

УДК 541(49+64)

КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

© 2021 г. П. И. Ветошева^{a,b}, В. О. Бодаев^a, О. А. Пышкина^{a,*},
Е. А. Литманович^a, В. Г. Сергеев^a

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, Россия

^b Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования
“Сколковский институт науки и технологий”

143026 Москва, Московская область, Большой бульвар, 30, Россия

*e-mail: pyshkina@genebee.msu.ru

Поступила в редакцию 02.11.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принята к публикации 11.12.2020 г.

Изучено комплексообразование в водных бессолевых полуразбавленных растворах полистиролсульфоукислоты и полиэтиленоксида, приводящее к образованию растворимых комплексов полистиролсульфоукислота–полиэтиленоксид. Показано, что взаимодействие компонентов в таких комплексах значительно ослабевает с ростом температуры, а также с уменьшением длины цепи полиэтиленоксида. Методами вискозиметрии и светорассеяния установлено, что в разбавленных водных и водно-солевых растворах комплексы между полистиролсульфоукислотой и полиэтиленоксидом не образуются и система представляет собой совместимую смесь полимеров в общем растворе.

DOI: 10.31857/S2308113921020108

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес вызывают интерполимерные комплексы, стабилизированные связями, отличающимися от кулоновских, такими как водородные и ион-дипольные связи [1, 2], поскольку их можно использовать в качестве рН- и термочувствительных компонентов при разработке микрокапсул, наночастиц, гидрогелей с контролируемым высвобождением, а также как полимерные электролитные мембраны [3]. Комплексы, стабилизированные водородными связями, образуются между полимерами, имеющими донор протона (как правило, поликислоты) и неионогенным полимером, содержащим в основной цепи сильный акцептор водорода. Среди водорастворимых неионогенных полимеров, которые изучали с точки зрения комплексообразования с поликислотами, можно выделить следующие группы: полимеры, содержащие эфирные группы в основной цепи (например, ПЭО, ППО) или в боковых заместителях (поливинилметилэфир); полимеры, содержащие лактамные группы, такие как поливинилпирролидон, поливинилкапролактан; акриловые полимеры (полиакриламид, полиизопротилакриламид); полимерные спирты (ПВС); другие синтетические полимеры, такие как полиэтилоксазолин,

поли(N-ацетилиминоэтилен); полисахариды [4–11]. Кроме того, примеры доноров водорода в основном ограничены различными поликарбонowymi кислотами, исключение составляют те, которые содержат полифенол, полиспирты и полианилин [12, 13].

Образование комплексов на основе поликислот возможно только в кислых средах (рН < 7). Это обусловлено следующими причинами: кислота должна быть протонирована для образования водородной связи; электростатическое отталкивание между депротонированными кислотными остатками дестабилизирует интерполимерные комплексы (ИПК). Сульфоновые кислоты в отличие от карбоновых являются очень сильными и полностью диссоциируют даже в присутствии следов воды. Несмотря на это, в работе [14] была показана возможность формирования стехиометрических водонерастворимых комплексов между некоторыми полисульфоукислотами и ПЭО в разбавленных водных растворах. Экспериментально образование комплексов между ПЭО и полистиролсульфоукислотой, а также фторированной полисульфоукислотой (торговое название Na-fion) было подтверждено измерением мутности и ИК-спектроскопией. В работе показано, что ПЭО образует комплексы с полистиролсульфо-

новой кислотой разной молекулярной массы при $pH < 0.5$. Такое неожиданное взаимодействие объясняется силой водородной связи между сульфогруппой и эфиром, которая стабилизирует ИПК за счет смещения кислотно-основного равновесия.

Показано, что свойства комплексов, образованных за счет водородных связей, можно регулировать за счет незначительных изменений начальных параметров и что при комплексообразовании происходит значительное изменение гидродинамических свойств растворов; это придает таким системам интерес для использования во многих практических задачах [15–17].

В настоящей работе исследовано комплексообразование в водных растворах ПССК и ПЭО в различных концентрационных режимах, при разной ионной силе растворов и молекулярной массе ПЭО (ПЭГ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поли(4-стиролсульфо кислоту) (ПССК, $M_w = 7.5 \times 10^4$, “Sigma Aldrich”), полиэтиленоксид (ПЭО, $M_w = 40000$, “Aldrich”), полиэтиленгликоль (ПЭГ, $M_w = 2000$, “Aldrich”) использовали без предварительной очистки. Для приготовления растворов брали бидистиллированную воду, деионизированную системой ионообменных колонок “MilliQ” (“Millipore”, США). Для приготовления солевых растворов использовали хлорид натрия (“Химреактив”, Россия).

Раствор ПЭО₄₀₀₀₀ заданной массовой концентрации приготавливали растворением навески в течение 1 суток в рассчитанном объеме воды или 0.1 М раствора NaCl. Водный раствор ПССК заданной концентрации готовили разбавлением коммерческого 18 мас. % раствора. Для приготовления раствора ПССК в 0.1 М NaCl коммерческий 18 мас. % раствор сначала разбавляли в 2 раза 0.2 М раствором NaCl, а затем к полученному раствору добавляли 0.1 М NaCl до заданной концентрации. Водный раствор ПЭГ₂₀₀₀ заданной массовой концентрации готовили растворением навески в течение 1 суток в рассчитанном объеме воды. Водный раствор ПССК заданной концентрации готовили разбавлением коммерческого 18 мас. % раствора.

Водные растворы ПССК–ПЭО₄₀₀₀₀ с заданным соотношением $Z = (n(\text{ПЭО}_{40000})) / (n(\text{ПЭО}_{40000}) + n(\text{ПССК}))$ ($Z = 0, 0.32, 0.59, 0.81, 0.91, 0.98, 1.0$) приготавливали смешением разных объемов водных растворов ПЭО₄₀₀₀₀ и ПССК одинаковой массовой концентрации при собственных pH исходных компонентов. Водные растворы ПССК–ПЭГ₂₀₀₀ готовили аналогичным образом. Солевые растворы

комплексов и смесей приготавливали смешением растворов ПЭО₄₀₀₀₀ и ПССК в 0.1 М NaCl.

Относительную вязкость растворов $\eta_{\text{отн}}$ определяли в капиллярном вискозиметре Уббелюде с подвешенным мениском, время истечения растворителя $t_0 = 47$ с (25°C). Перед измерением образцы термостатировали в течение 15 мин, температуру в ячейке поддерживали с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

Динамическую вязкость рассчитывали, как $\eta = \frac{t \eta_0}{t_0}$, где t – время истечения раствора, η_0 – вязкость растворителя (воды) при данной температуре.

Удельную $\eta_{\text{уд}}$ и приведенную вязкость $\eta_{\text{пр}}$ находили по формулам

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отд}} - 1, \quad \eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{отд}} - 1}{C},$$

(C – концентрация раствора, г/дл).

Статическое и динамическое светорассеяние измеряли на спектрометре “Photocor Complex” (“Photocor Instruments”, Россия), оснащенном He–Ne-лазером с мощностью 10 мВ ($\lambda = 633$ нм). Исследуемые растворы предварительно дважды фильтровали через фильтры Durapore® (“Millipore” США), гидрофилизированный тефлон, диаметр пор 0.22 мкм. Интенсивность рассеяния в экспериментах по статическому рассеянию усредняли по десяти независимым измерениям. Молекулярные массы ПССК, ПЭО и их смеси определяли при угле рассеяния 90° ; результаты обрабатывали с использованием уравнения Дебая

$$KC/R_\Theta = 1/M_w + 2A_2C,$$

где оптическая постоянная раствора $K = \frac{4\pi^2 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{\lambda_0^4 N_A}$,

R_Θ – отношение Рэлея, C – концентрация, A_2 – второй вириальный коэффициент. Погрешность определения молекулярных масс не превышала 5%.

Инкременты показателя преломления растворов dn/dc находили с использованием дифференциального рефрактометра “Optilab T-Rex” (“Wyatt”, США) при $\lambda = 633$ нм, погрешность составляла 0.4–1.1%.

Корреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света в исследовании динамического светорассеяния измеряли с помощью 288-канального коррелятора “Photocor-FC” с псевдокросскорреляционной системой счета фотонов (“Photocor Instruments”, Россия). Данные обрабатывали программным обеспечением DynaLS. Гидродинамические радиусы макромолекул рассчитывали по коэффициентам диффузии с использованием уравнения Эйнштейна–Стокса

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D},$$

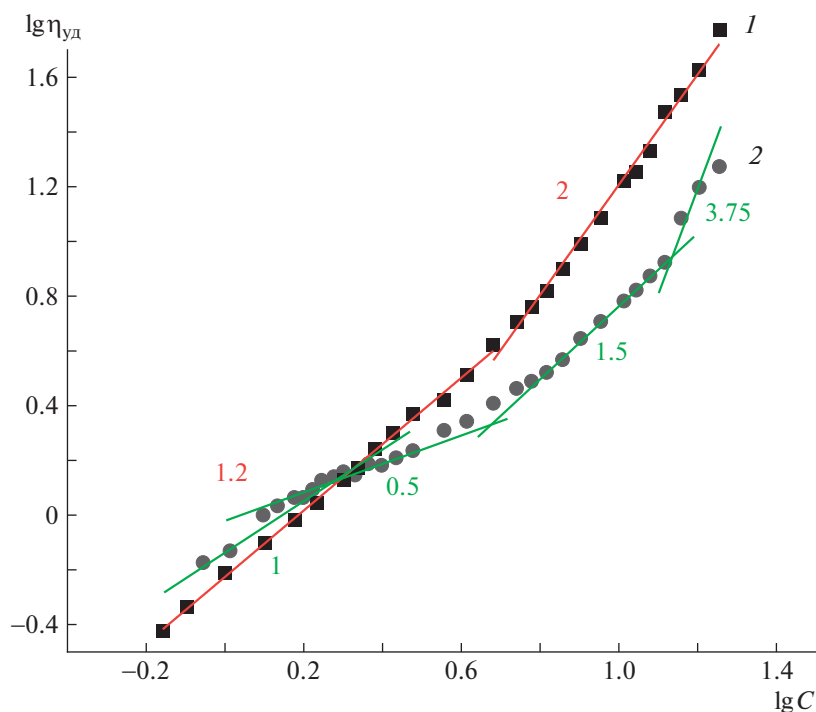


Рис. 1. Зависимость логарифма удельной вязкости ПЭО₄₀₀₀₀ (1) и ПССК (2) от логарифма концентрации. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

в котором k – постоянная Больцмана, η_0 – вязкость растворителя, D – коэффициент диффузии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературных данных известно, что строение и свойства растворов интерполимерных ком-

плексов в большинстве случаев зависят от концентрационного режима, в котором они находятся [18]. В разбавленных растворах такие комплексы обычно образуют индивидуальные частицы, а в полуразбавленных – межмолекулярные агрегаты, образующие сетку зацеплений. В связи с этим перед изучением комплексообразования в системе ПССК–ПЭО₄₀₀₀₀ сначала находили границы концентрационных режимов отдельных компонентов ПССК и ПЭО₄₀₀₀₀, а также смеси состава $Z = 0.81$. Границы концентрационных режимов в растворах исходных полимеров и смеси определяли методом капиллярной вискозиметрии (рис. 1, 2). Растворы полимеров и их смеси готовили в воде в отсутствие низкомолекулярного электролита. ПЭО – неионогенный полимер, а ПССК в этих условиях – отрицательно заряженный полиэлектrolит.

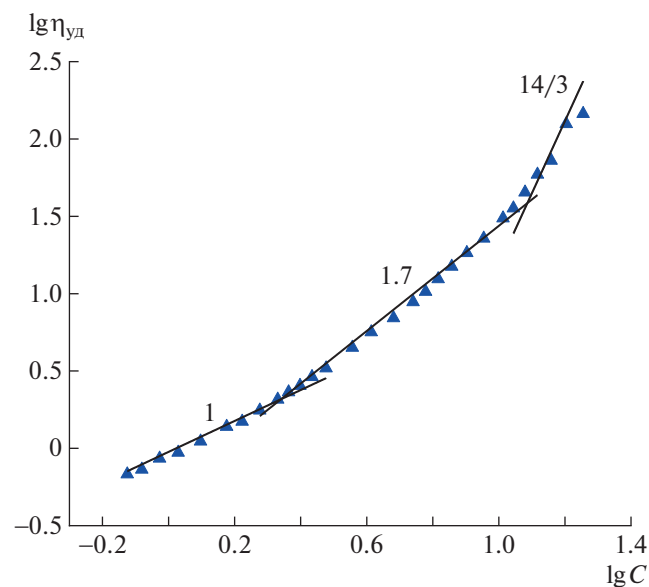


Рис. 2. Зависимость логарифма удельной вязкости смеси ПССК и ПЭО₄₀₀₀₀ ($Z = 0.81$) от логарифма концентрации.

Концентрационная зависимость удельной вязкости в логарифмических координатах для ПЭО₄₀₀₀₀ (рис. 1, кривая 1) состоит из двух линейных участков. Начальный участок ($C < 3.6\%$) имеет угловой наклон 1.2, т.е. в данном диапазоне концентраций $\eta_{уд} \propto C^{1.2}$, что, согласно скейлинговой модели [19], соответствует разбавленному раствору неионогенного полимера. Концентрация, при которой происходит изменение наклона зависимости, соответствует концентрации кроссовера C^* (табл. 1). Угловой наклон второго линейного участка ($3.6 < C \leq 18\%$) равен двум. Скей-

Таблица 1. Границы концентрационных режимов для ПЭО₄₀₀₀₀, ПССК и смеси ПССК и ПЭО ($Z = 0.81$)

Образец	C^* , мас. %	C_e , мас. %	C_d , мас. %
ПЭО ₄₀₀₀₀	3.6	>18	—
ПССК	1.3	6.6	13
ПССК–ПЭО ₄₀₀₀₀	1.1	2.3	12

Примечание. Концентрации $C < C^*$ соответствуют разбавленному режиму раствора, в интервале $C^* < C < C_e$ режим раствора полуразбавленный без зацеплений, при $C > C_e$ реализуется полуразбавленный режим с сеткой зацеплений.

линговое соотношение $\eta_{уд} \propto C^2$ соответствует полуразбавленному режиму раствора без сетки зацеплений для незаряженного полимера. Важно отметить, что в исследованном нами интервале концентраций, вплоть до $C = 18\%$, сетка зацеплений в растворах ПЭО₄₀₀₀₀ не образуется.

Концентрационная зависимость удельной вязкости растворов ПССК (рис. 1, кривая 2) состоит из четырех участков и полностью соответствует скейлинговому описанию растворов полиэлектролитов [20, 21]. В области низких концентраций ($C < 1.8\%$) $\eta_{уд} \propto C^1$, что характерно для разбавленного раствора полиэлектролита в присутствии соли. Несмотря на то, что эксперимент был проведен без добавления низкомолекулярного электролита, незначительное содержание остаточных солей в исходном растворе ПССК создает ненулевую ионную силу раствора. Эффект проявляется только при очень низких концентрациях полиэлектролита, при повышении концентрации вклад собственных противоионов его нивелирует. На втором участке ($1.8 < C < 6.6\%$) $\eta_{уд} \propto C^{0.5}$, такой показатель степени совпадает со значениями скейлинговой модели для полуразбавленного раствора полиэлектролита без сетки зацеплений. Смена углового наклона после этого участка кривой отвечает концентрации образования зацеплений C_e . В интервале концентраций $6.6 < C < 12\%$ $\eta_{уд} \propto C^{1.5}$, что соответствует полуразбавленному режиму с сеткой зацеплений. В области высоких концентраций ($>13\%$) $\eta_{уд} \propto C^{3.75}$, что, согласно скейлинговой модели, соответствует полуразбавленному режиму раствора полиэлектролита с сеткой зацеплений в хорошем растворителе в условиях полного подавления электростатических взаимодействий.

Зависимость для раствора смеси ПССК и ПЭО₄₀₀₀₀, $Z = 0.81$ (рис. 2), отличается как от данных для ПЭО₄₀₀₀₀, так и от результатов для ПССК. Начальный участок ($C < 2.3\%$) имеет такой же угловой наклон, как и зависимость ПССК, т.е. отвечает разбавленному раствору полиэлектролита

при ненулевой ионной силе. Участок с наклоном 0.5, соответствующий полуразбавленному режиму для полиэлектролитов без сетки зацеплений, исчезает, что указывает на возможное взаимодействие между ПССК и ПЭО₄₀₀₀₀. На втором участке ($2.3 < C < 12\%$) угловой наклон составляет 1.7, этот концентрационный интервал можно интерпретировать как полуразбавленный режим для полиэлектролита с сеткой зацеплений. В области высоких концентраций ($C > 12\%$) $\eta_{уд} \propto C^{14/3}$, что соответствует полуразбавленному раствору полиэлектролита с сеткой зацеплений при полном экранировании электростатических взаимодействий в θ -растворителе. Границы концентрационных режимов представлены в табл. 1.

При смешении двух полимеров разной химической природы в общем растворителе реализуется один из трех вариантов: совместимость (система представляет собой смесь невзаимодействующих компонентов, в которой не наблюдается фазового разделения), несовместимость (сопровождающаяся разделением на фазы, каждая из которых обогащена одним из полимеров) или взаимодействие (в данном случае в растворе образуется интерполимерный комплекс). Для комплексов полиакриловой кислоты с ПЭО, поливинилкапролактамом, поливиниловыми эфирами гликолей и эфирами целлюлозы [6, 22, 23] в разбавленных растворах было установлено значение $pH_{кр}$, ниже которого происходит осаждение ИПК из раствора. Выше $pH_{кр}$ комплекс существует в растворе в виде гидрофильных растворимых ассоциатов. При $pH > pH_{кр}$ вязкость раствора резко возрастает вследствие разрушения компактной структуры ИПК. Иногда также выделяют $pH_{кр2}$, выше которого комплекс разрушается и полимеры сосуществуют в растворе как индивидуальные компоненты. Тогда в области $pH < pH_{кр1}$ интерполимерный комплекс существует в виде компактных гидрофобных агрегатов, а в области $pH_{кр1} < pH < pH_{кр2}$ в виде гидрофильных ассоциатов, в области $pH > pH_{кр2}$ взаимодействия не происходит. Таким образом, интерполимерный комплекс (классический ИПК) образован кооперативной системой водородных связей, способствующей компактизации объема взаимодействующих (взаимопроникающих) клубков комплементарных макромолекул (модель “застежка-молния” с дефектами). Гидрофильный ассоциат формируется при участии значительно меньшего количества водородных связей, чем ИПК, при этом макромолекулы ПАК, включенные в состав ассоциата, имеют большую степень ионизации, чем макромолекулы ПАК, образующие обычный ИПК. Формирование интерполимерного гидрофильного ассоциата не сопровождается компактизацией взаимодействующих макроклубков.

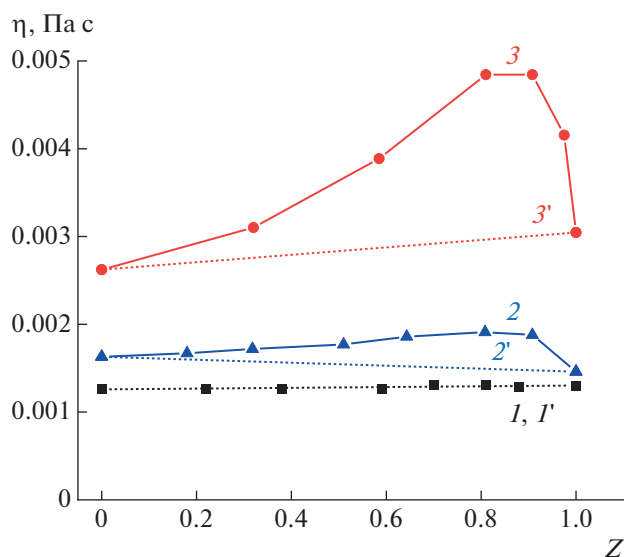


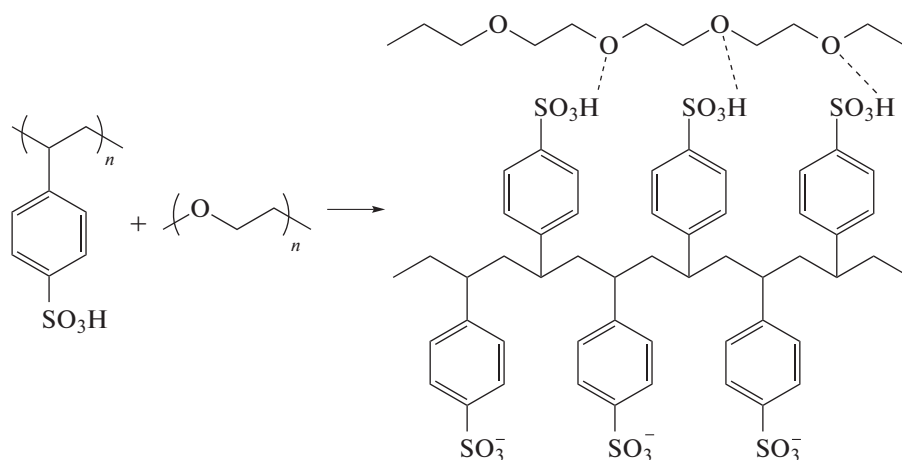
Рис. 3. Зависимости динамической вязкости смесей ПССК и ПЭО₄₀₀₀₀ при концентрации 0.5 (1), 1 (2) и 3% (3) и соответствующие зависимости аддитивной вязкости смесей ПССК и ПЭО₄₀₀₀₀ при концентрации 0.5 (1'), 1 (2') и 3% (3') от состава смеси Z.

Следует отметить, что растворы смесей ПССК–ПЭО₄₀₀₀₀, ПССК–ПЭГ₂₀₀₀ и ПССК–ПЭО₄₀₀₀₀ во всем исследованном интервале концентраций и температур остаются прозрачными при любом соотношении полимерных компонентов. Это означает, что несовместимость в исследованных системах не проявляется.

Чтобы выяснить, происходит ли взаимодействие между полимерами в растворе, был использован метод вискозиметрии. В случае отсутствия взаимодействия вязкость смеси должна аддитивно складываться из вязкостей компонентов соответствующей концентрации. Сначала мы исследовали разбавленные растворы исходных компо-

нентов и смесей. На рис. 3 (кривая 1, квадраты) представлена зависимость динамической вязкости смесей ПССК и ПЭО₄₀₀₀₀ концентрации 0.5 мас. %. Значению $Z = 0$ соответствует 0.5%-ный раствор ПССК, значению $Z = 1$ – 0.5%-ный раствор ПЭО. Для сравнения на том же рисунке приведена зависимость аддитивной вязкости от состава смеси, рассчитанная в предположении отсутствия взаимодействий по алгоритму [24] (рис. 3, кривая 1').

Как видно, динамическая вязкость смеси (рис. 3, кривая 1) практически не отличается от аддитивности (рис. 3, кривая 1'), что свидетельствует об отсутствии взаимодействия двух полимеров при концентрации 0.5%, т.е. в режиме разбавленных растворов. При повышении концентрации до 1 мас. % (рис. 3, кривая 2), что близко к концентрации кроссовера для смеси ПССК и ПЭО₄₀₀₀₀ состава $Z = 0.8$, наблюдается незначительное положительное отклонение от аддитивности. Это указывает на появление взаимодействия между компонентами смеси с образованием растворимых комплексов. И, как следует из рис. 3 (кривая 3), в полуразбавленных растворах (3%), динамическая вязкость смеси значительно увеличивается при возрастании Z от нуля до ~0.8, остается практически постоянной при повышении Z до 0.9, а затем заметно уменьшается при дальнейшем увеличении Z до 1. Другими словами, наблюдается существенное положительное отклонение от аддитивности (рис. 3, кривая 3'), которое свидетельствует о взаимодействии двух полимеров в системе. Наибольшее отклонение от аддитивности происходит при составах смеси $Z = 0.8–0.9$, что соответствует максимальной степени связывания полимерных компонентов. Подобное взаимодействие может осуществляться за счет комплексообразования между ПССК и ПЭО₄₀₀₀₀ при образовании водородных связей между атомом кислорода в составе цепи ПЭО и атомом водорода в составе сульфогруппы цепи ПССК:



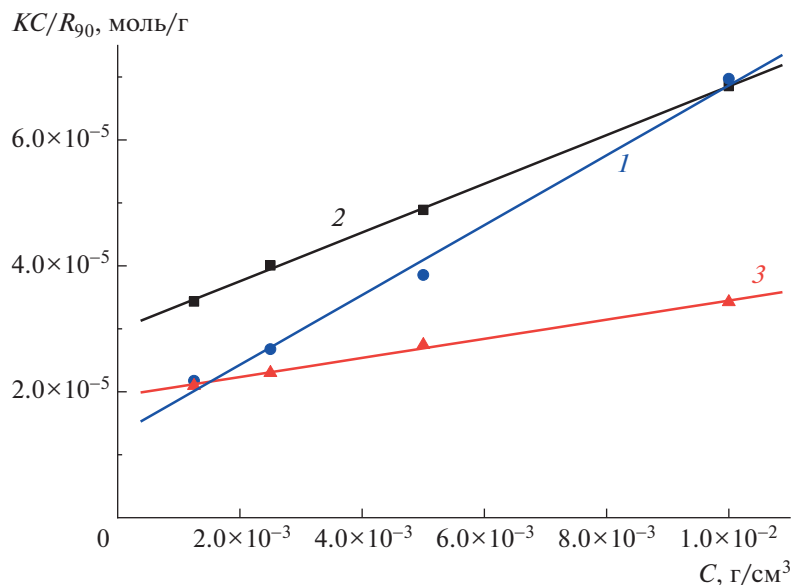
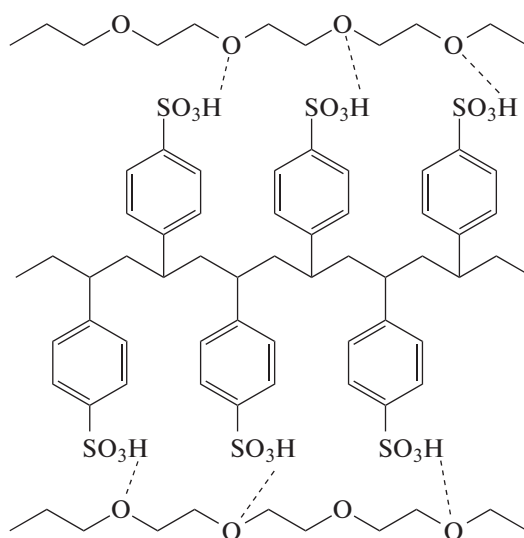


Рис. 4. Данные статического светорассеяния для растворов ПССК (1), ПЭО₄₀₀₀₀ (2) и для смеси ПССК–ПЭО₄₀₀₀₀ (3). $Z = 0.81$.

Образование комплексов между ПССК и ПЭО недавно было показано [14], однако только в сильно кислой среде ($\text{pH} < 0.5$) при дополнительном подкислении водных растворов HCl , и только для стехиометричных водонерастворимых комплексов. В настоящей работе впервые детально исследованы водные растворы на основе ПССК и ПЭО без добавления дополнительных подкисляющих агентов ($\text{pH} \sim 2$).

Несмотря на то, что ПССК относится к классу сильных полиэлектролитов, значительная часть сульфогрупп в водных растворах остается неионизованной благодаря эффекту конденсации противоионов [25]. Именно такие недиссоциированные группы способны образовывать водородные связи с атомами кислорода ПЭО, что приводит к формированию комплексов. Состав смесей в области составов $Z \approx 0.8$ соответствует мольному соотношению звеньев [ПЭО] : [ПССК] $\approx 4 : 1$. Учитывая степени полимеризации ПЭО₄₀₀₀₀ (≈ 900) и ПССК (≈ 400) можно оценить, что при таком составе Z на одну макромолекулу ПССК в среднем приходится две макромолекулы ПЭО₄₀₀₀₀. Избыточные звенья ПЭО₄₀₀₀₀ и ионизованные участки ПССК обеспечивают растворимость комплекса. Ниже схематически показано строение комплекса ПССК–ПЭО с максимальными взаимодействиями.



Методом статического светорассеяния были изучены исходные компоненты ПССК и ПЭО₄₀₀₀₀ и их смесь состава $Z = 0.8$ (рис. 4). Все растворы готовили в 0.1 M NaCl , что позволяло проводить измерения в условиях изоионного разбавления. Концентрации рабочих растворов лежали в интервале $0.125\text{--}1 \text{ мас. \%}$. Все три зависимости в координатах Дебая (KC/R_{90} от C) являются линейными в изученном интервале концентраций. Это позволяет определить среднемассовые молекулярные массы и вторые вириальные коэффициенты растворов (табл. 2).

Чтобы выяснить, существует ли комплекс ПССК–ПЭО₄₀₀₀₀ в разбавленных водно-солевых

Таблица 2. Данные статического светорассеяния для ПЭО₄₀₀₀₀, ПССК и ПССК–ПЭО₄₀₀₀₀ ($Z = 0.81$)

Образец	$M_w \times 10^{-4}$	A_2 , моль см ³ /г ²	$\frac{\partial n}{\partial c}$, см ³ /г ¹
ПЭО ₄₀₀₀₀	3.36	1.93×10^{-3}	0.1323
ПССК	7.58	2.80×10^{-3}	0.2019
ПССК–ПЭО ₄₀₀₀₀	5.18	7.59×10^{-4}	0.1677

растворах (концентрация 0.125–1 мас. %, концентрация NaCl 0.1 моль/л), необходимо рассчитать M_w для смеси в предположении отсутствия взаимодействий и сравнить полученную величину с результатом измерений. Смесь состава $Z = 0.81$ содержит равные массовые доли ПССК и ПЭО₄₀₀₀₀, значит, в отсутствие взаимодействий M_w можно рассчитывать как

$$\begin{aligned} M_{w(\text{расчет})} &= \sum \omega_i M_i = \\ &= \omega_{\text{ПЭО}} \cdot M_{\text{ПЭО}} + \omega_{\text{ПССК}} \cdot M_{\text{ПССК}} \\ M_{w(\text{расчет})} &= \frac{1}{2}(3.36 + 7.58) \times 10^4 = 5.47 \times 10^4 \end{aligned}$$

Отклонение расчетной величины от измеренной $\frac{\Delta M}{M} = 5\%$ не превышает погрешности метода статического светорассеяния. Инкремент показателя преломления $\frac{\partial n}{\partial c}$ также аддитивно складывается из инкрементов показателей преломления компонентов. Следовательно, в интервале концентраций 1% и ниже в водно-солевой среде ком-

плекс не образуется, и система представляет собой смесь двух полимеров в общем растворителе.

Отсутствие взаимодействия в разбавленном водно-солевом растворе смеси ПССК и ПЭО₄₀₀₀₀ при концентрации 1% было подтверждено методом динамического светорассеяния. Ниже представлены эффективные гидродинамические радиусы клубков в растворах исходных полимеров и их смеси: $R_h = 6 \pm 1$ для ПЭО₄₀₀₀₀ и ПССК, 7 ± 1 для ПССК–ПЭО₄₀₀₀₀. Размер клубков в смеси в пределах погрешности метода совпадает с размерами индивидуальных компонентов.

Таким образом, методами вискозиметрии и динамического и статического светорассеяния показано отсутствие взаимодействия в системе ПССК–ПЭО₄₀₀₀₀ в режиме разбавленных растворов как в водной, так и в водно-солевой среде.

Из данных, полученных для комплексов ПАК–ПЭО, стабилизированных водородными связями, известно, что интенсивность взаимодействия в таких комплексах определяется длиной цепи ПЭО [26]: степень связывания в значительной степени уменьшается при снижении молекулярной массы ПЭО вплоть до полного отсутствия комплексообразования. В связи с этим необходимо установить, происходит ли образование комплексов ПССК с короткими цепями ПЭО в полуразбавленных растворах. На рис. 5 приведена зависимость динамической вязкости смесей ПССК и ПЭГ₂₀₀₀ от состава Z в сравнении с аналогичной зависимостью для ПССК и ПЭО₄₀₀₀₀.

На зависимости, представленной на рис. 5 (кривая 1) видно, что для всех смесей ПССК–ПЭГ₂₀₀₀, как и для смесей ПССК–ПЭО₄₀₀₀₀, на-

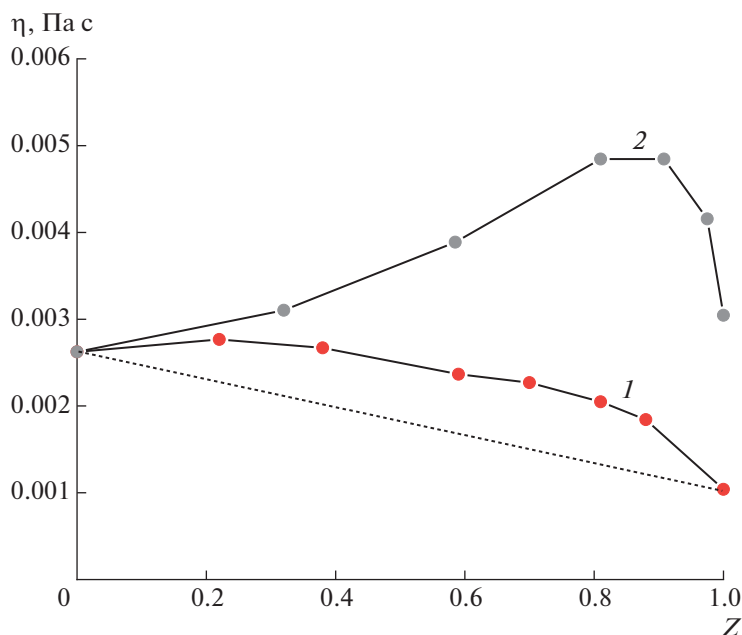


Рис. 5. Зависимость динамической вязкости смесей ПССК и ПЭГ₂₀₀₀ (1) в сравнении с аналогичной зависимостью для ПССК и ПЭО₄₀₀₀₀ (2) и зависимостью аддитивной вязкости смесей ПССК и ПЭГ₂₀₀₀ от состава смеси Z .

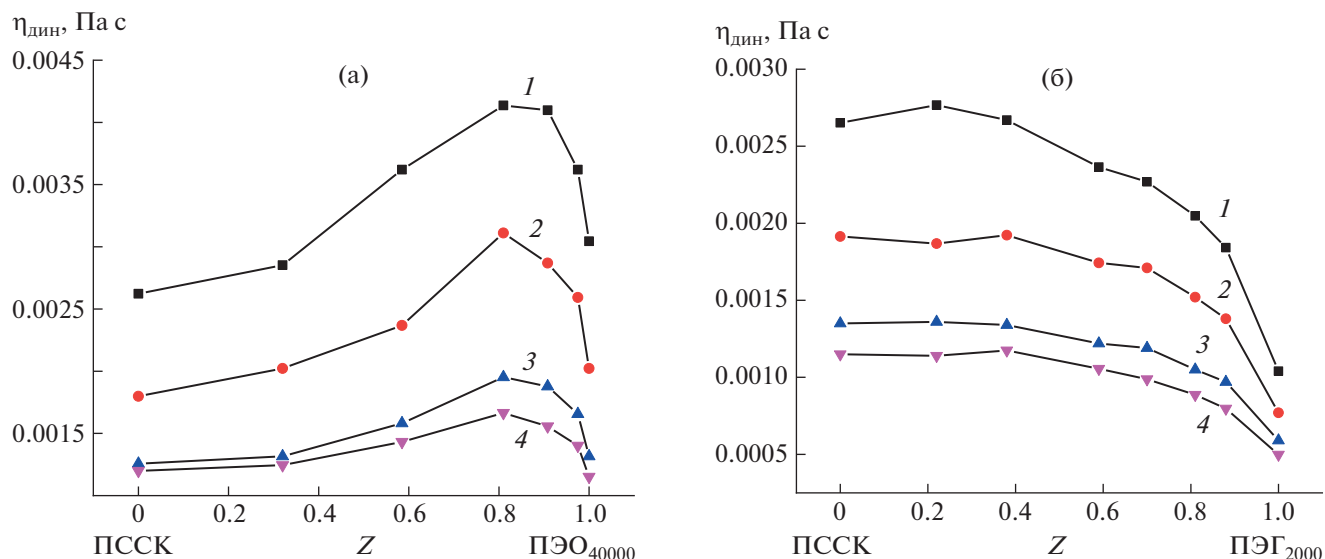


Рис. 6. Зависимости вязкости смесей ПССК–ПЭO₄₀₀₀₀ (а) и ПССК–ПЭГ₂₀₀₀ (б) от состава при 25 (1), 35 (2), 50 (3) и 60°С (4).

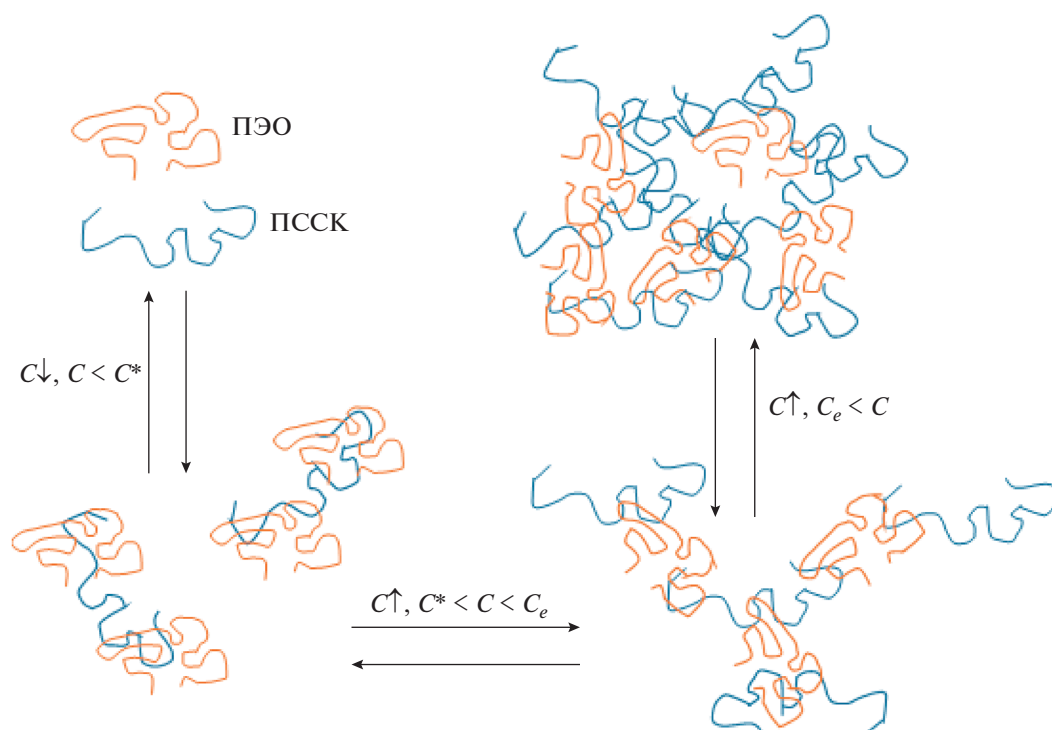
блюдается положительное отклонение динамической вязкости от аддитивности, однако оно выражено слабее по сравнению с системой ПССК–ПЭO₄₀₀₀₀. Данный факт свидетельствует о том, что взаимодействия ослабевают, но комплексообразование между ПССК и коротким ПЭГ₂₀₀₀ сохраняется. Относительно небольшая величина отклонения от аддитивности не позволяет определить состав смеси, соответствующий максимальному связыванию в системе ПССК–короткоцепной ПЭГ.

Из литературных данных известно, что водородные связи ослабевают при повышении темпе-

ратуры [5], поэтому были измерены зависимости динамической вязкости от состава смеси для комплексов ПССК–ПЭO₄₀₀₀₀ и ПССК–ПЭГ₂₀₀₀ (рис. 6) при разной температуре в интервале –60°С.

Для обоих комплексов при увеличении температуры положительное отклонение от аддитивности сохраняется, хотя и становится менее выраженным: это означает, что нагревание вплоть до 60°С не приводит к полному разрушению комплексов несмотря на то, что взаимодействия становятся слабее.

Схема образования и структура комплексов ПССК–ПЭO в различных концентрационных режимах представлена ниже.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, смешение ПССК с ПЭО в водных растворах приводит к образованию растворимых комплексов, максимальное связывание наблюдается при четырехкратном мольном избытке ПЭО. Взаимодействие компонентов существенно ослабевает с ростом температуры, а также с уменьшением длины цепи ПЭО. В полуразбавленном режиме раствора комплекс представляет собой сетку, узлами которой служат цепи ПЭО, связанные водородными связями с соседними клубками ПССК. При понижении концентрации происходит диссоциация комплекса, и в разбавленных водных и водно-солевых растворах система представляет собой совместимую смесь полимеров в общем растворителе. Полученные результаты позволяют предположить возможность аналогичного взаимодействия с другими неионными полимерами, такими как, например, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиакриламид, простые эфиры целлюлозы и т.д.

Работа выполнена в рамках проекта “Современные проблемы химии и физикохимии высокомолекулярных соединений” (Госконтракт, регистрационный номер АААА-А16-116031050014-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khutoryanskiy V.V.* // Int. J. Pharm. 2007. V. 334. № 1–2. P. 15.
2. *Soldi V., Wilhelm H.M., Soldi M.D.S., Rodrigues J.R.S., Pires A.T.N., Sierakowski M.R.* // Polym. Int. 2000. V. 49. № 1. P. 81.
3. *Ye Y.-S., Rick J., Hwang B.-J.* // Polymers. 2012. V. 4. P. 913.
4. *Smith K.L., Winslow A.E., Petersen D.E.* // Industr. Eng. Chem. 1959. V. 51. № 11. P. 1361.
5. *Bailey Jr F.E., Lundberg R.D., Callard R.W.* // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 2. P. 845.
6. *Шайхутдинов Е.М., Мун Г.А.* // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2012. Т. 65. № 1. С. 445.
7. *Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V.* // Polymer Science B. 2001. V. 43. № 5. P. 146.
8. *Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Dubolazov A.V.* // Polym. Int. 2004. V. 53. P. 1382.
9. *Wang Y., He J., Aktas S., Sukhishvili S.A., Kalyon D.* // J. Rheol. 2019. V. 61. № 6. P. 1103.
10. *Matsumura Y., Iwai K.* // Polymers. 2019. V. 11. 1196.
11. *Khutoryanskiy V.V., Staikos G.* Hydrogen-Bonded Interpolymer Complexes: Formation, Structure and Applications. Singapore: World Scientific, 2009.
12. *Erel I., Schlaad H., Demirel A.L.* // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 361. P. 477.
13. *Ma S., Yuan Q., Zhang X., Yang S., Xu J.* // Colloids Surf. A. 2015. V. 471. P. 11.
14. *Maldonado L., Debais G., Davia F., De Leo L.P.M., Tagliacucchi M.* // Soft Matter. 2019. V. 15. № 45. P. 9318–9324.
15. *Tsai C.-Yi., Chung C.-H., Hong J.-L.* // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 4423.
16. *Hutchins K.M.* // Roy. Soc. Open Sci. 2018. V. 5. P. 180564.
17. *Wang Y., Sukhishvili S.A.* // Soft Matter. 2016. V. 12. P. 8744.
18. *Litmanovich E.A., Kotova E.V., Efremov V.V.* // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. № 3. P. 371.
19. *Rubinstein M., Colby R.H.* Polymer physics. New York: Oxford Univ. Press, 2003. V. 23.
20. *Boris D.C., Colby R.H.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5746.
21. *Dobrynin A.V., Colby R.H., Rubinstein M.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 1859.
22. *Suleimenov I., Shaltykova D., Sedlakova Z., Mun G., Semenyakin N., Kaldybekov D., Obukhova P.* // Appl. Mechanics Materials. 2014. V. 467. P. 58.
23. *Bo Y.J., Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Nurkeeva Z.S.* // Polymer Science A. 2002. V. 44. № 10. P. 1094.
24. *Бартнев Г.М., Вишницкая Л.А.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 4. P. 751.
25. *Manning G.S.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 3. P. 924.
26. *Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А.* // А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.