных доменов, являющихся узлами физической сетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены данные об изменении состава и ММР терполимеров в ходе мицеллярной полимеризации, а также об изменении их ассоциативных и реологических свойств с конверсией. Удаление из терполимеров низкомолекулярной фракции существенно повышает эти свойства, что обусловлено прежде всего различиями в составе

фракций. При одном и том же среднем составе полимеров увеличение размера гидрофобного блока и длины полимерной цепи вносит сопоставимый вклад в изменение реологических свойств водных растворов и гелей исследуемых гидрофобно модифицированных ПАА.

Для получения гидрофобно модифицированных ПАА с наиболее высокими значениями реологических характеристик (вязкости и модуля упругости) целесообразно проводить синтез в щелочной среде до конверсий не более 50–70%, что обеспечивает не слишком высокий уровень молекулярной неоднородости, или удалять низкомолекулярную фракцию, например, путем диализа через крупнопористые мембраны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymers in Aqueous Media. Advances in Chemistry Series / Ed. by Glass J.E. Washington: Am. Chem. Soc., 1989.
2. *McCormick C.L.* // Water Soluble Polymers. Synthesis, Solution Properties and Application / Ed. by Shalaby W., McCormick C.L., Butler G.B. Washington: Am. Chem. Soc., 1991. P. 2.
3. *Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е.* // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 2. С. 113.
4. *Candau F., Selb J.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1999. V. 79. № 1. P. 149.
5. *Роговина Л.З., Васильев В.Г., Чурочкина Н.А., Пряхина Т.А.* // Инж.-физ. журн. 2003. Т. 76. № 3. С. 48.
6. *Роговина Л.З., Васильев В.Г., Чурочкина Н.А., Пряхина Т.А., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 644.
7. *Evani S.* Eur. pat. 57875. 1982.
8. *Evani S.* Eur. pat. 4432881. 1984.
9. *Turner S.R., Siano D.B., Bock J.* Pat. 4520182 USA. 1985.
10. *Turner S.R., Siano D.B., Bock J.* Pat. 4528348 USA. 1985.
11. *Ezzel S.A., McCormick C.L.* // Water Soluble Polymers. Synthesis, Solution Properties and Application / Ed. by Shalaby W., McCormick C.L., Butler G.B. Washington: Am. Chem. Soc., 1991. P. 130.
12. *Ezzel S.A., McCormick C.L.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 1881.
13. *Ezzel S.A., Hoyle C.E., Creed D., McCormick C.L.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 1887.
14. *Brankham K.D., Middleton J.C., McCormick C.L.* // Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Polym. Chem. 1991. V. 32. P. 106.
15. *McCormick C.L., Nonaka T., Johnson B.* // Polymer. 1988. V. 29. № 4. P. 731.
16. *McCormick C.L., Middleton J.C., Cummins D.F.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 4. P. 1200.
17. *Biggs S., Hill A., Selb J., Candau F.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 1505.
18. *Volpert E., Selb J., Candau F.* // Polymer. 1998. V. 39. № 5. P. 1025.
19. *Благодатских И.В., Васильева О.В., Пряхина Т.А., Чурочкина Н.А., Смирнов В.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 1. С. 125.
20. *Blagodatskikh I.V., Vasil'eva O.V., Ivanova E.M., Bykov S.V., Churochkina N.A., Pryakhina T.A., Smirnov V.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R.* // Polymer. 2004. V. 45. № 17. P. 5897.
21. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
22. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1966.
23. *Shawki S.M., Hamielec A.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 11. P. 3341.
24. *Riggs J.P., Rodriguez F.* // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. P. 3151.
25. *Volpert E., Selb J., Candau F.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 5. P. 1452.
26. *Evans D.F., Wennerström H.* // The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet. New York: VCN Publ., Inc, 1994.

Molecular-Mass Characteristics and Associative Properties of Weakly Charged Hydrophobically Modified Poly(acrylamides)

I. V. Blagodatskikh[a], O. V. Vasil'eva[a], T. A. Pryakhina[a], N. A. Churochkina[a], A. I. Barabanova[a], V. G. Vasil'ev[a], L. Z. Rogovina[a], A. V. Smirnov[b], O. E. Filippova[c], and A. R. Khokhlov[c]

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

[b] *Prokhorov Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 38, Moscow, 119333 Russia*

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

e-mail: blago@ineos.ac.ru

Abstract—The evolution of compositional heterogeneity and molecular-mass distribution in the course of micellar polymerization of weakly charged hydrophobically modified poly(acrylamides) has been studied. The relationship between the molecular characteristics and associative and rheological properties of aqueous solutions and gels of these copolymers has been examined. The molecular-mass distribution broadens with conversion owing to accumulation of a low-molecular-mass fraction depleted of the hydrophobic monomer. A change in the molecular-mass distribution has a strong effect on the viscoelastic behavior of the polymers. The properties of the copolymers are also dependent on the pH of the reaction mixture: the copolymers prepared in the alkaline medium show a more pronounced ability to experience hydrophobic aggregation than the copolymers prepared in the acidic medium. The aqueous solutions and the gels of these polymers are characterized by higher viscosities and dynamic moduli. The rheological characteristics of the hydrophobically modified poly(acrylamides) are improved with an increase in both the molecular mass and the length of hydrophobic sequences with their molecular mass being constant.