

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 535.37:539.199:541.64

**ОПТИМАЛЬНЫЙ РАЗМЕР ГИДРОФОБНЫХ АССОЦИАТОВ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННОГО
ПОЛИАКРИЛАМИДА****Ю. А. Шашкина, В. А. Смирнов, О. Е. Филиппова***(кафедра физики полимеров и кристаллов)*

E-mail: shashkina@polly.phys.msu.ru

Исследована гидрофобная ассоциация гидрофобно модифицированного полиакриламида в водных растворах методом флуоресцентной спектроскопии с использованием пирена в качестве зонда. Показано, что повышение содержания ассоциирующих н-нонилакриламидных звеньев в полимере приводит к увеличению количества гидрофобных ассоциатов, при этом средний размер одного ассоциата не меняется. Аналогичные закономерности наблюдаются и в солевой среде (в присутствии хлорида натрия), однако в этом случае средний размер ассоциатов существенно выше.

Введение

Ассоциирующие полимеры привлекают к себе большое внимание благодаря их способности к молекулярной самоорганизации. Они содержат гидрофильные звенья, обеспечивающие растворимость полимера в воде, и гидрофобные звенья, ответственные за ассоциацию. Образование межмолекулярных ассоциатов приводит к увеличению вязкости растворов и в конечном счете к образованию физического геля, в котором ассоциаты играют роль сшивок между полимерными цепями [1–6]. Благодаря этому свойству ассоциирующие полимеры находят широкое применение в качестве загустителей в косметике, в медицине, в пищевой промышленности, в производстве красок на водной основе, в добыче нефти [7–10]. Одним из перспективных ассоциирующих полимеров является гидрофобно модифицированный полиакриламид (ГМ ПААм). Он используется в нефтедобыче для предотвращения проникновения воды в скважину [9, 10].

Ассоциирующие свойства ГМ-полиэлектролитов можно регулировать в широких пределах, варьируя содержание гидрофобных ассоциирующих звеньев, способствующих ассоциации, и гидрофильных заряженных звеньев, противодействующих ассоциации. Влияние этих факторов на реологические свойства растворов ГМ ПААм широко исследовано в работах [1, 2, 7], однако при этом практически не уделялось внимания изучению гидрофобной ассоциации на молекулярном уровне, т.е. определению доли гидрофобных групп, включенных в ассоциаты, концентрации ассоциатов и их агрегационного числа (числа гидрофобных групп в ассоциате). В то же время такую информацию необходимо иметь, так как именно эти ассоциаты ответственны за повышение вязкости растворов ассоциирующего полимера.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы охарактеризовать на молекулярном уровне гидрофобную ассоциацию ГМ ПААм с разным содержанием гидрофобных звеньев в водных средах. Исследуемый полимер, помимо акриламидных звеньев, содержал 10 мол.% заряженных звеньев 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоната натрия и 0.5–1.5 мол.% гидрофобных н-нонилакриламидных звеньев. Гидрофобная ассоциация была исследована с помощью двух методов — солюбилизации гидрофобного модельного вещества и самотушения флуоресцентного зонда.

Экспериментальная часть

Хлорид натрия использовали без предварительной очистки. Пирен («Fluka», чистота > 97%) дополнительно очищали двукратной перекристаллизацией из этанола в воду. Этанол («Fluka») перегоняли, проводя отбор фракций с температурой кипения 77.5–77.8°C. Деионизованную воду получали очисткой дистиллированной воды на установке Milli-Q фирмы Millipore Waters.

Образцы ГМ ПААм, химическое строение которых приведено на рис. 1, были синтезированы с помощью мицеллярной радикальной сополимеризации акриламида, н-нонилакриламида (0.5–1.5 мол.%) и 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоната натрия (10 мол.%) по методике, описанной в работе [11]. Молекулярную массу полученных полимеров определяли с помощью гель-проникающей хроматографии в смешанном растворителе, содержащем 70 об.% 0.1 М раствора NaNO_3 в воде и 30 об.% ацетонитрила, используя в качестве стандарта сульфированный полистирол. Молекулярная масса ГМ ПААм составляла около 2×10^6 г/моль.

Величину концентрации перекрывания полимерных клубков C^* полученного ГМ ПААм оценили

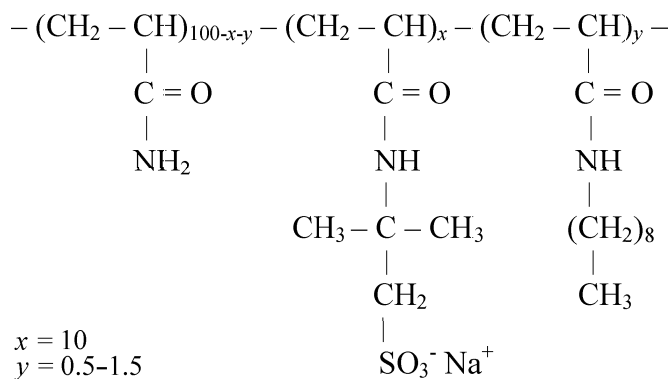


Рис. 1. Химическая структура ГМ-полимера на основе полиакриламида, использованного в настоящей работе

по следующей формуле: $C^* \approx 1/[\eta]$, где $[\eta] = 9.33 \times 10^{-3} \text{ М}^{0.75}$ [12]. Показано, что величина C^* составляет 0.2 вес.%.

Образцы для проведения спектральных измерений были приготовлены следующим образом. На весах взвешивали навеску сухого полимера и доливали деионизованную воду, чтобы концентрация полимера в воде была 2 вес.%. Затем водный раствор полимера перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 сут. Через 3 сут, когда раствор становился гомогенным, из него готовили серию растворов по 1 мл, в каждый из которых добавляли раствор пирена в этаноле определенной концентрации в диапазоне $8 \times 10^{-4} - 4.8 \times 10^{-3}$ моль/л. Таким образом, в каждой серии концентрация полимера была постоянной, а концентрация пирена изменялась. Затем образцы оставляли на 3 сут при комнатной температуре до проведения измерений. Аналогичным способом готовили водные растворы полимеров в присутствии NaCl.

Концентрацию пирена в растворах ассоциирующего полимера определяли спектрофотометрически по поглощению на длине волны 338 нм. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Hewlett-Packard 8452A в кварцевых кюветах толщиной 1 см.

Концентрацию гидрофобных ассоциатов в растворах ассоциирующего полимера определяли методом самотушения флуоресцентного зонда согласно методике, описанной в работах [5, 11]. Для расчета концентрации гидрофобных ассоциатов $[C]$ использовали соотношение $\ln([Py_1]/[Py]) = -[Py]/[C]$. Полную концентрацию пирена $[Py]$ определяли из спектра поглощения пирена. Полную концентрацию ассоциатов, содержащих одну молекулу пирена, $[Py_1]$, определяли из спектра флуоресценции пирена.

Спектры флуоресценции пирена измеряли на спектрофлуориметре Хитахи MPF-4. Длина волны возбуждения составляла 338 нм. Спектральная ширина щелей составляла 4 мм.

Результаты и обсуждение

Бессолевыe растворы. Известно, что гидрофобный зонд пирен имеет низкую растворимость в воде

(7×10^{-7} моль/л) [13]. Однако если в водной среде присутствуют гидрофобные ассоциаты, то растворимость пирена существенно повышается, что связано с сольбилизацией гидрофобных молекул пирена внутри ассоциатов. Чем больше объем гидрофобных ассоциатов в системе, тем выше растворимость пирена.

На рис. 2 представлены зависимости оптической плотности полосы поглощения на длине волны 338 нм от концентрации добавленного пирена в водных растворах полимеров $[C_{Py}]$, содержащих 0.5 мол.% (кривая 1), 1 мол.% (кривая 2) и 1.5 мол.% (кривая 3) н-нонилакриламидных гидрофобных звеньев. Видно, что при низких концентрациях пирена величина оптической плотности на длине волны 338 нм увеличивается прямо пропорционально концентрации пирена. Затем при некоторой концентрации пирена на указанных зависимостях достигается предел и величина оптической плотности перестает меняться, что указывает на насыщение раствора ассоциирующего полимера пиреном: раствор полимера больше не способен сольбилизовать добавленный пирен. Концентрация пирена, при которой происходит насыщение, характеризует величину предельной растворимости пирена в системе.

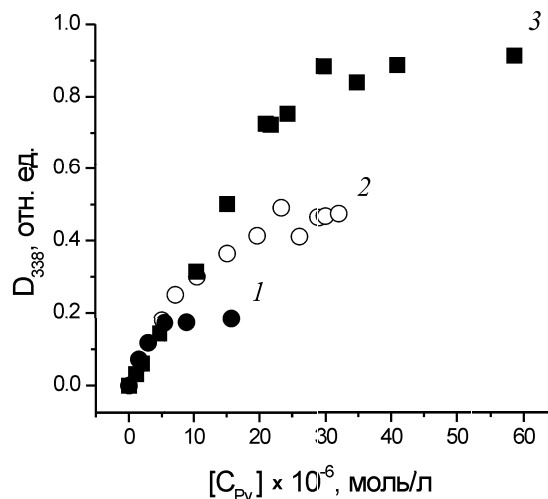


Рис. 2. Зависимость оптической плотности полосы поглощения на длине волны 338 нм от концентрации добавленного пирена для растворов полимеров, содержащих 0.5 мол.% (1), 1 мол.% (2) и 1.5 мол.% (3) н-нонилакриламидных гидрофобных звеньев (растворитель — вода, концентрация полимеров 2 вес.%)

Из рис. 2 видно, что по мере увеличения доли гидрофобных звеньев в цепи полимера предельная растворимость пирена увеличивается. Используя полученное значение предельной растворимости пирена, мы рассчитали долю гидрофобных групп, включенных в ассоциаты, по методике, предложенной в работе [11]. Данные представлены в таблице. Видно, что чем выше доля гидрофобных звеньев в цепи полимера, тем больше доля гидрофобных групп, включенных в ассоциаты, что связано с повышением концентрации ассоциирующих групп. Из таблицы видно, что не все гидрофобные звенья

включены в ассоциаты. Полученный результат согласуется с данными, представленными в работе [14] для ГМ-полиакрилата натрия в водной среде. Неполное включение гидрофобных групп в ассоциаты авторы связывают со стерическими препятствиями, создаваемыми основной полимерной цепью. Можно предположить, что неполное включение гидрофобных групп в ассоциаты также связано с электростатическим отталкиванием между одноименно заряженными звеньями полимера.

**Основные характеристики гидрофобной ассоциации
ГМ ПААм с разным содержанием гидрофобных групп.
Концентрация полимера 2 вес.%**

Содержание гидрофобных групп в полимере, мол. %	Предельная растворимость пирена в системе, 10^{-6} моль/л	Концентрация ассоциатов, 10^{-6} моль/л	% гидрофобных звеньев, включенных в ассоциаты	Агрегационное число
Вода				
0.5	4.4	6.5	33	59
1	11.7	16.4	48	62
1.5	26.8	40	70	58
0.5%-й раствор NaCl в воде				
1	17.5	15.4	69	99
1.5	26.8	24	70	97

С помощью метода самотушения флуоресцентного гидрофобного зонда [5] была определена концентрация гидрофобных ассоциатов в системе. Данные представлены в таблице. Видно, что чем выше содержание гидрофобных звеньев в цепи полимера, тем больше концентрация ассоциатов. Зная концентрацию гидрофобных ассоциатов и их общий объем (он определяется из данных по предельной растворимости пирена [11]), рассчитали агрегационное число, т. е. среднее содержание гидрофобных групп в одном ассоциате, по методике, описанной в работе [11]. Данные представлены в таблице. Видно, что величина агрегационного числа составляет 60 независимо от содержания гидрофобных групп в полимере. Близкое значение агрегационного числа, равное 50, наблюдали в водных растворах ГМ-полиакрилата натрия, содержащего 5 мол. % гидрофобных н-додецилакрилатных звеньев [15].

Сохранение неизменного значения агрегационного числа гидрофобных ассоциатов ранее наблюдали в работе [11] для незаряженного ГМ ПААм, содержащего 0.5 мол. % н-нонилакриламидных гидрофобных звеньев, при исследовании влияния концентрации полимера в растворе. Однако значение агрегационного числа для незаряженного ГМ ПААм [11] было существенно выше (90), чем значение агрегационного числа заряженного ГМ ПААм, полученное в настоящей работе (60). С чем связано различие в размерах гидрофобных ассоциатов в заряженном и незаряженном ГМ ПААм? Можно полагать, что величина агрегационного числа определяется балансом двух противодействующих факторов. С од-

ной стороны, гидрофобные ассоциаты растут, чтобы уменьшить контакт гидрофобных групп полимера с водой. С другой стороны, росту гидрофобных ассоциатов препятствуют стерические ограничения, создаваемые полимерными цепями, окружающими ассоциат, и электростатическое отталкивание одноименно заряженных звеньев полимера на поверхности ассоциата. В незаряженном полимере последний вклад (т. е. электростатическое отталкивание) отсутствует, поэтому размер ассоциатов выше. Можно ожидать, что аналогичного эффекта увеличения агрегационного числа гидрофобных ассоциатов можно добиться и в заряженном полимере, если добавить низкомолекулярную соль, экранирующую электростатическое отталкивание одноименно заряженных звеньев полимера.

Солевые растворы. В таблице представлены результаты исследования гидрофобной ассоциации полимеров в присутствии низкомолекулярной соли NaCl. Видно, что так же, как и в бессолевом растворе, в солевой среде агрегационное число гидрофобных ассоциатов постоянно и не зависит от содержания гидрофобных н-нонилакриламидных звеньев в полимере. Однако в присутствии низкомолекулярной соли средний размер гидрофобных ассоциатов гораздо выше, чем в бессолевом растворе (агрегационное число ~ 100).

Таким образом, добавление соли приводит к росту гидрофобных ассоциатов, что связано с экранированием электростатического отталкивания между одноименно заряженными звеньями, а также с усилением гидрофобных взаимодействий в солевой среде.

Интересно заметить, что в солевой среде доля гидрофобных групп, включенных в ассоциаты, постоянна ($\sim 70\%$) и не зависит от содержания гидрофобных ассоциирующих звеньев в полимере (см. таблицу). Аналогичный результат был получен в работе [14] для другого заряженного ГМ полиэлектролита — ГМ-полиакрилата натрия, содержащего 7 мол. % гидрофобных н-додецилакрилатных звеньев. Показано [14], что добавление 1 вес. % соли NaCl к раствору полимера приводит к увеличению доли гидрофобных групп, включенных в ассоциаты. При дальнейшем увеличении концентрации соли доля гидрофобных групп, включенных в ассоциаты, выходит на постоянное значение, составляющее 65–70%. Тот факт, что не все гидрофобные боковые алкильные группы включены в ассоциаты, авторы связывают со стерическими препятствиями, создаваемыми основной полимерной цепью [14].

Таким образом, в результате исследования водных растворов ГМ ПААм было показано, что увеличение содержания гидрофобных групп в полимере не сопровождается изменением агрегационного числа гидрофобных ассоциатов. Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют предположить, что в растворах образуются ассоциаты оптимального размера, который определяется балансом между гид-

рофобной ассоциацией, вызывающей рост ассоциатов, и электростатическим отталкиванием одноименно заряженных звеньев полимера и стерическими препятствиями, создаваемыми полимерными цепями, которые ограничивают рост гидрофобных ассоциатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 05-03-32865) и программы «Университеты России» (грант УР06.03.08). Авторы выражают глубокую благодарность Н. А. Чурочкиной за предоставленные полимеры и И. В. Благодатских за определение молекулярной массы полимеров.

Литература

1. Volpert E., Selb J., Candau F. // Polymer. 1998. **39**, N 5. P. 1025.
2. Regalado E.J., Selb J., Candau F. // Macromolecules. 1999. **32**, N 25. P. 8580.
3. Petit F., Iliopoulos I., Audebert R., Szonyi S. // Langmuir. 1997. **13**, N 16. P. 4229.
4. Noda T., Hashidzume A., Morishima Y. // Langmuir. 2001. **17**, N 19. P. 5984.
5. Flynn C.E., Goodwin J.W. Polymers as rheology modifiers. N.Y., 1991. Ch. 11.
6. Bromberg L. // Macromolecules. 1998. **31**, N 18. P. 6148.
7. Branham K.D., Snowden H., McCormick Ch.L. // Macromolecules. 1996. **29**, N 1. P. 254.
8. Vorobyova O., Yekta A., Winnik M.A., Lau W. // Macromolecules. 1998. **31**, N 25. P. 8998.
9. Алдрид У., Бейли Б., Брэдфорд Я. и др. // Нефтегазовое обозрение. 2001. **6**, N 1, С. 44.
10. Finch C.A. Industrial water-soluble polymers. Cambridge, U.K., 1996.
11. Shashkina Yu.A., Zaroslov Yu.D., Smirnov V.A. et al. // Polymer. 2003. **44**, N 8. P. 2289.
12. Francois J., Sarazin D., Schwarz T., Weill G. // Polymer. 1979. **20**. P. 969.
13. Almgren M., Grieser F., Thomas J.K. // J. Am. Chem. Soc. 1979. **101**, N 2. P. 279.
14. Petit-Agnely F., Iliopoulos I. // J. Phys. Chem. B. 1999. **103**, N 23. P. 4803.
15. Petit-Agnely F., Iliopoulos I., Zana R. // Langmuir. 2000. **16**, N 25, P. 9921.

Поступила в редакцию
25.10.04