

ВЛИЯНИЕ ПРОТИВОИОНА СОПОЛИМЕРА СТИРОЛСУЛЬФОНОВОЙ И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ НА СВОЙСТВА ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ

© 2025 г. Д. Е. Оченков¹, С. А. Панцерная¹, А. А. Неудахина¹, Р. В. Гроссман¹,
О. А. Пышкина^{1,*}, В. Г. Сергеев¹, Е. А. Литманович¹

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, 119992 Россия
*e-mail: pyshkina@gmail.com

Поступило в редакцию 20 декабря 2024 г.
После доработки 26 февраля 2025 г.
Принято к печати 12 марта 2025 г.

В работе методами светорассеяния и вискозиметрии исследовано взаимодействие сополимера стирол-сульфоновой и малеиновой кислот в кислой и солевой формах с поливиниловым спиртом в широком концентрационном интервале. Показано, что природа противоиона сополимера оказывает значительное влияние на свойства образующихся интерполимерных комплексов. В разбавленных растворах поливиниловый спирт взаимодействует только с солевой формой сополимера. В полуразбавленных растворах с поливиниловым спиртом взаимодействуют обе формы сополимера, однако водорастворимые комплексы для всех соотношений сополимера и поливинилового спирта образуются только с участием кислой формы сополимера.

Ключевые слова: интерполимерные комплексы, водородная связь, ион-дипольная связь, полуразбавленные растворы полимеров

DOI: 10.31857/S0044460X25010068, **EDN:** ANKKUL

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время одним из перспективных путей создания материалов с новым комплексом эксплуатационных свойств, таких как устойчивость при повышенных температурах, в агрессивных средах, при высоких механических нагрузках, является использование смесей существующих полимеров, которые сочетают в себе сбалансированный комплекс свойств, присущих индивидуальным компонентам. Однако основной проблемой при создании полимерных композиций является несовместимость большинства полимеров. В связи с этим исследование влияния растворителя, химической природы полимеров и их соотношения на совместимость полимеров в растворе [1–4] является актуальной

научно-технической задачей при разработке производства современных полимерных материалов и изделий [5, 6].

Поливиниловый спирт (ПВС) представляет собой широко используемый неионогенный полимер [7–9], в то время как сополимеры стиролсульфоновой и малеиновой кислот являются полиэлектролитами с высокой плотностью заряда, содержащими в своей цепи одновременно сильные сульфоновые и слабые малеиновые кислотные группы. Такое строение сополимеров делает их перспективными объектами для создания композиций из водных растворов, поскольку известно, что наличие ионогенных групп в цепи приводит к значительному улучшению совместимости с другими полимерами [10–12]. В последнее время в литературе появились немногочисленные работы,

посвященные получению мембран с высокой протонной проводимостью из поливинилового спирта и сополимеров стиролсульфоновой и малеиновой кислот [13, 14].

Полимерные пленки получают методом полива из раствора с последующим испарением растворителя. По мере увеличения концентрации при удалении растворителя изменяется концентрационный режим раствора. Концентрационный режим является одним из важнейших параметров, определяющих структуру и свойства полимерного раствора. Принято выделять три различных концентрационных режима [15–18]: разбавленные, полуразбавленные и концентрированные растворы. В разбавленном режиме полимерные клубки изолированы и движутся независимо друг от друга. С увеличением концентрации клубки сближаются и заполняют весь объем раствора. Концентрация, при которой это происходит, называется концентрацией кроссовера (c^*) и служит верхней границей режима разбавленных растворов. При дальнейшем повышении концентрации макромолекулы перепутываются и образуют сетку зацеплений. Такие растворы называют полуразбавленными. Концентрацию, при которой образуется сетка зацеплений, обозначают c_c . Следует отметить, что для образования сетки необходимо, чтобы на каждую макромолекулу приходилось 5–10 зацеплений с соседними цепями [19], поэтому между значениями c^* и c_c существует область полуразбавленных растворов без зацеплений. С увеличением концентрации полуразбавленного раствора расстояния между зацеплениями уменьшаются, и когда оно становится примерно равным длине сегмента цепи, раствор переходит в концентрированный режим. Как правило, несовместимость полимерных компонентов не проявляется в разбавленных растворах, но начинает играть решающую роль в полуразбавленном режиме.

В нашей работе [20] методами статического и динамического светорассеяния и капиллярной вискозиметрии исследовано взаимодействие поливинилового спирта и сополимера натриевых солей стиролсульфоновой и малеиновой кислот в водных растворах. Показано, что между ними образуются комплексы на водородных связях и ион-дипольных взаимодействиях, при этом в разбавленных растворах происходит компактизация клубков поливинилового спирта, а в полуразбавленных растворах без заце-

плений (не превышающих 5 мас%) наблюдается дополнительное структурирование раствора. Однако использование смесей ПВС–ПССМNa (натриевая соль сополимера стиролсульфонокислоты и малеиновой кислоты, 3:1) для создания пленкообразующих композиций на их основе требует совместимости компонентов во всех концентрационных режимах, включая полуразбавленные растворы с зацеплениями. В связи с этим, в данной работе исследовано фазовое состояние водных растворов смесей ПВС–ПССМNa концентрации 10% при различном соотношении полимерных компонентов. Кроме того, целью данной работы являлось изучение влияния противоиона сополимера стиролсульфоновой и малеиновой кислот на свойства его комплексов с поливиниловым спиртом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для качественной оценки совместимости двух полимеров в общем растворителе было использовано правило логарифмической аддитивности [21]: в случае несовместимости наблюдается микрофазовое расслоение, при этом вязкость смеси оказывается ниже величины, рассчитанной согласно значениям вязкости исходных компонентов (аддитивная вязкость). В случае совместимости вязкость смеси равна аддитивной вязкости. Если происходит взаимодействие между полимерами, то образуются ассоциаты макромолекул обоих видов, и, как правило, наблюдается повышение вязкости.

Зависимость динамической вязкости растворов ПССМNa–ПВС при концентрации 10% от состава смесей измерена при различных температурах в интервале 25–60°C. Результаты приведены на рис. 1.

Для оценки совместимости полимеров были сопоставлены экспериментальные значения вязкости, полученные при разных температурах и составах, с аддитивной величиной, которую рассчитывали по формуле (1):

$$\eta_{ад} = \omega \lg(\eta_{ПССМNa}) + (1 - \omega) \lg(\eta_{ПВС}), \quad (1)$$

где ω – массовая доля ПССМNa в смеси, $(1 - \omega)$ – массовая доля ПВС в смеси, $\eta_{ПССМNa}$ – вязкость 10%-го раствора ПССМNa, $\eta_{ПВС}$ – вязкость 10%-го раствора ПВС. Массовую долю ПССМNa(H) в смесях рассчитывали по формуле (2):

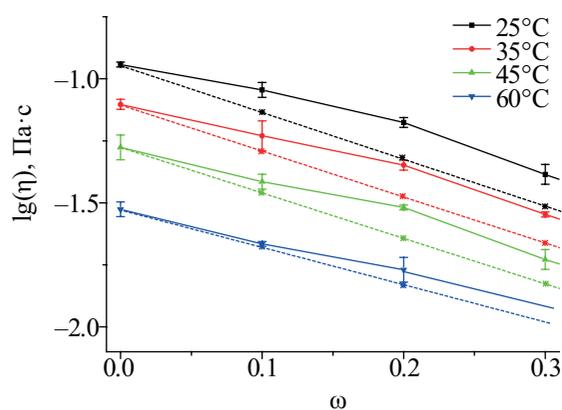


Рис. 1. Зависимость экспериментальных и рассчитанных аддитивных величин логарифма динамической вязкости от состава смесей ПВС–ПССМNa. Пунктирные линии соответствуют рассчитанным аддитивным зависимостям, сплошные – построены по экспериментальным данным. Суммарная концентрация полимеров – 10 мас%.

$$\omega_{\text{ПССМNa}} = \frac{m_{\text{ПССМNa}}}{m_{\text{ПССМNa}} + m_{\text{ПВС}}} \quad (2)$$

На рис. 1 аддитивные зависимости показаны пунктирными линиями, а зависимости, построенные по экспериментально измеренным величинам, сплошными. Как видно из рис. 1, в смеси ПВС–ПССМNa наблюдается небольшое повышение экспериментальных величин вязкости по сравнению с величинами, полученными из аддитивного соотношения. Это, как правило, соответствует ситуации двух совместимых взаимодействующих полимеров. Поскольку отклонение от аддитивной зависимости уменьшается с ростом температуры, полученные данные подтверждают предположение о том, что полимерные компоненты связываются за счет слабых, температурно-чувствительных взаимодействий.

Следует отметить, что на рис. 1 отсутствуют экспериментальные данные для смесей ПВС–ПССМNa при суммарной концентрации 10% в интервале массовых долей сополимера более 0.3, что связано с разделением растворов смесей на две жидкие фазы (коацервация). Причиной коацервации может быть либо образование нерастворимых комплексов, либо несовместимость компонентов смесей. Для выяснения движущей силы коацервации растворы выдерживали до образования двух фаз с четкой

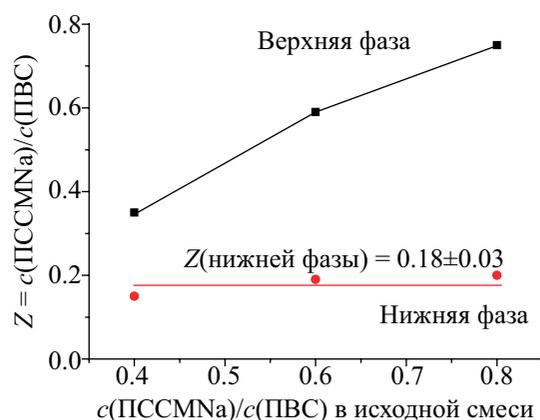


Рис. 2. Зависимости составов верхней и нижней фаз от состава смеси ПВС–ПССМNa.

границей раздела, затем фазы разделяли и определяли их составы. Анализ обеих фаз проводили с использованием методов электронной спектrophотометрии и гравиметрии. На рис. 2 представлены зависимости составов верхней и нижней фаз от состава смеси.

Как видно из рис. 2, состав нижней фазы не зависит от состава смеси и приблизительно равен 0.18 ± 0.03 , что близко к составу 0.1–0.2, при котором наблюдается максимальное структурирование в полуразбавленных растворах комплексов ПВС–ПССМNa при концентрации 5% [20]. В то же время состав верхней фазы монотонно возрастает от 0.35 до 0.75 с увеличением состава смеси. Постоянство состава нижней фазы свидетельствует об образовании комплекса между ПВС и ПССМNa, а не о фазовом разделении несовместимых полимерных компонентов. Действительно, в случае несовместимости каждая фаза должна обогащаться одним из полимерных компонентов, в соответствии с коэффициентом распределения. Поэтому состав фазы должен изменяться пропорционально изменению состава исходной смеси. В нашем же случае состав нижней фазы не зависит от состава смеси, что указывает на образование интерполимерного комплекса постоянного состава. Полимерные компоненты, не включенные в комплекс, остаются в верхней фазе, состав которой увеличивается с ростом состава смеси.

Взаимодействие между ПВС и сополимером в солевой форме может осуществляться как за счет

водородных связей между атомом водорода гидроксильной группы в составе ПВС и атомом кислорода сульфогруппы и/или карбоксильной группы в составе ПССМNa, так и за счет ион-дипольных взаимодействий между гидроксильной группой в составе ПВС и карбоксильными и/или сульфонатными группами в составе ПССМNa. Изменение типа взаимодействий, связывающих компоненты комплекса, может предотвратить фазовое разделение. Так, например, замена ионов натрия в составе ПССМNa на протоны (или переход от солевой формы сополимера к кислой) приведет к замене ион-дипольных взаимодействий на водородные связи.

Замену ионов натрия на протоны в составе сополимера стиролсульфоновой и малеиновой кислот проводили, как описано в экспериментальной части. В разбавленных растворах смеси ПВС и сополимера в кислой форме (ПССМН), а также исходные компоненты, исследовали методом статического светорассеяния (рис. 3, 4). Растворы готовили в 0.1 М. NaCl, что позволяло проводить измерения в условиях изоионного разбавления. Все зависимости в координатах Дебая (Kc/R_{90} от c) являются линейными в изученном интервале концентраций (рис. 3). Это позволяет определить среднемассовые молекулярные массы для смесей различного состава (рис. 4).

Среднемассовые молекулярные массы исходных ПВС и ПССМН составили 56800 и 25400 г/моль. Среднемассовые молекулярные массы смесей,

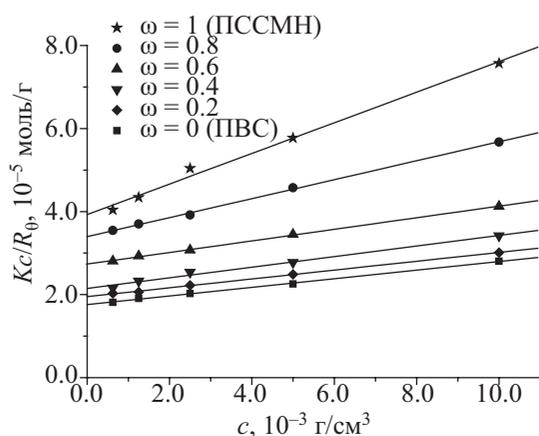


Рис. 3. Данные статического светорассеяния для растворов ПССМН, ПВС и их смесей.

полученные экспериментально методом светорассеяния, сравнивали с аддитивными значениями. Аддитивные значения (среднемассовые массы для смесей в отсутствие взаимодействий) рассчитывали по формуле (3):

$$\overline{M}_w(\text{адд}) = \omega_{\text{ПВС}} \overline{M}_w(\text{ПВС}) + \omega_{\text{ПССМН}} \overline{M}_w(\text{ПССМН}). \quad (3)$$

На рис. 4а представлена зависимость экспериментально определенной (точки) и рассчитанной аддитивной (линия) среднемассовой молекулярной массы от состава смеси. Для сравнения на рис. 4б приведена аналогичная зависимость, полученная нами в работе [20] для смесей ПВС с ПССМNa.

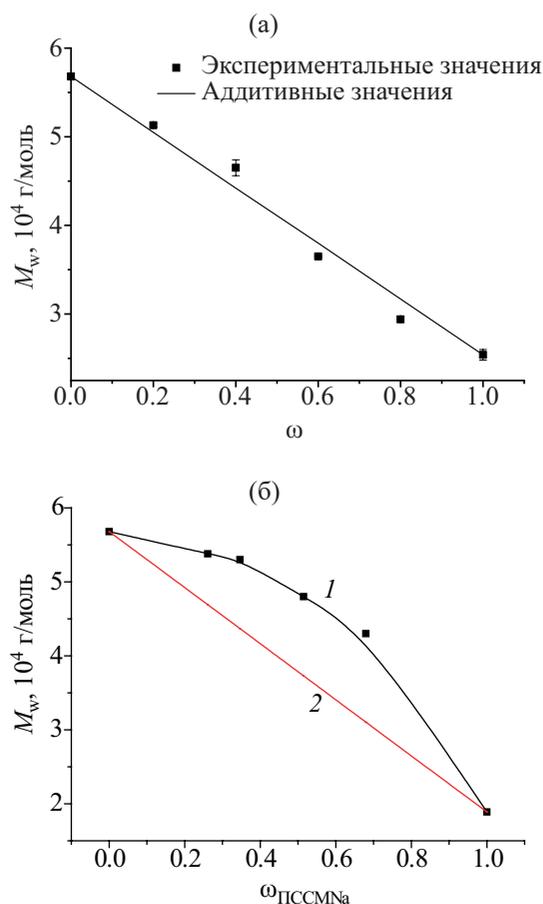


Рис. 4. Зависимость среднемассовой молекулярной массы смесей ПВС–ПССМН (а) и ПВС–ПССМNa (б, кривая 1) от массовой доли сополимера. Для сравнения приведена рассчитанная аддитивная зависимость при отсутствии взаимодействий (кривая 2).

Как видно из рис. 4а, экспериментально определенные значения среднемолекулярной массы для всех исследованных смесей практически не отличаются от аддитивных величин, рассчитанных для смесей невзаимодействующих компонентов, что свидетельствует об отсутствии комплексообразования между ПВС и кислой формой сополимера в разбавленных растворах в отличие от системы ПВС–сополимер в солевой форме (рис. 4б), в которой образуются комплексы в разбавленных растворах [20]. Наблюдаемое различие при переходе от солевой формы сополимера к кислой можно объяснить тем, что при замене противоиона происходит разрушение ион-дипольных взаимодействий и/или их замена на водородные связи. Таким образом, можно предположить, что в системе ПВС–ПССМНa проигрыш в энтропии при связывании макромолекул в комплекс компенсируется суммарным выигрышем энергии водородных связей и ион-дипольных взаимодействий. В системе же ПВС–ПССМН энергии водородных связей оказывается недостаточно для того, чтобы скомпенсировать проигрыш энтропии. Действительно существует возможность образования водородных связей между карбоксильными группами малеиновой кислоты. Однако внутримолекулярные водородные связи не могут участвовать в стабилизации комплекса сополимер–ПВС. Что касается межмолекулярных связей, то вероятность их образования мала при малом содержании сополимера в смеси и должна увеличиваться с ростом массовой доли сополимера. Таким образом, если бы межцепные водородные связи карбоксильных групп участвовали в образовании частиц комплекса, то этот эффект проявлялся бы при больших составах. Однако данные рис. 4а не подтверждают такое предположение.

Наблюдаемое различие при переходе от солевой формы сополимера к кислой можно объяснить тем, что при замене противоиона происходит разрушение ион-дипольных взаимодействий и/или их замена на водородные связи. Таким образом, можно предположить, что в системе ПВС–ПССМНa проигрыш в энтропии при связывании макромолекул в комплекс компенсируется суммарным выигрышем энергии водородных связей и ион-дипольных взаимодействий. В системе же ПВС–ПССМН энергии водородных связей оказывается недостаточно для того, чтобы скомпенсировать проигрыш энтропии.

Проигрыш в энтропии при связывании макромолекул в комплекс связан с уменьшением количества частиц в результате комплексообразования, а выигрыш в энергии обусловлен образованием связей между полимерными компонентами. При переходе от солевой формы сополимера к кислой единственное изменение заключается в замене противоиона, соответственно, единственное, что может происходить в системе с точки зрения взаимодействий – это замена ион-дипольных взаимодействий в случае солевой формы сополимера на водородные связи в случае кислой формы сополимера.

Смеси ПВС и ПССМН в разбавленных растворах исследовали также методом динамического светорассеяния. Для подавления полиэлектролитного эффекта работу проводили в присутствии низкомолекулярной соли (0.1 М. NaCl). По данным динамического светорассеяния, средний гидродинамический радиус клубков равен 10 нм для ПВС и 6 нм для ПССМН. Для всех исследованных смесей (величины массовых долей сополимера ω составляют 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8) значения R_h составляют 8 ± 2 нм. На рис. 5 представлены распределения по размерам для ПВС, ПССМН и их смесей различного состава.

Видно, что величины R_h для смесей ПВС и ПССМН лежат в интервале между R_h ПВС (10 нм) и R_h ПССМН (6 нм). Это означает, что в системе не образуются частицы с размером, значительно превышающим указанный интервал размеров 6–10 нм,

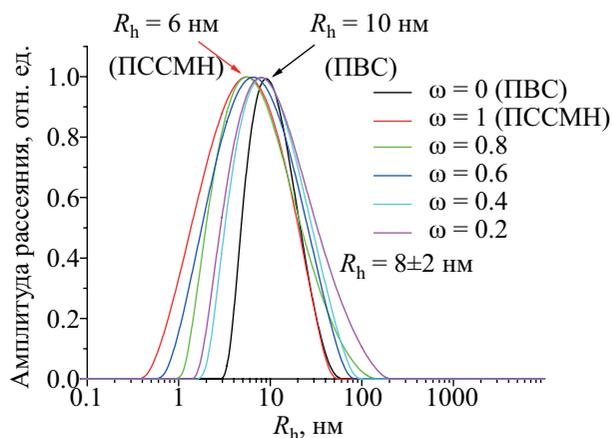


Рис. 5. Распределение амплитуды рассеяния ПВС, ПССМН и их смеси составов $\omega = 0.2-0.8$ по гидродинамическим радиусам. Угол рассеяния 90° , 25°C .

которые могли бы соответствовать стабильным мультимакромолекулярным частицам. Это означает, что в смесях не происходит образования крупных ассоциатов макромокул, и подтверждает вывод, полученный из данных статического светорассеяния.

Для исследования смесей в полуразбавленных растворах зависимость динамической вязкости растворов ПССМН–ПВС при концентрации 10% от состава смесей измеряли при различных температурах в интервале 25–60°C. Результаты приведены на рис. 6. В отличие от смесей растворов ПВС с натриевой формой сополимера, все исследованные смеси растворов ПВС с кислой формой сополимера оказались прозрачными и однородными.

Для оценки совместимости полимеров сопоставили экспериментальные значения вязкости, полученные при разных температурах и составах, с аддитивной величиной, как описано выше. На рис. 6 рассчитанные аддитивные зависимости показаны линиями, а экспериментально измеренные величины – точками. Как видно из рис. 6, наблюдается повышение экспериментальных величин вязкости по сравнению с величинами, полученными из аддитивного соотношения, для всех исследованных массовых долей сополимера. Это соответствует ситуации двух совместимых взаимодействующих полимеров. Отклонение от рассчитанной аддитивной зависимости значительно при температурах

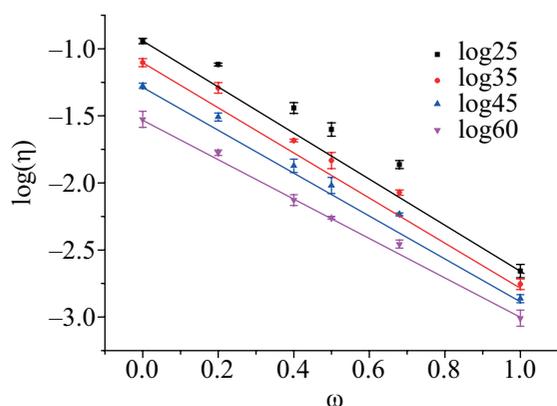


Рис. 6. Зависимость экспериментальных и рассчитанных аддитивных величин логарифма динамической вязкости от состава смесей ПВС–ПССМН. Линии соответствуют рассчитанным аддитивным зависимостям, точки – экспериментальным данным. Суммарная концентрация полимеров – 10 мас%.

25 и 35°C и практически исчезает при повышении температуры до 60°C. Полученные данные показывают, что в полуразбавленных растворах существует взаимодействие между ПВС и ПССМН, которое осуществляется за счет слабых, температурно-чувствительных связей. Наиболее вероятный механизм такого взаимодействия – это образование системы водородных связей между гидроксильными группами ПВС и атомами кислородасульфо- и карбоксильных групп сополимера (рис. 7).

Полученные нами температурные зависимости вязкости исследуемых систем (для ПССМНa и ПССМН) были проанализированы с использованием активационной теории Аррениуса–Френкеля–Эйринга [22] для определения активационных параметров вязкого течения. Уравнение использовали в логарифмической форме (4):

$$\ln(\eta) = \ln(A) - \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

Энтальпию активации вязкого течения определяли по тангенсу угла наклона графика $\ln(\eta) = f(1/T)$, а по пересечению с осью ординат определяли энтропию вязкого течения в предположении, что предэкспоненциальный член уравнения A соответствует энергии

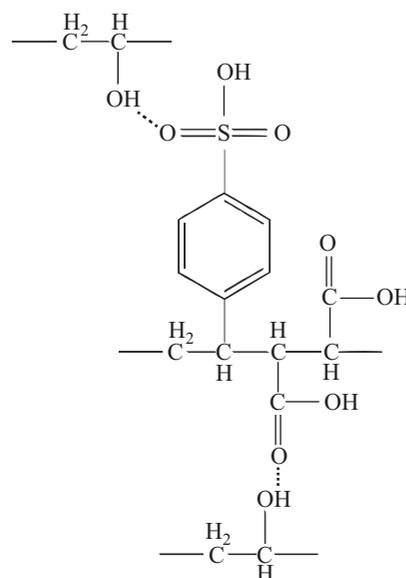


Рис. 7. Схематическое изображение комплекса ПВС–ПССМН, пунктирными линиями обозначены водородные связи.

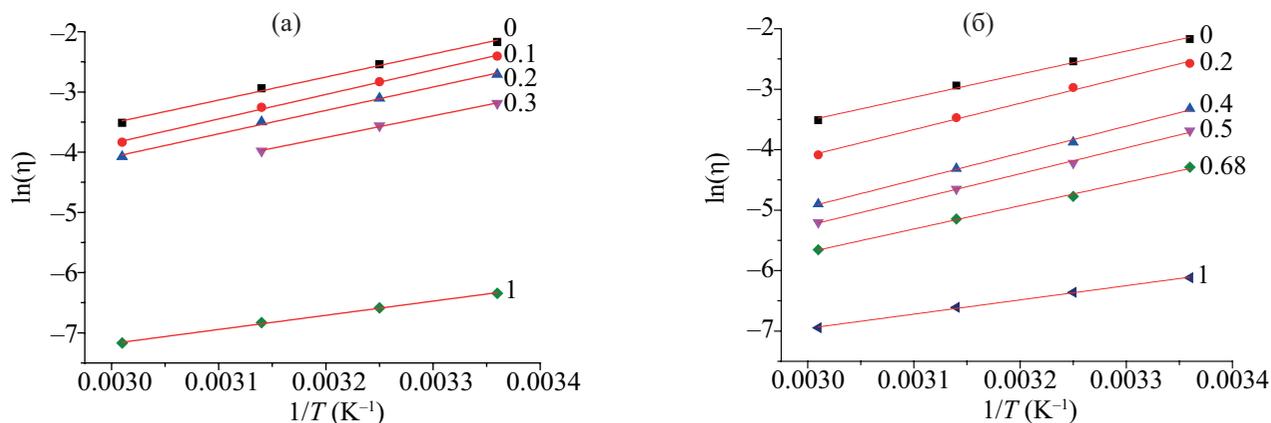


Рис. 8. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры для различных составов $[\omega_{\text{мас\%}}(\text{ПССМNa})]$ (а) и $[\omega_{\text{мас\%}}(\text{ПССМН})]$ (б). Суммарная концентрация полимеров 10 масс. %.

тепловых колебаний атомов и для всех жидкостей приблизительно равен 10^{-4} Па·с (рис. 8).

Из рис. 8 видно, что в обоих случаях данные хорошо линеаризуются в координатах натуральный логарифм динамической вязкости – обратная температура. На рис. 9 представлены зависимости энтальпии (а) и энтропии (б) активации вязкого течения от состава полимерного раствора для кислой и солевой форм соответственно.

Из полученной зависимости энтальпии активации вязкого течения смесей ПВС с ПССМNa, представленной на рис. 9а, видно, что для смесей всех составов, как и для чистых полимерных компонентов, энтальпия активации вязкого течения $\Delta H^\ddagger > 0$.

Сначала с ростом содержания ПССМNa энтальпия вязкого течения возрастает, а затем при дальнейшем увеличении состава уменьшается. Это подтверждает образование интерполимерного комплекса между макромолекулами ПВС и ПССМNa, причем наиболее прочная структура наблюдается при составе 0.1. Как видно из зависимости энтальпии активации вязкого течения смесей ПВС с ПССМН, представленной также на рис. 9а, для смесей всех составов, как и для чистых полимерных компонентов, энтальпия активации вязкого течения $\Delta H^\ddagger > 0$. Видно также, что сначала с ростом содержания ПССМН энтальпия вязкого течения возрастает приблизительно до состава 0.4, а затем при дальнейшем увеличении состава уменьшается.

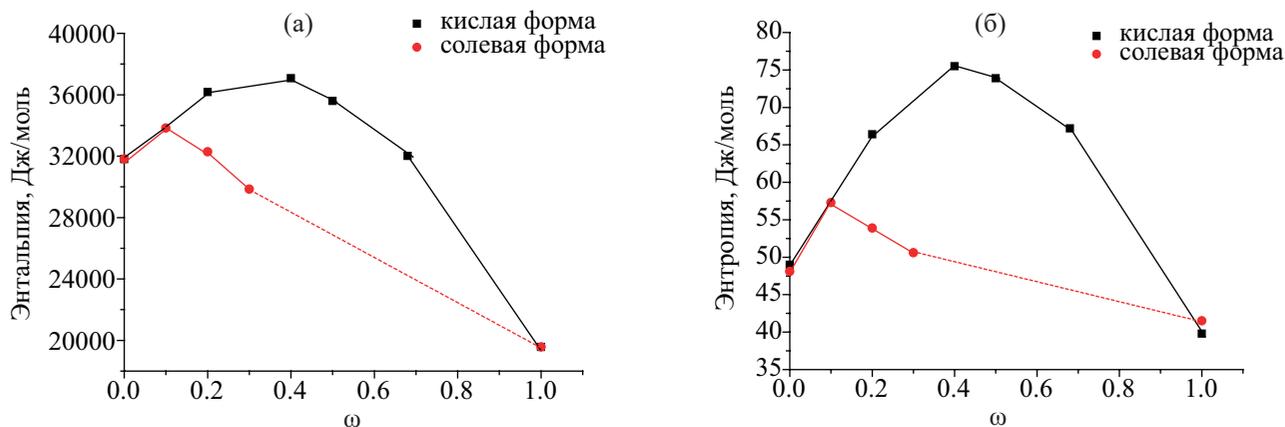


Рис. 9. Зависимость энтальпии (а) и энтропии (б) активации вязкого течения от состава полимерного раствора.

Знак и величина ΔS_B отражает механизм процесса течения [22]. Если превалирует процесс разрушения структуры раствора, то при каждом акте течения система становится менее упорядоченной, поэтому значение энтропии активации положительно. Если превалирует процесс разворачивания и ориентации макромолекул, то система становится при течении более упорядоченной, и энтропия активации отрицательна. Для всех исследованных систем как ПВС с ПССМNa, так и ПВС с ПССМН, значения ΔS^\ddagger положительны (рис. 9б), и максимальная величина ΔS^\ddagger соответствует составам $\omega_{\text{мас}\%}(\text{ПССМNa}) = 0.1$ и $\omega_{\text{мас}\%}(\text{ПССМН}) = 0.4$. Положительные значения ΔS^\ddagger характерны для структурированных систем. Из данных, представленных на рис. 9б, видно, что смеси всех исследованных составов значительно более структурированы, чем растворы исходных полимеров. При этом состав смесей, при котором наблюдается максимальное структурирование, соответствует составу, отвечающему наиболее сильному взаимодействию компонентов (рис. 9а).

Как было описано в нашей работе [20], исследование концентрационной зависимости вязкости комплексов ПВС–ПССМNa показало исчезновение режима полуразбавленных растворов без зацеплений. Поэтому представлялось интересным изучить концентрационные режимы комплексов ПВС с сополимером в кислой форме и сравнить их с аналогичными режимами для комплексов ПВС с сополимером в солевой форме (в зависимости от концентрации полимеров $\text{pH} \approx 1\text{--}2$ и $9\text{--}10$ соответственно). Определение границ концентрационных режимов в растворах комплексов ПВС–ПССМН, ПВС и ПССМН проводили методом капиллярной вискозиметрии. На рис. 10 представлены зависимости логарифма удельной вязкости от логарифма концентрации ПВС, ПССМН и комплекса ПВС–ПССМН с массовой долей сополимера $\omega = 0.2$. Зависимости в этих координатах были проанализированы в соответствии со скейлинговой моделью для незаряженных полимеров (ПВС) [23] и полиэлектролитов (ПССМNa и ПССМН) [15].

Как видно, концентрационная зависимость удельной вязкости в логарифмических координатах для ПВС (рис. 10, кривая 1) состоит из трех линейных участков. Начальный участок ($c \leq 3\%$) имеет угловой наклон 1.2, т. е. в данном диапазоне концентраций

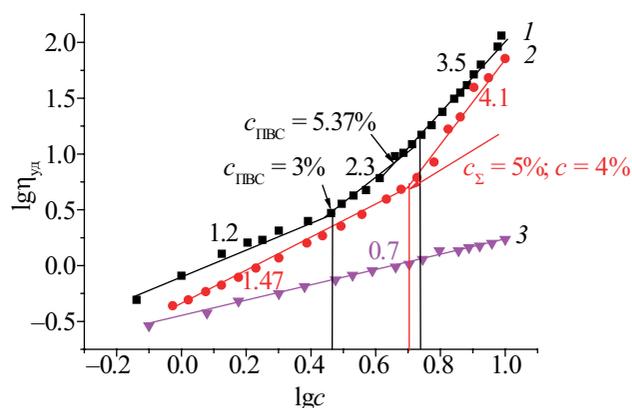


Рис. 10. Зависимость логарифма удельной вязкости ПВС (1), ПССМН (2) и их смеси с массовой долей сополимера $\omega = 0.2$ (3) от логарифма концентрации. Стрелками показаны границы концентрационных режимов.

$\eta_{\text{уд}} \propto c_{1,2}$, что, согласно скейлинговой модели, соответствует разбавленному раствору неионогенного полимера. Концентрация, при которой происходит изменение наклона зависимости, соответствует концентрации кроссовера c^* . Угловым наклоном второго линейного участка ($3 \leq c \leq 5\%$) равен 2.3. Скейлинговое соотношение $\eta_{\text{уд}} \propto c_2$ соответствует полуразбавленному режиму раствора без зацеплений для незаряженного полимера. Смена углового наклона после этого участка кривой отвечает концентрации образования зацеплений c_e . В интервале концентраций $c \geq 5\%$ $\eta_{\text{уд}} \propto c_{3,5}$, что соответствует полуразбавленному зацепленному режиму.

Важно отметить, что наклоны концентрационной зависимости вязкости на втором и третьем участке не превышают значений, предсказываемых скейлинговой моделью для растворов неассоциирующих полимеров. Это означает, что увеличение концентрации не сопровождается образованием межцепных водородных связей между функциональными группами ПВС. Такой результат обусловлен взаимодействиями исключенного объема, препятствующими взаимопроникновению клубков ПВС в хорошем растворителе ($A_2 = 5.2 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot см³/г² [20]). В случае же ассоциирующих полимеров наклон концентрационной зависимости вязкости в полуразбавленных растворах оказывается существенно больше, как видно, например, из сравнения данных для полиакриловой и полиметакриловой кислот в водных растворах [24].

На рис. 10 (кривая 3) приведена зависимость логарифма удельной вязкости ПССМН от логарифма концентрации. Данная зависимость аппроксимируется прямой с наклоном 0.7, что соответствует полуразбавленному раствору полиэлектролита без зацеплений (теоретический наклон 0.5, экспериментально полученные для различных полиэлектролитов значения лежат в интервале 0.5–0.9). Таким образом, сополимер не образует сетку зацеплений во всем исследованном диапазоне концентраций. Причиной является невысокая степень полимеризации, недостаточная для формирования сетки. Следует отметить, что для бессолевых растворов полиэлектролитов значения концентрации кроссовера c^* , как правило, очень малы [15]. В нашем случае, как можно предположить, c^* меньше нижнего предела исследованных концентраций.

Концентрационная зависимость удельной вязкости комплекса ПВС и ПССМН в логарифмических координатах (рис. 10, кривая 2) состоит из двух линейных участков. Начальный участок ($c \leq 5\%$) характеризуется угловым наклоном 1.47, т. е. данный диапазон концентраций соответствует разбавленному раствору неионогенного полимера. Угловым наклоном второго линейного участка ($c \geq 5\%$) равен 4.1, что соответствует полуразбавленному зацепленному режиму. Таким образом, для комплексов ПВС–ПССМН, как и для комплексов ПВС–ПССМNa, наблюдается исчезновение полуразбавленного режима без зацеплений. Следует отметить, что наклон второго участка (4.1) заметно выше, чем для ПВС в отсутствие сополимера (3.5), что указывает на появление межцепных взаимодействий в полуразбавленных растворах комплексов.

Важно отметить, что изменение концентрационного режима происходит при суммарной концентра-

ции полимеров 5%. При этом концентрация ПВС составляет порядка 3%, что близко к концентрации кроссовера в растворах ПВС в отсутствие комплексообразователя. Поэтому полученные данные можно объяснить следующим образом: цепочки сополимера примерно в 10 раз короче цепей ПВС (степени полимеризации составляют 1291 для ПВС и 132 для ПССМН). В области кроссовера клубки ПВС сближаются, и короткие цепочки сополимера, который сам по себе не способен образовывать сетку, связывают между собой соседние клубки ПВС, тем самым структурируя раствор (рис. 11).

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование смесей ПВС с ПССМNa и ПВС с ПССМН в водных растворах показало, что природа противоиона сополимера оказывает значительное влияние на взаимоотношения между полимерными компонентами как в разбавленных, так и в полуразбавленных растворах. При смешении ПВС с ПССМNa в разбавленных происходит формирование комплексов по наиболее вероятному механизму – образованию межцепных водородных связей между атомом водорода гидроксильной группы ПВС и атомом кислорода сульфогруппы и/или карбоксильной группы в составе ПССМNa (также возможны ион-дипольные взаимодействия между гидроксильной группой в составе ПВС и карбоксильными и/или сульфонатными группами в составе ПССМNa). При смешении ПВС с ПССМН в разбавленных растворах компоненты не взаимодействуют, что связано с изменением типа возможных взаимодействий между компонентами при замене ионов натрия в составе ПССМNa на протоны, т. е. с исключением возможности ион-дипольных взаимодействий. Можно предположить, что энергии водородных связей недостаточно для того, чтобы компенсировать уменьшение энтропии при образовании комплекса.

Особый интерес представляет система ПВС–ПССМН, в которой комплексы образуются в полуразбавленных растворах, но полностью диссоциируют на компоненты в разбавленном режиме. Причина такого различного поведения заключается в том, что в полуразбавленном режиме весь объем раствора заполнен полимерными клубками, и цепочки сополимера могут мигрировать между соседними

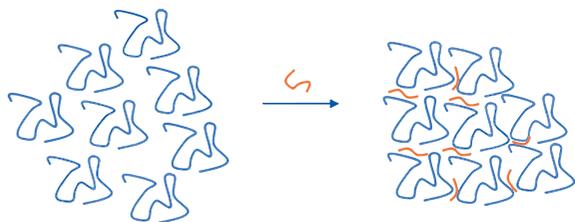


Рис. 11. Схематическое изображение структурирования раствора ПВС в области кроссовера в присутствии цепочек сополимера.

клубками ПВС, не теряя свою трансляционную энтропию и при этом сохраняя выигрыш в энергии взаимодействий.

При смешении ПВС с сополимером в полуразбавленных растворах независимо от природы противоиона комплексы ПВС–сополимер образуются, однако свойства их отличаются. Комплексы ПВС–ПССМNa являются водорастворимыми только до массовой доли ω сополимера не более 0.3, при превышении которой они выделяются в фазу коацервата, состав которого не зависит от состава смеси и приблизительно равен 0.18 ± 0.03 . Комплексы ПВС–ПССМН являются водорастворимыми во всем изученном интервале составов. Наблюдаемое отличие связано с изменением типа возможных взаимодействий между компонентами при замене ионов натрия в составе ПССМNa на протоны, т. е. с заменой ион-дипольных взаимодействий на водородные связи.

Взаимодействие полимерных компонентов независимо от природы противоиона приводит к изменению границ концентрационных режимов растворов ПВС: в присутствии сополимера концентрация кроссовера c^* возрастает, а концентрация образования сетки зацеплений c_e уменьшается. В результате в растворах комплексов исчезает полуразбавленный режим без зацеплений. В полуразбавленном режиме образование комплекса с сополимером приводит к дополнительному структурированию раствора за счет связывания соседних макромолекул ПВС цепочками сополимера.

Образование водорастворимых комплексов ПВС–ПССМН во всем изученном интервале составов в отличии от фазового разделения по типу коацервации в системе ПВС–ПССМNa при массовой доле сополимера более 0.3 обосновывает перспективность использования смесей ПВС–ПССМН для создания пленкообразующих композиций на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поливиниловый спирт (степень деацетилирования >99%) и натриевую соль сополимера стиролсульфокислоты и малеиновой кислоты (3:1), производства фирмы «Sigma Aldrich» использовали без предварительной очистки. Измеренные нами методом статического светорассеяния среднемассовые молекулярные массы и рассчитанные из

них степени полимеризации P_w составили 56800 ($P_w = 1291$) и 25400 ($P_w = 132$) г/моль для ПВС и ПССМNa соответственно. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, деионизированную системой ионообменных колонок MilliQ (Millipore, США). Для приготовления солевых растворов использовали хлорид натрия (Химреактив, Россия).

Замену ионов натрия на протоны в ПССМNa осуществляли следующим образом: ПССМNa растворяли в избытке H_2SO_4 (1 М. раствор ПССМNa в 5 М. растворе серной кислоты) и перемешивали в течение 3 сут. Затем полученный раствор диализовали против воды в течение 3 сут. Полученный раствор кислой формы сополимера (ПССМН) сушили лиофильно. Полноту замены противоиона контролировали потенциометрическим титрованием.

Для измерений методом светорассеяния исходные растворы ПВС и ПССМNa(H) готовили растворением навесок полимеров в 0.1 М. NaCl при перемешивании в течение суток. Раствор ПВС прогревали при $65^\circ C$ в течение 2.5 ч. Смеси готовили, добавляя рассчитанное количество 1%-ного раствора ПССМNa(H) к 1%-ному раствору ПВС. Массовую долю ПССМNa(H) в смесях рассчитывали по формуле (2).

Рабочие растворы готовили из исходных методом последовательных разбавлений. Перед измерениями растворы очищали от пыли фильтрованием через мембранные фильтры (материал мембраны гидрофилизированный тефлон, средний диаметр пор 0.22 мкм).

Для измерений методом вискозиметрии исходные растворы ПВС и ПССМNa(H) готовили растворением навесок полимеров в воде при перемешивании в течение суток. Раствор ПВС прогревали при $65^\circ C$ в течение 2.5 ч. Смеси готовили, добавляя рассчитанное количество 5(или 10)%-ного раствора ПССМNa(H) к 5(или 10)%-ному раствору ПВС. Массовую долю ПССМNa(H) в смесях рассчитывали, как указано выше.

Относительную вязкость растворов $\eta_{отн}$ определяли в капиллярном вискозиметре Уббелодде с подвешенным мениском, время истечения растворителя $t_0 = 47$ с ($25^\circ C$). Перед измерением образцы термостатировали в течение 15 мин, температуру в ячейке поддерживали с точностью $\pm 0.2^\circ C$. Динамическую вязкость рассчитывали по формуле (5):

$$\eta = \frac{t\eta_0}{t_0}, \quad (5)$$

где t – время истечения раствора, η_0 – вязкость растворителя (воды) при данной температуре. Удельную вязкость $\eta_{уд}$ рассчитывали по формуле (6):

$$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1. \quad (6)$$

Измерения статического и динамического светорассеяния проводили с помощью фотометра Photocor Complex производства ООО «Фотокор» (Россия) с He-Ne лазером мощностью 10 мВт в качестве источника света с длиной волны $\lambda = 633$ нм. Поскольку индикатрисы рассеяния для всех образцов оказались симметричными, измерения молекулярных масс проводили под углом 90° к направлению падающего света. Температуру в измерительной ячейке поддерживали $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Обработку результатов статического светорассеяния проводили по уравнению Дебая (7):

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c, \quad (7)$$

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 (\partial n / \partial c)^2}{\lambda_0^4 N_A},$$

где K – оптическая постоянная раствора, моль·см²·г⁻²; c – концентрация раствора, г/см³; R_θ – отношение Рэлея, см⁻¹; A_2 – второй вириальный коэффициент, моль·см³·г⁻².

Инкременты показателя преломления растворов измеряли с использованием дифференциального лазерного рефрактометра Орtilab T-Rex (Wyatt, США) при длине волны 633 нм и температуре 25°C . Корреляционные функции флуктуации интенсивности рассеянного света при измерении динамического светорассеяния регистрировали с помощью 288-канального коррелятора Photocor-FC с псевдо кросс-корреляционной системой счета фотонов. Полученные данные обрабатывали с использованием программы DynaLS, результатом являлись распределения рассеивающих частиц по гидродинамическим радиусам.

Для определения состава фаз при фазовом разделении растворы выдерживали в течение недели, затем

центрифугировали в течение 20 мин при скорости 3500 об/мин. Верхнюю фазу отделяли декантацией. Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Helios α (Thermo Fisher Scientific, США) с разрешением 1 нм в кварцевой кювете с длиной оптического пути 10 мм. Концентрацию ПССМNa в фазах определяли спектрофотометрически по пику поглощения при длине волны $\lambda = 260$ нм (коэффициент экстинкции $\epsilon = 167 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Затем фазы сушили до постоянной массы в сушильном шкафу при 110°C и определяли содержание ПВС гравиметрически, как разницу между массой сухого остатка и массой ПССМNa. Составы фаз характеризовали отношением мольной концентрации заряженных групп сополимера к мольной концентрации звеньев ПВС: $Z = c(\text{ПССМNa})/c(\text{ПВС})$.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках проекта “Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений” (номер АААА-А21-121011990022-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Teodorescu M., Bercea M., Morariu S. // Colloids Surf. (A). 2018. Vol. 559. P. 325. doi 10.1016/j.colsurfa.2018.09.062
2. Eckelt A., Eckelt J., Wolf B.A. // Macromol. Rapid Commun. 2012. Vol. 33. P. 1933. doi 10.1002/marc.201200431
3. Chasib K.F., Kadhim B.M. // Recent Adv. Petrochem. Sci. 2018. Vol. 6. N 5. P. 555699. doi 10.19080/RAPS-CI.2018.06.555699
4. Wanchoo R., Narula M., Thakur A. // J. Polym. Mater. 2007. Vol. 24. P. 57.
5. Tang X., Ma N., Xu H., Zhang H., Zhang Q., Cai L., Otake K., Yin P., Kitagawa S., Horike S., Gu C. // Mater. Horiz. 2021. Vol. 8. P. 3088. doi 10.1039/d1mh01147b
6. Chiu Y.-H., Huang T.-Y., Lin K.-T., Wan K.-C., Huang Y.-H., Yang Y.-P., He C.-T., Wei H.-Y., Hsu T.-C., Su C.-J., Wang C.-A., Huang Y.-C., Ruan J., Jeng U.-S., Hsu B.B.Y. // MRS Commun. 2024. Vol. 14. P. 1395. doi 10.1557/s43579-024-00654-0
7. Тагер А.А., Аникеева А.А., Адамова Л.В., Андреева В.М., Кузьмина Т.В., Циплоткина М.В. // Высокомогл. соед. (А). 1971. Т. 13. № 3. С. 659; Tager A.A., Anikayeva A.A., Adamova L.V., Andreyeva V.M., Kuz'mina T.A., Tsilipotki-

- na M.V. // Polym. Sci. USSR. 1971. Vol. 13. N 3. P. 751. doi 10.1016/0032-3950(71)90042-6
8. Hara C., Matsuo M. // Polymer. 1995. Vol. 36. N 3. P. 603. doi 10.1016/0032-3861(95)91570-W
 9. Кленин В.И., Федусенко И.В., Клохтина Ю.И. // Высокомогл. соед. (А). 2003. Т. 45. № 12. С. 2054; Klenin J., Fedusenko I.V., Klokhkina Yu.I. // Polym. Sci. (A). 2003. Vol. 45. N 12. P. 1231.
 10. Василевская В.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомогл. соед. (Б). 1987. Т. 29. № 12. С. 930.
 11. Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомогл. соед. (А). 1986. Т. 28. № 2. С. 316; Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // Polym. Sci. USSR. 1986. Vol. 28. N 2. P. 348. doi 10.1016/0032-3950(86)90090-0
 12. Fredrickson G.H., Xie S., Edmund J., Le M.L., Sun D., Grzetic D.J., Vigil D.L., Delaney K.T., Chabinyс M.L., Segalman R.A. // ACS Polym. Au. 2022. Vol. 2. P. 299. doi 10.1021/acspolymersau.2c00026
 13. Kang M.-S., Choi Y.-J., Moon S.-H. // J. Membr. Sci. 2002. Vol. 207. P. 157. doi 10.1016/S0376-7388(02)00172-2
 14. Kim D.S., Guiver M.D., Nam S.Y., Yun T.I., Seo M.Y., Kim S.J., Hwang H.S., Rhim J.W. // J. Membr. Sci. 2006. Vol. 281. P. 156. doi 10.1016/j.memsci.2006.03.025
 15. Dobrynin A.V., Rubinstein M., Colby R.H. // Macromolecules. 1995. Vol. 28. N 6. P. 1859. doi 10.1021/ma00110a021
 16. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1988.
 17. Rubinstein M., Colby R.H., Dobrynin A.V. // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 73. N 20. P. 2776. doi 10.1103/PhysRevLett.73.2776
 18. Tam K.C., Tiu G. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1993. Vol. 46. N 2–3. P. 275.
 19. Dobrynin A.V., Rubinstein M. // Prog. Polym. Sci. 2005. Vol. 30. P. 1049. doi 10.1016/j.progpolymsci.2005.07.006
 20. Литманович Е.А., Пышкина О.А., Оченков Д.Е., Панцерная С.А., Гроссман Р.В., Савченкова В.Е., Жилкин М.В., Сергеев В.Г. // Высокомогл. соед. (А). 2023. Т. 6. № 6.; Litmanovich E.A., Pyshkina O.A., Ochenkov D.E., Pantsernaya S.A., Grossman R.V., Savchenkova V.E., Zhilkin M.V., Sergeev V.G. // Polym. Sci. (A). 2023. Vol. 65. N 6. P. 616. doi 10.1134/S0965545X23600588
 21. Бартенеv Г.М., Вишницкая Л.А. // Высокомогл. соед. 1964. Т. 6. № 4. P. 751; Bartenev G.M., Vishnitskaya L.A. // Polym. Sci. USSR. 1964. Vol. 6. N 4. P. 824. doi 10.1016/0032-3950(64)90236-9
 22. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
 23. Rubinstein M., Colby R.H. Polymer physics. New York: Oxford University Press, 2003. Vol. 23.
 24. Филякин А.М., Литманович Е.А., Петров О.Б., Касаикин В.А. // Высокомогл. соед. (А). 2003. Т. 45. № 9. С. 15174; Filyakin A.M., Litmanovich E.A., Petrov O.B., Kasaikin V.A. // Polym. Sci. (A). 2003. Vol. 45. N 6. P. 616.

Effect of the Counterion of Styrenesulfonic and Maleic Acid Copolymer on the Properties of Its Complexes with Polyvinyl Alcohol

D. E. Ochenkov¹, S. A. Pantsernaya¹, A. A. Neudakhina¹, R. V. Grossman¹,
O. A. Pyshkina^{1,*}, V. G. Sergeev¹, and E. A. Litmanovich¹

¹ *M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119992 Russia*

**e-mail: pyshkina@gmail.com*

Received December 20, 2024; revised February 26, 2025; accepted March 12, 2025

In this work, the interaction of a copolymer of styrene sulfonic and maleic acids in acidic and salt forms with polyvinyl alcohol in a wide concentration range was studied using light scattering and viscometry methods, and it was shown that the nature of the copolymer counterion has a significant effect on the properties of the resulting interpolymer complexes. In dilute solutions, polyvinyl alcohol interacts only with the salt form of the copolymer. In semi-dilute solutions, both forms of the copolymer interact with polyvinyl alcohol, but water-soluble complexes for all ratios of the copolymer and polyvinyl alcohol are formed only with the participation of the acid form of the copolymer.

Keywords: interpolymer complexes, hydrogen bond, ion-dipole bond, semi-dilute polymer solutions