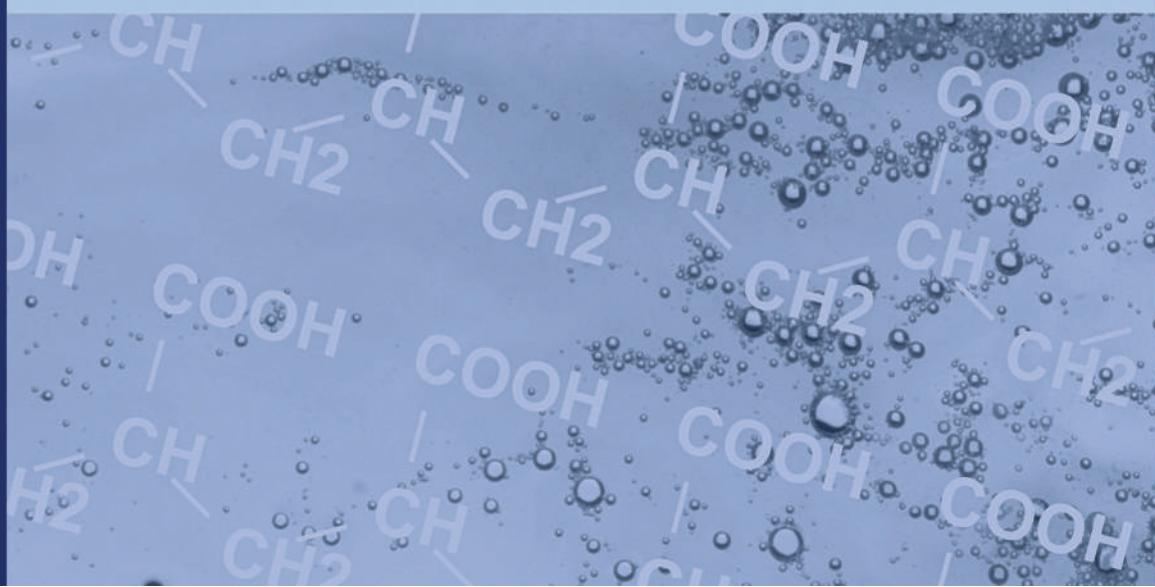


**КОВАЛЕНКО Г.М.
БОКОВА Е.С.**



**ФОРМИРОВАНИЕ
ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ В БИНАРНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ**



КОВАЛЕНКО Г.М., БОКОВА Е.С.

**ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В БИНАРНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Москва – 2014

УДК 675.81(678.01)
К56

Рекомендовано к изданию Ученым советом МГУДТ
Авторы: Коваленко Г.М., Бокова Е.С.

Рецензенты: д.т.н., проф. Кирсанова Е.А.
д.х.н., проф. Филатов Ю.Н.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Госзадания.

К56 Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Формирование интерполимерных комплексов полиакриловой кислоты в бинарных растворителях / Коваленко Г.М., Бокова Е.С. – М.: РИО МГУДТ, 2014. – 75 с.

В монографии рассмотрены научно-обоснованные подходы к получению интерполимерных комплексов различного вида и состава и их применению в качестве модифицирующих добавок при создании волокнисто-пористых композиционных материалов и покрытий.

Материал предназначен для научных сотрудников, преподавателей, аспирантов, магистрантов, занимающихся изучением процессов получения интерполимерных комплексов, стабилизированных водородными связями; она также представляет интерес для широкого круга специалистов, деятельность которых связана с производством, модификацией и эксплуатацией волокнисто – пористых композиционных материалов.

ISBN 978-5-87055-228-6 © ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии», 2014
© Коваленко Г.М., Бокова Е.С., 2014
© Дизайн. Обложка. Целикова Г.А., 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ХИМИЯ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ.....	7
1.1 Факторы, влияющие на образование водородных связей между поликарбоновыми кислотами и неионогенными полимерами.....	7
1.2. Химический состав, структура и свойства ИПК, стабилизирован- ных водородными связями.....	10
1.3. Образование интерполимерных комплексов в неводных средах....	14
ГЛАВА 2. ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ ПОЛИАКРИ- ЛОВОЙ КИСЛОТЫ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ИХ РОЛЬ В ОБРАЗОВАНИИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ.....	16
2.1. Конкуренция за образование Н-связей в системе «полимер – по- лимер – бинарный растворитель».....	16
2.2. Особенности проведения реакции комплексообразования в би- нарных растворителях.....	19
2.3. Структура и свойства интерполимерных комплексов полиакрило- вой кислоты, содержащих низкомолекулярный компонент.....	39
ГЛАВА 3. МОДИФИКАЦИЯ ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫХ МАТЕ- РИАЛОВ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ.....	53
3.1. Импрегнирование текстильных материалов ИПК различного со- става.....	53
3.2. Влияние типа поликомплекса на свойства текстильных материа- лов.....	58
ЛИТЕРАТУРА.....	69

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних лет одним из актуальных направлений химии и технологии полимеров является изучение процессов кооперативного взаимодействия между комплементарными макромолекулами с образованием интерполимерных комплексов (ИПК) различного состава и строения.

Уникальность этих соединений заключается в их особой структуре, где имеет место чередование комплементарно сочленённых и разобщённых звеньев, так называемых дефектов в виде петель и хвостов, соотношение между которыми можно менять, влияя тем самым на гидрофильно-гидрофобный баланс этих соединений.

Данный класс высокомолекулярных соединений насчитывает довольно большое число видов. Среди них особое место занимают поликомплексы, стабилизированные водородными связями. Именно эти ИПК характеризуются простыми условиями получения (смешение водных растворов исходных полимерных компонентов при комнатной температуре); широкими вариациями химического состава; уникальной структурой типа «застёжка-молния»; высокими сорбционными свойствами при избирательной (селективной) проницаемости; способностью к пластификации без растворения (увеличение показателей эластомерных свойств); значительным повышением термостабильности и термостойкости по сравнению с исходными полимерами.

Комплексообразующими компонентами для формирования ИПК, стабилизированных водородными связями, являются полимерные полиэлектролиты различной химической природы (полиакриловая кислота (ПАК), полиметакриловая кислота (ПМАК), полифосфаты, гепарин), а также неионогенные полимеры, такие как поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилпирролидон (ПВПД), полиакриламид (ПАА) и другие.

Химическая природа исходных комплексообразующих, а также вышеперечисленные особенности состава, структуры и свойств, обеспечивают поликомплексам широкое применение как в качестве самостоятельных полимерных материалов (материалы с контролируемым выделением лекарственных препаратов, сорбенты для улавливания радиоактивных веществ и др.), так и в качестве модифицирующих добавок при создании различных полимерных композитов.

В литературе достаточно широко освещены процессы формирования ИПК, стабилизированных Н-связями в воде и в различных органических растворителях (ДМФА, ДМСО, этаноле, метаноле, изопропанолe и их смесях). При этом гораздо меньшее внимание уделено бинарным смесям органических растворителей с водой. Такие работы, как правило, не носят сис-

тематического характера и не изучают в целом влияние условий формирования ИПК на их состав, структуру и свойства.

В монографии изложен научный подход к получению интерполимерных комплексов полиакриловой кислоты и неионогенных полимеров в бинарных смесях органических растворителей с водой и технологические решения по модификации ими нетканых волокнистых материалов. Сформулированы необходимые и достаточные условия кооперативного взаимодействия комплементарных структур для получения ИПК, стабилизированных водородными связями. Изучено влияние состава бинарных смесей воды и органических растворителей, а также их химической природы на состав формируемых комплексов полиакриловой кислоты. Исследованы процессы конкуренции при образовании водородных связей в сложных системах с участием двух полимеров, воды и органического растворителя. Описан и изучен состав и структурные характеристики поликомплексов, содержащих низкомолекулярный компонент, как полноправный участник при формировании системы водородных связей. Предложены технологические решения по созданию волокнисто-пористых композитов с высокой сорбционной активностью, полученных импрегнированием нетканых иглопробивных материалов композициями на основе интерполимерных комплексов различного состава и строения.

Авторы принимали непосредственное участие в постановке задач исследований, получении экспериментальных данных, обработке результатов исследований, обобщении материалов, формулировке выводов по работе, а также изготовлении опытных образцов волокнисто-пористых материалов, содержащих в своём составе интерполимерные комплексы.

По изложенным в монографии результатам научных исследований опубликовано более 10 работ. Приведённые в монографии данные обсуждались более чем на 20 научных конференциях, в том числе международных.

Результаты, описанные в монографии, были получены при поддержке гранта ФГБОУ ВПО «МГУДТ» «Получение интерполимерных комплексов полиакриловой кислоты в смешанных растворителях и их применение для модификации полимерных композиционных материалов» (2009 г.).

Результаты монографии использованы в научных разработках и лекционных курсах кафедры технологии полимерных пленочных материалов и искусственной кожи Московского государственного университета дизайна и технологии. Обоснованные в работе подходы к модификации высокопористых синтетических материалов использованы также ОАО «Монтем» при разработке и совершенствовании технологических рецептов и режимов производства нетканых волокнистых полотен.

Авторы монографии выражают благодарность рецензентам рукописи: д.х.н., профессору Юрию Николаевичу Филатову и д.т.н., профессору

Кирсановой Елене Александровне за ценные замечания, которые помогли улучшить изложение материала.

Также авторы благодарят ФГУП «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом» и лично д.х.н., профессора Константина Викторовича Ширшина за предоставленные материалы и ценные замечания.

ГЛАВА 1. ХИМИЯ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

1.1. Факторы, влияющие на образование водородных связей между поликарбоновыми кислотами и неионогенными полимерами

Полимер-полимерные комплексы (интерполимерные комплексы, ИПК), стабилизированные водородными связями (Н-связями), образуются при кооперативном взаимодействии структурно- и химически комплементарных макромолекул, содержащих группировки, способные образовывать водородные связи [1, 2]. Под комплементарными понимают такие макромолекулы, функциональные группы которых способны к специфическим взаимодействиям, а их геометрическое строение не создает препятствий для образования достаточно большого числа межмакромолекулярных связей в расчете на полимерную цепь [3]. Кооперативные взаимодействия – это специфические взаимодействия комплементарных макромолекул за счет образования достаточно протяженной последовательности физических связей (водородных, сил Ван-дер Вальса и др.) между ними. Такая система физических связей устойчива даже в тех случаях, когда энергия диссоциации отдельной связи чрезвычайно мала. Это обусловлено тем, что при разрыве единичной связи «проигрыш» в свободной энергии не компенсируется возрастанием энтропии [4].

При сливании концентрированных растворов ПМАК и ПВС (5-10%) образуется нерастворимый продукт [5-7]. Спектроскопическое исследование продукта реакции ПМАК-ПВС [8] в области валентных колебаний ОН-групп обнаруживает резкое отличие по сравнению со спектром механической смеси двух полимеров. По мнению авторов, при образовании ассоциата происходит перестройка систем Н-связей, которыми ранее были связаны ОН-группы поливинилового спирта между собой и СООН-группы в полиметакриловой кислоте. В области валентных колебаний карбонильных групп наблюдается увеличение интенсивности поглощения С=О групп ПМАК, что можно объяснить только увеличением дипольного момента этих групп при участии их в образовании водородных связей [9, 10].

В работе [11] предпринята попытка термодинамического исследования взаимодействия между полиакриловой кислотой, ПВС и ПЭГ с позиции термодинамики смесей полимеров. Были рассчитаны энтальпия и энтропия смешения, энергия смешения Гиббса. По результатам исследований было выявлено, что такие системы термодинамически совместимы.

Таким образом, согласно ИК-спектрам поглощения, установлено, что при взаимодействии ПМАК и ПВС, ПАК и ПВС или ПАК-ПЭГ образуется новая система Н-связей между ОН-группами спирта и СООН-группами

поликислоты. При этом не исключается возможность взаимодействия гидроксильных групп исходных полимеров между собой [12].

Термин ассоциат (гидрофильный ассоциат) употребляется авторами не случайно, так как понятие собственно «интерполимерный комплекс» было введено в обиход в 80-е годы прошлого века после ряда конференций, посвящённых полимер-полимерным взаимодействиям («Интерполимерные комплексы», Москва, 1984; Рига, 1989). В концентрированных растворах водорастворимых полимеров наблюдается сильное взаимодействие между гидрофильными группировками (ОН, СООН, СО) и молекулами воды, то есть гидратация. Гидратированные группировки образуют водородные связи различного типа с молекулами воды.

Так, авторами работы [13] взаимодействие ПВС и воды рассматривается как формирование комплексов ПВС-вода различного геометрического строения и состава. Для комплексов, включающих в себя молекулу воды, энергия образования изменяется от 15 до 62 кДж/моль. Наиболее энергоёмкий комплекс (ПВС-Н₂О-ПВС) формируется при встраивании молекулы воды между двумя фрагментами цепей ПВС [13].

В отличие от неионогенных полимеров, у полиакриловой или полиметакриловой кислот в водных растворах присутствует полиэлектролитный эффект. Он обусловлен тем, что при разбавлении раствора увеличивается объём, в котором распределены противоионы. Вследствие этого уменьшается экранирование фиксированных на цепи зарядов, возрастает их взаимное отталкивание и увеличиваются размеры макроиона. Таким образом, при уменьшении ионной силы раствора увеличение размеров цепи происходит за счёт электростатического отталкивания между её однозарядово заряженными мономерными звеньями и, как следствие, происходит резкое увеличение приведённой вязкости при разбавлении [14, 15].

Авторами вышеприведённых работ не указывается рН среды при образовании ассоциатов. Однако, из литературных данных известно, что классические ИПК, стабилизированные Н-связями, образуются при переходе к кислым средам, когда диссоциация карбоксильных групп поликислоты (ПАК, ПМАК) подавлена. Растворы полиакриловой и полиметакриловой кислот (со степенью полимеризации $2\cdot 3\cdot 10^5$) концентрацией 1-10% имеют рН 2-3, что является рН-критическим для образования устойчивых полимер-полимерных комплексов, стабилизированных Н-связями. Это объясняет образование ИПК в концентрированных растворах.

Таким образом, при взаимодействии достаточно концентрированных растворов ПАК, ПМАК и ПВС образуются ИПК, которые стабилизированы системой водородных связей, благодаря перестройке внутримолекулярных Н-связей в неионогенном полимере и разрыву внутри- и межмолекулярных водородных связей в макромолекулах полиэлектролита [2].

При переходе к разбавленным растворам (концентрация меньше 1 г/дл) основным фактором, влияющим на формирование сетки водородных

связей, является отсутствие полиэлектролитного эффекта у поликислот в присутствии неионогенного полимера. Зависимость вязкости смесей ПАК и ПВС от состава бинарной смеси полимеров обнаруживает положительное отклонение от аддитивности, которое уменьшается с разбавлением и увеличением ионной силы [16, 17].

Образование поликомплексов в системах ПАК (ПМАК)-ПЭГ (ПВС, ПВПД) происходит в результате образования водородных связей между разнородными макромолекулами. Однако было отмечено, что в присутствии воды такое взаимодействие может быть настолько интенсивным, что водородные связи с водой разрушаются с образованием водородных связей между полимерами. Это явление может быть объяснено только как кооперативное [2].

Как уже было сказано выше, образование новой системы прочных водородных связей между полиэлектролитами и неионогенными полимерами в водной среде, то есть формирование ИПК, было подтверждено в ряде работ [18, 19] методом ИК-спектроскопии. При этом полоса поглощения, отвечающая за образование Н-связей между карбоксильной группой поликислоты и ОН-группой спирта (эфирной группой полиоксида), становится наиболее интенсивной при отношении ПАК(ПМАК):ПВС(ПЭГ)=1:1.

Образование водородных связей было также подтверждено методами термического анализа. Так, в работе [20] изучали осадки ПАК-ПЭО, полученные из растворов с соотношением компонентов 25:75, 50:50 и 75:25. Методами ДСК и ТГА было показано, что температура стеклования поликомплекса ПАК-ПЭО находится в промежуточном положении между температурами стеклования исходных полимеров (T_g пак=403 К, T_g пэо=226 К, T_g ипк пак-пэо=285 К). Состав образующихся ИПК также не зависит от исходного соотношения полимеров и близок к эквимольному.

Кооперативная ассоциация в системе ПЭО-ПАК также была изучена с помощью C^{13} -ЯМР-спектроскопии. Измерения с помощью ЯМР обнаруживают незначительное расщепление сигнала карбоксильного углерода, зависящее от поли полимер-полимерного соотношения в исходных растворах, из которых осадки получены.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что между полиэлектролитами и неионогенными полимерами в сильно разбавленных и концентрированных растворах при переходе через рН-критическое комплексобразования образуются устойчивые полимер-полимерные (интерполимерные) комплексы, стабилизированные системой водородных связей, которая формируется при перестройке внутри- и межмолекулярных водородных связей исходных полимеров и воды.

1.2. Химический состав, структура и свойства ИПК, стабилизированных водородными связями

Как известно, интерполимерные комплексы, стабилизированные водородными связями, обладают уникальными свойствами, благодаря своему химическому составу и структуре, которая сформирована за счёт кооперативного взаимодействия.

В первых работах по исследованию комплексов с Н-связями [21, 22] методами вискозиметрии при исследовании зависимости вязкости от состава было выявлено, что кривые проходят через минимум, отвечающий 0,5 весовой доли ПЭГ. Этот результат указывает на эквимольный состав комплексов ПАК-ПЭГ. Элементный анализ ИПК, образующихся между полиакриловой кислотой и поливинилпирролидоном, также указывает на соотношение функциональных (комплементарных) групп исходных полимеров 1:1 [23].

Комплексообразование в большей степени зависит от длины цепи исходного неионогенного полимера. Образование поликомплексов происходит в интервале между так называемой минимальной и максимальной критической молекулярной массой. Так, в работах [2, 24] были оценены минимальная критическая длина цепи ПЭГ и верхняя критическая молекулярная масса сополимеров акриловой кислоты, необходимая для кооперативной ассоциации.

В работах [25-28] было показано, что между ПМАК и ПВПД образуются ИПК эквимольного состава (1:1), причём по данным матричной полимеризации, критическая молекулярная масса ПМАК, обеспечивающая протекание реакции комплексообразования, составляет около 5000.

В ряде работ [2, 29, 30] было исследовано взаимодействие ПМАК и ПВПД с близкими по значению молекулярными массами, а также в системах ПВПД (матрица)-ПМАК (олигомер) и обратная система ПВПД (олигомер)-ПМАК (матрица). Термины «матрица» и «олигомер» авторы работы употребляют в связи с рассмотрением ими реакций образования ИПК с позиции равновесной термодинамики (матрица+олигомер=ИПК). Исходя из проведённых исследований, автором работы [2] было доказано, что длина цепи ПМАК и ПВПД, равно как и их роль в реакциях комплексообразования, не влияют на состав образующихся поликомплексов.

В настоящей работе подтверждено также, что стехиометрия ИПК нарушается при увеличении длины макромолекулярной цепи. При формировании поликомплексов полиакриловой кислоты и полиэтиленгликоля с молекулярной массой $3,0 \cdot 10^3$ их состав близок к 1:1. В случае использования полиэтиленоксида с молекулярной массой $1 \cdot 10^6$, образуется нестехиометрический комплекс ПАК-ПЭО=1:0,6, тогда как при использовании полиакриламида с молекулярной массой $7 \cdot 10^6$ нестехиометричность (дефект-

ность) ИПК увеличивается, его состав близок к соотношению ПАК-ПАА=1:0,2.

Благодаря кооперативной природе взаимодействия системы водородных связей и избирательности реакции комплексообразования структура ИПК представляет собой сложную систему чередующихся элементов разной формы и химического состава.

Основным элементов структуры полимер-полимерных комплексов является линейная последовательность водородных связей. В ряде работ имеются косвенные данные об образовании лестничной структуры ИПК [31, 32]. В работе [33] экспериментально установлено, что внутримолекулярная подвижность разнородных полимерных цепей, определяемая их химическим строением, в поликомплексах сильно понижена и близка по величине (времена релаксации закомплексованных макромолекул становятся близкими по значению).

Методами поляризованной люминесценции меченых макромолекул в работе [34] было доказано образование поликомплекса дефектной структуры между поливинилпирролидоном и полиимидом с привитыми боковыми цепями полиметакриловой кислоты. При добавлении немеченого комплементарного компонента к раствору меченых макромолекул подвижность цепей как поливинилпирролидона, так и полиимида уменьшается, значения времён релаксации макромолекул возрастают. Это указывает на изменение внутримолекулярных взаимодействий в системе и на формирование водородных связей между разнородными макромолекулами. Дефекты в структуре поликомплекса, то есть и его нестехиометрический состав, объясняются различной доступностью карбоксильных групп в привитой к полиимиду ПМАК. Такими дефектами могут быть петли большого размера, сбои в непрерывной последовательности контактов между карбоксильными и амидными группами цепей [34].

Авторами работы [35] с помощью рентгенографических исследований было показано, что поликомплексы ПАК-ПЭГ аморфны, в отличие от исходного полиэтиленгликоля, за счёт уменьшения стерического соответствия и дальнего порядка макромолекул. Также в ряду ИПК ПАК-ПВПД и ПМАК-ПВПД более аморфен поликомплекс с полиметакриловой кислотой вследствие наличия метильных группировок в макромолекулах ПМАК, которые создают стерические препятствия для перехода к ближнему порядку макромолекул [36].

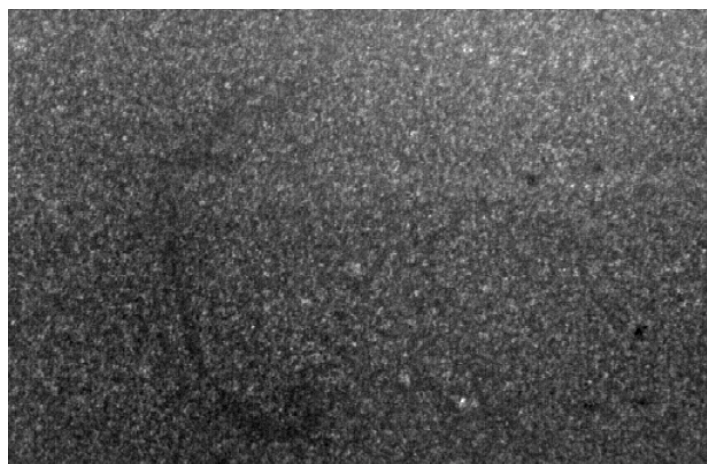
При исследовании процессов комплексообразования между поликарбоновыми кислотами и неионогенными полимерами был обнаружен дополнительный вклад гидрофобных взаимодействий. Он обусловлен наличием гидрофобизированных участков макромолекул, входящих в поликомплекс [37].

Методом поляризационной люминесценции показано, что ИПК ПМАК с полидиметилоксиэтиленом, имеющим неполярные метильные

группы, ещё более стабильны, чем поликомплексы ПМАК-ПЭГ. С уменьшением гидрофобности протоноакцепторного полимера в ряду ПВПД-ПЭГ-ПАА-ПВС внутримолекулярная подвижность цепей меченых макромолекул ПМАК в поликомплексе увеличивается, что свидетельствует о его меньшей прочности [38].

Первоначальная двутяжная ленточная структура ИПК под влиянием гидрофобных взаимодействий преобразуется в глобулярную. Так, в работе [24] методом электронной микроскопии показано существование глобулоподобных частиц размером 50-100 А° для поликомплексов ПМАК-ПЭГ. По данным светорассеяния радиус инерции комплексных частиц составляет около 220 А°.

Авторами монографии методом электронной фотографии на приборе «Видеотест» было показано, что при комплексообразовании полиакриловой кислоты с ПВС и ПЭГ в водной среде образуются частицы шарообразной формы с наибольшим средним размером 2-2,5 мкм (рис. 1).



(а)



(б)

Рис. 1. Микрофотография частиц интерполимерного комплекса ПАК-ПВС (а) и распределение частиц интерполимерных комплексов ПАК-ПВС по размерам (б).
Среда комплексообразования – вода. ув. ×500 раз

Исследования кинетики перестройки первоначальной структуры ИПК в зависимости от концентрации исходных комплексообразующих полимеров, pH и температуры показали, что скорость агрегации первоначальных глобулярных образований возрастает с понижением pH от 7 до 2 или с повышением температуры от 293 до 323 К [39]. Автор этой работы объясняет это тем, что ИПК, вследствие нарастания гидрофобности в системе, стремится уменьшить площадь поверхности контакта с водой, поэтому образуются достаточно симметричные глобулярные частицы.

Гидродинамическое поведение частиц поликомплексов, стабилизированных водородными связями и дополнительными гидрофобными взаимодействиями, подчиняется правилу Симха-Эйнштейна. Пользуясь этим правилом, в работе [24] было приближённо подсчитано содержание растворителя в комплексных частицах, которое составляет в массовых процентах на «сухой полимер» от 70 до 80%.

Согласно исследованиям, проведённым в работе [2], ИПК ПМАК-ПВПД в водной среде характеризуются высокими значениями констант седиментации (2-30 св), что подтверждает компактную структуру поликомплексов. Наличие одного пика на седиментограммах свидетельствует о том, что ИПК является индивидуальным соединением.

В работах [40-43] было доказано, что полимер-полимерные полиэлектролитные комплексы (ПЭК) значительное время существуют в неравновесном состоянии. При определённых условиях (время, температура, напряжение сдвига) они способны к росту с образованием волокнистых или сетчатых структур (получены экземпляры волокон длиной до 1 см). Образование таких структур, по мнению авторов, вызвано не кристаллизацией или организованной нейтрализацией зарядов полиионов, а связано с гидрофобными взаимодействиями участков главных цепей. По мнению Тсухида, ПЭК постепенно переходят в более стабильную структуру путём первичного взаимодействия противоположно заряженных цепей, а затем образования вторичной связи (у автора – гидрофобных взаимодействий).

Можно предположить, что в поликомплексах, стабилизированных водородными связями, происходит такая же вторичная «перестройка» с образованием устойчивого соединения, имеющего свойства, отличные от свойств индивидуальных полимеров, входящих в ИПК. В поликомплексах, стабилизированных Н-связями, первично происходит формирование новой системы водородных связей по механизму, описанному в разделе 1.1. Затем, с течением времени или после воздействия различных факторов (свет, температура, pH, влажность и др.) структура поликомплекса меняется, так как в каждом конкретном случае изменяется система водородных связей или происходит образование ковалентных сшивок [40-43].

Этим можно объяснить полученные авторами монографии данные по энтальпии плавления плёнок поликомплексов полиакриловой кислоты с поливиниловым спиртом, полиэтиленгликолем и полиакриламидом. Плён-

ки получали ракельным нанесением сформованного ИПК на подложку из полиэтилена низкой плотности, а затем сушили на воздухе в помещении с нормальной освещённостью при комнатной температуре.

Методами ДСК и ТГА показано, что энтальпия плавления ИПК ПАК и неионогенных полимеров лежит в пределах от 30 до 57 кДж/г, что гораздо выше, чем у исходных полимеров, образующих поликомплекс.

Наличие высокой теплоты плавления у ИПК, стабилизированных водородными связями, говорит об образовании вторичных комплексов макромолекул полиэлектролитов и неионогенных полимеров с остаточной адсорбированной водой, что согласуется с данными работы [13].

Подводя итог, можно сказать, что состав и стехиометрия поликомплексов, стабилизированных Н-связями, зависят от молекулярной массы исходных полимеров (ИПК образуются только в определённом диапазоне длин цепей). Стабилизация поликомплексов происходит за счёт перестройки системы водородных связей и дополнительного вклада гидрофобных взаимодействий. Вследствие явной кооперативности процесса комплексообразования структура поликомплексов лабильна и при воздействии различных факторов переходит от двутяжной ленточной формы к глобулярной и далее – к волокнистой и сетчатой. Формирование ИПК как индивидуальных соединений, обладающих уникальными свойствами, отличными от исходных полимеров, подтверждается многочисленными физико-химическими методами исследования.

1.3. Образование интерполимерных комплексов в неводных средах

Как было показано в предыдущем разделе, стабилизация поликомплексов осуществляется через систему водородных связей, а также дополнительно за счёт гидрофобных взаимодействий неполярных групп в цепях входящих в ИПК полимеров.

Как известно, гидрофобные взаимодействия в органических растворителях ослабевают или исчезают совсем [25-28]. Исходя из этого, на процесс комплексообразования будут оказывать влияние химическая природа полимера и органического растворителя, а также баланс донорно-акцепторных взаимодействий в системе полимер 1-полимер 2-растворитель.

В работах [25, 26] было исследовано образование ИПК ПМАК-ПВПД в ряде органических растворителей. Наиболее стабильный поликомплекс образуется в протонных растворителях (вода, метанол, этанол), причём с увеличением полярности растворителя комплексообразование улучшается. В апротонных растворителях наблюдается обратная картина – с увеличением полярности растворителя образование полимер-полимерного комплекса затрудняется. Авторами работы [28] были получены достаточно компактные плотные ИПК ПМАК-ПВПД (с плотностью 1,3

г/см³) в одном из самых полярных апротонных растворителей – диметилформамиде.

Формирование ИПК в системах ПВПД(ПЭГ)-фенольные полимеры в неводных средах (ацетон-метанол) объясняется преимущественной сольватацией полимерных компонентов и возможным изменением конформации макромолекул в органической среде [44].

Методом ИК-спектроскопии в работе [2] показано, что в метанольных растворах, содержащих поливинилпирролидон и поликислоту, формируются интерполимерные комплексы за счёт образования Н-связей между группами СООН полиэлектролита и С=О группами ПВПД. Однако, не все мономерные звенья разнородных цепей поликислоты и ПВПД взаимодействуют между собой. Из анализа спектров следует, что часть карбоксильных групп поликислот остаётся связанной с метанолом и/или в димеры. Поликомплексы, полученные в метаноле, имеют высокие значения константы седиментации, аморфную структуру, а также меньшую стабильность (большую дефектность) из-за отсутствия вклада гидрофобных взаимодействий в неводной среде. Также в работах [2, 3] было показано, что в органическом растворителе, индивидуальном для каждой полимерной пары, образующей поликомплекс, происходит разрушение ИПК. Так, поликомплексы ПВПД-ПАК разрушаются в диметилсульфоксиде, ПМАК-ПВМЭ – в метаноле, ПМАК-ПЭГ – в ДМФА.

В работе [45] были получены поликомплексы полиакриловой кислоты и различных эфиров полиэтиленгликоля. Авторами методами турбидиметрии и вискозиметрии было изучено образование ИПК в этаноле, изопропаноле, н-бутаноле, н-гексаноле, ДМФА. В зависимости от вида сополимеров эфиров полиэтиленгликоля поликомплексы образовывались практически во всех органических растворителях, кроме ДМФА. Стабильность поликомплексов снижалась (или они не образовывались вовсе) при увеличении гидрофобной компоненты в цепи неионогенного полимера. В работе [45] было показано, что состав полученных поликомплексов близок к эквимольному.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что образование поликомплексов, стабилизированных водородными связями в органических растворителях, носит индивидуальный характер с ярко выраженной кооперативностью. Для одной и той же пары исходных полимеров образование ИПК (например, ПАК-ПВЭЭГ) может не происходить в конкретном органическом растворителе, тогда так для другой полимерной пары в этой среде будет происходить реакция комплексообразования. По-видимому, такой факт, в том числе, обусловлен избирательным взаимодействием между комплементарными группами исходных комплексообразующих полимеров, а также процессом конкуренции за образование межмолекулярных (интерполимерных) связей и взаимодействием полимер – органический растворитель.

ГЛАВА 2. ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ИХ РОЛЬ В ОБРАЗОВАНИИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

2.1. Конкуренция за образование Н-связей в системе «полимер – полимер – бинарный растворитель»

В предыдущих главах были рассмотрены процессы образования полимер-полимерных комплексов, стабилизированных водородными связями в водной среде, а также в неводной (в среде органических растворителей). Однако в последнее время наметилась устойчивая тенденция и интерес к комплексообразованию в бинарных смесях либо органических растворителей, либо их водных растворов. Последние системы более интересны с точки зрения фундаментальных исследований, так как все процессы в биологических средах протекают в присутствии воды; а также с точки зрения практической ценности, потому что упрощается подбор этих пар по растворимости (в отличие от пар органических растворителей) и решаются проблемы экологии (абсорбция органических растворителей водой).

В литературе имеется много данных об образовании ИПК, стабилизированных водородными связями в водно-органической среде. Так, в работе [46] исследовано комплексообразование в системе ПАК-ПЭГ в смесях тетрагидрофуран-вода при разных соотношениях последних. По результатам, полученным в работе, доказано образование поликомплексов эквивалентного состава.

Так, автором работы [2] было исследовано комплексообразование в бинарных смесях вода-ДМСО. Автор утверждает, что поликомплекс ПМАК-ПВПД сохраняется в среде вода-ДМСО с содержанием последнего до 70 об%. При дальнейшем увеличении ДМСО в смеси в узком интервале изменения состава растворителя наблюдается резкое увеличение вязкости, и, как следствие, разрушение ИПК.

Как было сказано в главе 1, комплексообразование в органических растворителях различной природы избирательно для каждой пары исходных полимеров. В работе [47] показано, что добавление некоторых протоноакцепторных органических растворителей в водные растворы ИПК приводит к разрушению последних из-за конкуренции за водородные связи в системе полимер-полимер и полимер-растворитель.

В настоящей работе исследовано влияние добавок органических растворителей к свежесформованным ИПК ПАК-ПВС и ПАК-ПЭГ.

Установлено, что при титровании обоих поликомплексов, сформированных в водной среде, бутанолом и глицерином, а комплекса ПАК-ПЭГ также и этанолом, наблюдается плавное линейное снижение оптической плотности, которое в соответствии с законом Бугера – Ламберта - Бэра свидетельствует о простом разбавлении гидратированных ИПК и стабиль-

ности комплексов во всем диапазоне составов бинарных растворителей вода – бутанол, вода – глицерин, а также вода – этанол для комплекса ПАК–ПЭГ (рис. 2, 3).

При добавлении ацетона происходит резкое снижение оптической плотности вплоть до полного исчезновения мутности, что свидетельствует о разрушении интерполимерных комплексов под действием этого апротонного растворителя.

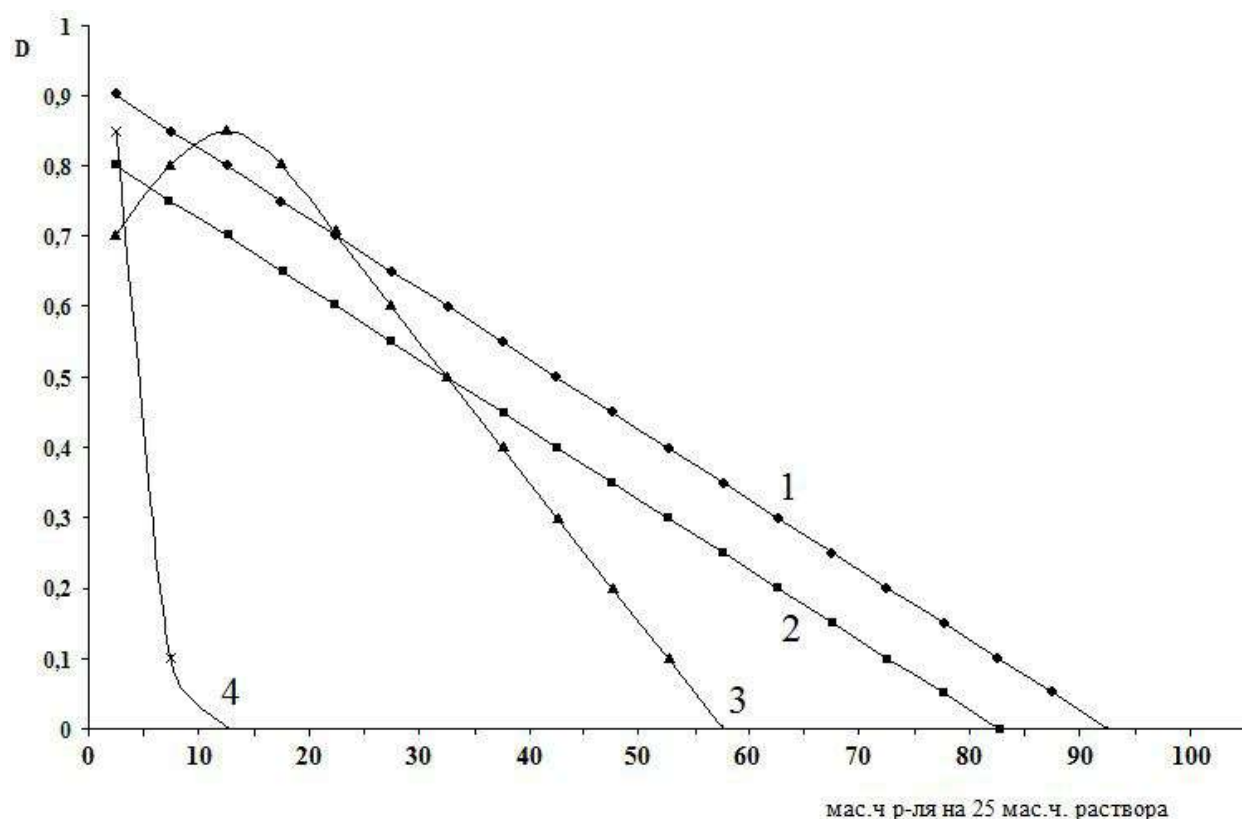


Рис. 2. Зависимость оптической плотности водного раствора интерполимерного комплекса ПАК–ПВС от количества добавленного растворителя (1 – глицерин, 2 – бутанол, 3 – этанол, 4 – ацетон)

Исходя из этого, комплексообразование в водно-органической среде можно рассматривать как промежуточный вариант между двумя крайними случаями в «чистых» воде и органическом растворителе. Ссылаясь на авторов работы [45], количество апротонного растворителя, добавленного к свежеприготовленному ИПК, можно рассматривать как критерий его стабильности. Изначально можно было бы сделать предположение, что если поликомплекс устойчив в органическом растворителе и в воде, то он будет формироваться и в их бинарной смеси.

Однако те же авторы работы [45] показали, что ИПК полиакриловой кислоты с виниловым эфиром полиэтиленгликоля образуется в изопропанолe и этаноле, однако в их смесях с водой разрушается.

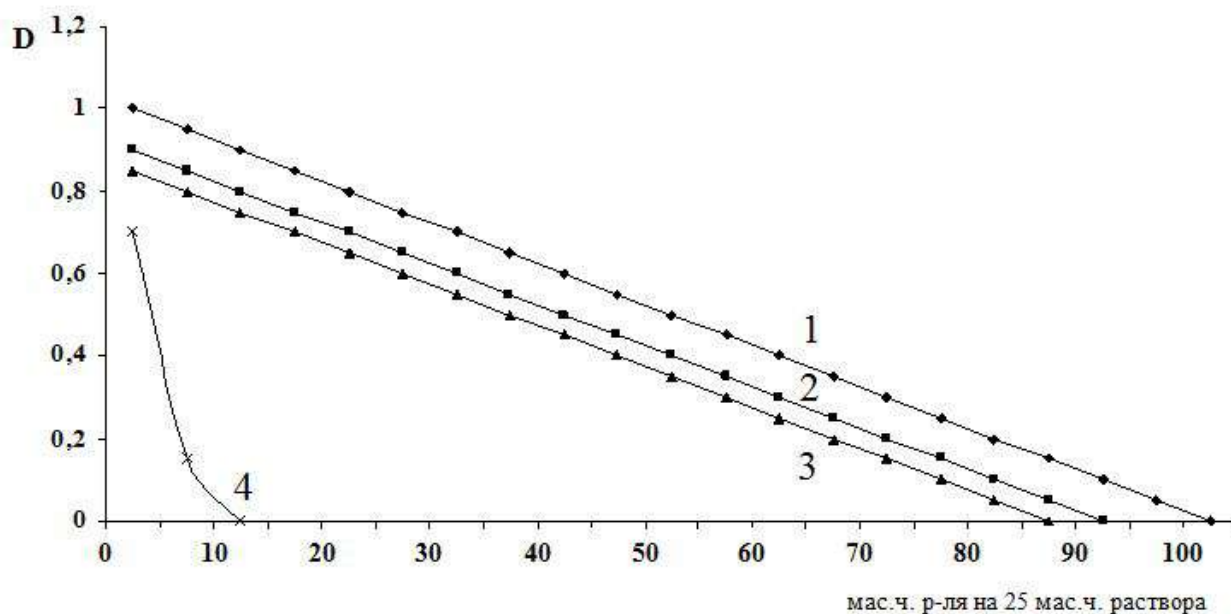


Рис. 3. Зависимость оптической плотности водного раствора интерполимерного комплекса ПАК–ПЭГ от количества добавленного растворителя (1 – глицерин, 2 – бутанол, 3 – этанол, 4 – ацетон)

На этом основании правильнее будет рассматривать процессы комплексообразования в бинарных смесях вода-органический растворитель как отдельный тип взаимодействий между исходными комплексообразующими полимерами.

Известно, что в бинарных смесях селективных растворителей, дифильные макромолекулы могут принимать наиболее развёрнутую конформацию из-за усиления взаимодействия полимер-растворитель, обусловленного улучшением термодинамического качества растворителя за счёт одновременной сольватации гидрофильных частей макромолекул водой, а гидрофобных – органическим растворителем [48]. При этом, как правило, зависимость характеристической вязкости растворов дифильных полимеров от состава смешанного растворителя проходит через максимум. В этом случае образование контактов полимер-бинарный растворитель становятся предпочтительнее по сравнению с межмолекулярными, и ИПК не образуется [47, 49].

Исследования авторов [47-49] подтверждают гипотезу о том, что при формировании ИПК в системах «исходный полимер 1-исходный полимер 2 –бинарный растворитель» имеет место конкуренция между образованием межмолекулярной сетки водородных связей, а также возникновением водородных связей между полимерами, водой и органическим растворителем в различных комбинациях.

2.2. Особенности проведения реакции комплексообразования в бинарных растворителях

Основываясь на исследованиях в предыдущих главах, можно сделать вывод о том, что в бинарных смесях вода-органический растворитель имеет место гидратация (экранирование) гидрофильных участков макромолекул исходных полимеров молекулами воды, а также сольватация гидрофобных звеньев – органическим растворителем. Этот процесс есть ничто иное, как образование системы водородных связей различного типа: между полимерными компонентами, между макромолекулами и растворителями и т.д. [50, 51].

Даже практически полное отсутствие диссоциации карбоксильных групп поликислот в органических растворителях [45], которое должно было способствовать комплексообразованию и стабилизировать комплекс в таких средах, уступает процессу конкуренции между дифильными взаимодействиями в системе «полимер-полимер-бинарный растворитель» и образованию межмолекулярных водородных связей.

Согласно работе [2] растворители по комплексообразующей способности можно расположить в следующий ряд: вода-метанол-этанол-ДМФА-ДМСО. Однако не стоит забывать, что такая последовательность будет характерна только для определённой группы комплексообразующих пар, тогда как в другом случае ряд будет видоизменён.

Расположить бинарные растворители в цепочку по комплексообразующей способности будет, наверное, сложно, так как в каждом конкретном случае необходимо будет оценивать многофакторность системы: совместимость воды и органического растворителя, селективность взаимодействия каждого из растворителей с полимером, способность образования водородных связей и прочее. Поэтому подбирая параметры системы для комплексообразования в бинарных растворителях, требуется подбирать среду, не только основываясь на теоретических предпосылках, но и полагаться на классические методики, то есть, проводя опыты.

В настоящей работе были проведены исследования по комплексообразованию полиакриловой кислоты с неионогенными полимерами – поливиниловым спиртом и полиэтиленгликолем. Эти системы представлялись наиболее приемлемыми для исследования влияния на их получение модифицированной среды комплексообразования, поскольку комплексы на их основе, полученные в водной среде, к настоящему моменту являются наиболее изученными. Полиакриловую кислоту использовали в виде 30%-ного водного раствора производства ФГУП «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом» (Россия, г. Дзержинск), полученного радикальной полимеризацией дважды перегнанной акриловой кислоты ($n^{293}=1,420$) с применением в качестве инициаторов персульфата аммония и дисульфата натрия.

Температура синтеза – 60⁰С, время синтеза – 60 минут. Молекулярная масса ПАК, определенная вискозиметрическим методом в 0,025 *N* растворе NaBr, составила 2,0 x 10⁵; поливиниловый спирт с молекулярной массой 8,4·10⁴ с содержанием ацетатных групп порядка 10%, фирмы «Celvol» (США); полиэтиленгликоль с молекулярной массой 3,0x10³ фирмы «Schuchard» (Германия). В качестве среды для комплексообразования в работе использовали смесь дистиллированной воды с различными растворителями: этанолом, бутанолом, глицерином и ацетоном.

Исходя из проведенных исследований, описанных в главе 1, состав бинарных растворителей для получения ИПК для пар вода – бутанол, вода – глицерин и вода – этанол варьировали в широком диапазоне 20:80, 50:50 и 80:20. Количество этанола для получения комплекса ПАК–ПВС было ограничено 50 мас.ч, а ацетона для обоих комплексов 10 мас.ч.

Все комплексы получали путем смешения исходных водных или водно-органических растворов комплексообразующих веществ равной концентрации. Расчет концентрации растворов вели по содержанию в смеси поликислоты, ПВС и ПЭГ вводили в соответствующих мольных соотношениях к ПАК.

Глубину протекания реакции комплексообразования регулировали изменением *pH* среды при помощи 2*N* раствора соляной кислоты.

Комплексы образовывались в виде гелей разной степени плотности, осадков в виде порошков и мутных растворов сразу после смешения компонентов (табл. 1.).

Таблица 1. Формирование комплексов полиакриловой кислоты с неионогенными полимерами в воде и водно-органических растворителях

№	Среда	Состав среды	Изменения в растворе	
			ПАК-ПВС	ПАК-ПЭГ
1.	Вода	-	хлопьевидный порошкообразный осадок на дне	хлопьевидный осадок на стенках и дне
2.	Этанол-вода	20/80	Прозрачный гель на дне	Светло-бежевый осадок на дне
		50/50	Непрозрачный раствор с тонким гелеобразным налётом на дне	Непрозрачный раствор с легким гелеобразным налётом на дне и стенках
		80/20	Раствор прозрачный, осадок не образуется	—
3.	Бутанол-вода	20/80	Каучукоподобная масса на дне	Каучукоподобная масса на дне, раствор прозрачный
		50/50	Непрозрачный рас-	Каучукоподобная

			твор с небольшим количеством гелеобразного осадка **	масса на дне, раствор непрозрачный**
		80/20	Непрозрачный раствор. Гелеобразный налёт на дне и стенках*	Гелеобразный налёт на дне и стенках*
4.	Глицерин-вода	20/80	Слегка мутный раствор. Толстый слой желтоватого геля на дне**	Мутный раствор. Толстый слой желтоватого геля на дне**
		50/50	Непрозрачный раствор. Желтоватый гель на дне *	Непрозрачный раствор Желтоватый гель на дне *
		80/20	Небольшое количество желтоватого геля на дне*	Небольшое количество желтоватого геля на дне*
5	Ацетон-вода	10/90	Прозрачный раствор	Прозрачный раствор

* - изменения в растворе были заметны через сутки

** - изменения в растворе была заметна через час

Прежде всего необходимо было доказать, что образующиеся соединения (табл. 1) представляют собой не простую смесь полимеров, а интерполимерные комплексы, стабилизированные водородными связями.

Для ответа на вопрос о возможности комплексообразования в бинарных растворителях применяли методы турбидиметрического титрования и вискозиметрии, которые традиционно применяют для анализа процесса комплексообразования в водной среде.

При проведении исследований значение pH варьировали путем введения в смеси полиэлектролитов $2N\ HCl$. Величину n определяли как отношение соответствующих молекулярных звеньев поликислоты и неионогенного полимера, выраженных в моль/л [52].

Исходная концентрация растворов полимеров в единицах моль/л была одинакова и составляла 0,3 при температуре $25 \pm 0,1^\circ C$. Турбидиметрическое титрование проводили с помощью фотоэлектроколориметра «KF-77» при длине волны 340 нм с точностью измерения $\pm 0,1$. Вязкость растворов определяли на вискозиметре Уббелодде с временем истечения воды 87,2 сек, точность измерения составляла $\pm 0,005$ г/дл.

Зависимости оптической плотности и удельной вязкости водных растворов комплексообразующих веществ при различных молярных отношениях n в зависимости от pH среды представлены на рис. 4-25.

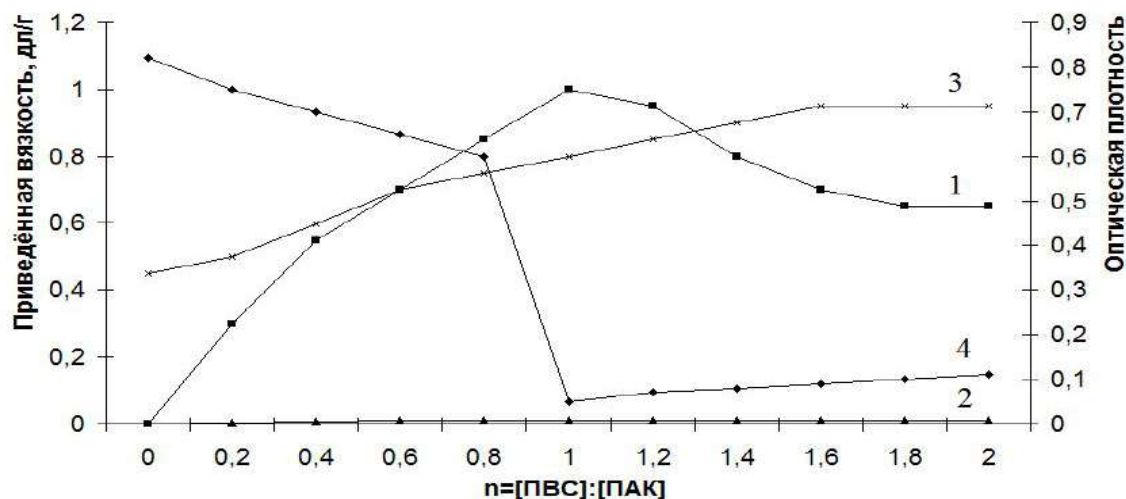


Рис. 4. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПВС при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплексообразования – вода. $C[\text{ПАК}] = C[\text{ПВС}] = 0,3$ моль/л. $T = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$

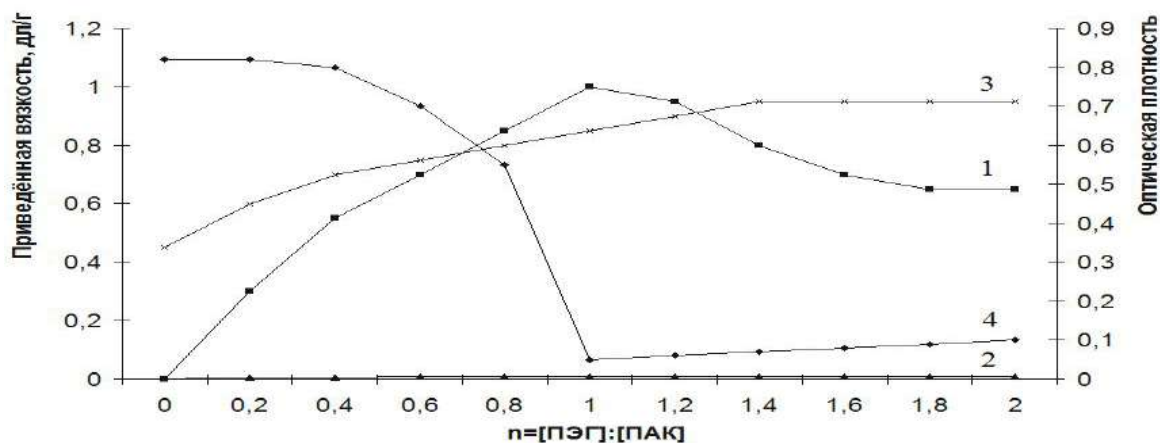


Рис. 5. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПЭГ при pH 6 (2, 3), pH 1,5 (1, 4). Среда комплексообразования – вода. $C[\text{ПАК}] = C[\text{ПЭГ}] = 0,3$ моль/л. $T = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$

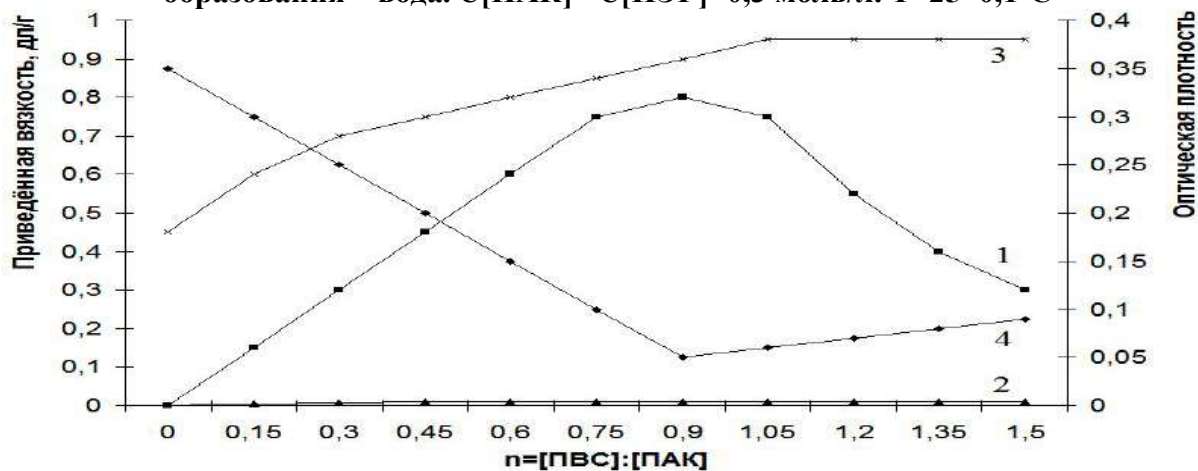


Рис. 6. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПВС при pH 6 (2, 3), pH 1,5 (1, 4). Среда комплексообразования этанол (20)-вода (80). $C[\text{ПАК}] = C[\text{ПВС}] = 0,3$ моль/л. $T = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$

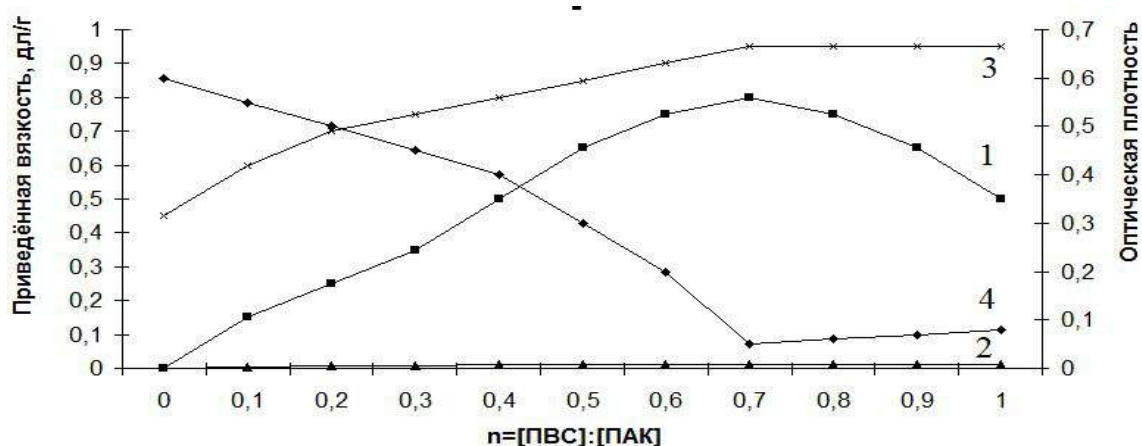


Рис. 7. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования 0,3 М раствора ПАК 0,3 М раствором ПВС. рН 6 (2, 3) и рН 1,5 (1, 4). Среда комплексообразования этанол (50)-вода (50). $C[\text{ПАК}] = C[\text{ПВС}] = 0,3$ моль/л. $T = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$

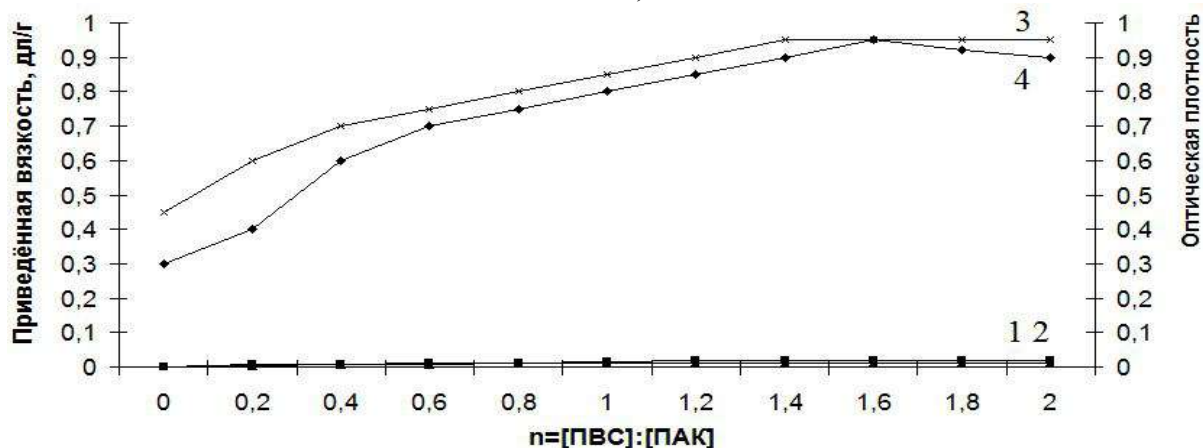


Рис. 8. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования 0,3 М раствора ПАК 0,3 М раствором ПВС. рН 6 (2, 3) и рН 1,5 (1, 4). Среда комплексообразования этанол (80)-вода (20). $C[\text{ПАК}] = C[\text{ПВС}] = 0,3$ моль/л. $T = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$

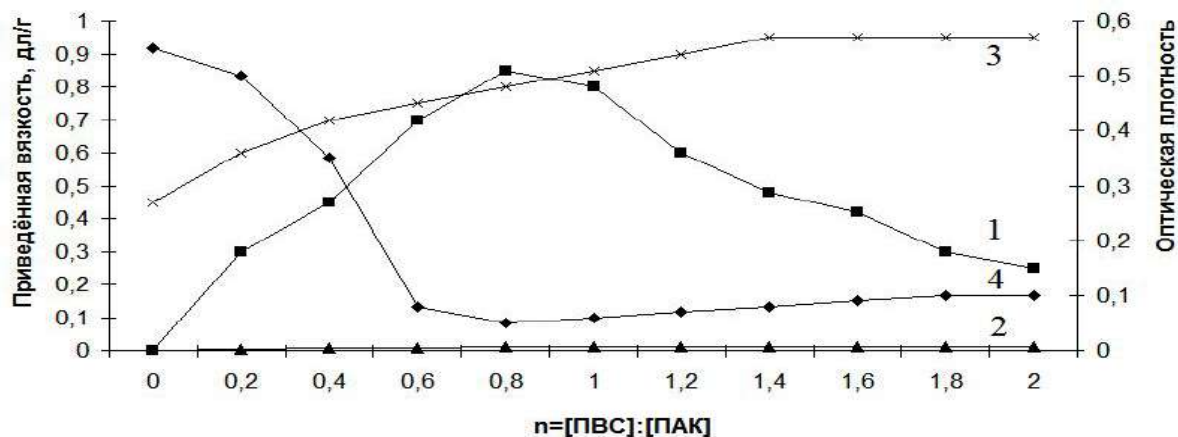


Рис. 9. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПВС при рН 6 (2, 3) и рН 1,5 (1, 4). Среда комплексообразования: бутанол (20)-вода (80). $C[\text{ПАК}] = C[\text{ПВС}] = 0,3$ моль/л. $T = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$

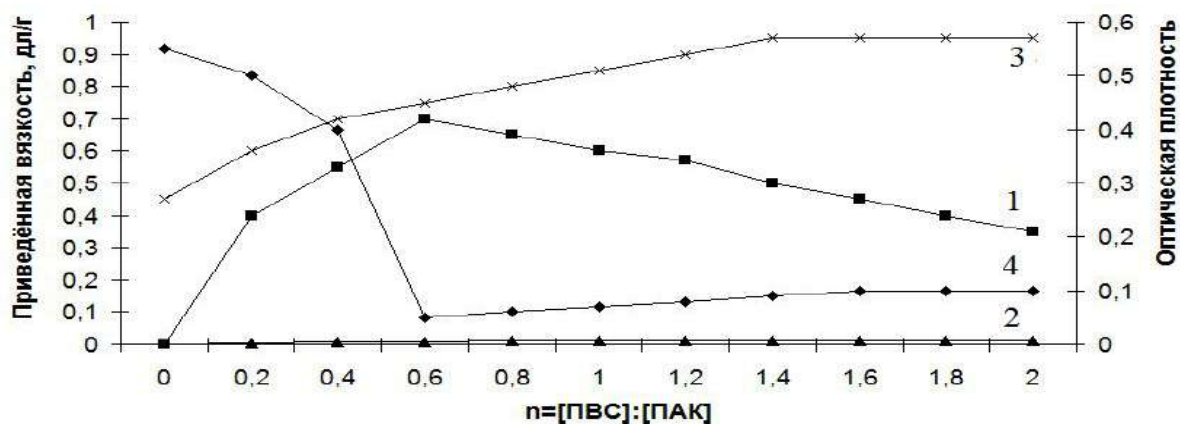


Рис. 10. Кривые турбидиметрического (1,2) и вискозиметрического (3,4) титрования раствора ПАК раствором ПВС при pH 6 (2,3), pH 1,5 (1,4). Среда комплексообразования: бутанол (50)-вода (50). $C[ПАК]=C[ПВС]=0,3$ моль/л. $T=25\pm 0,1$ °C

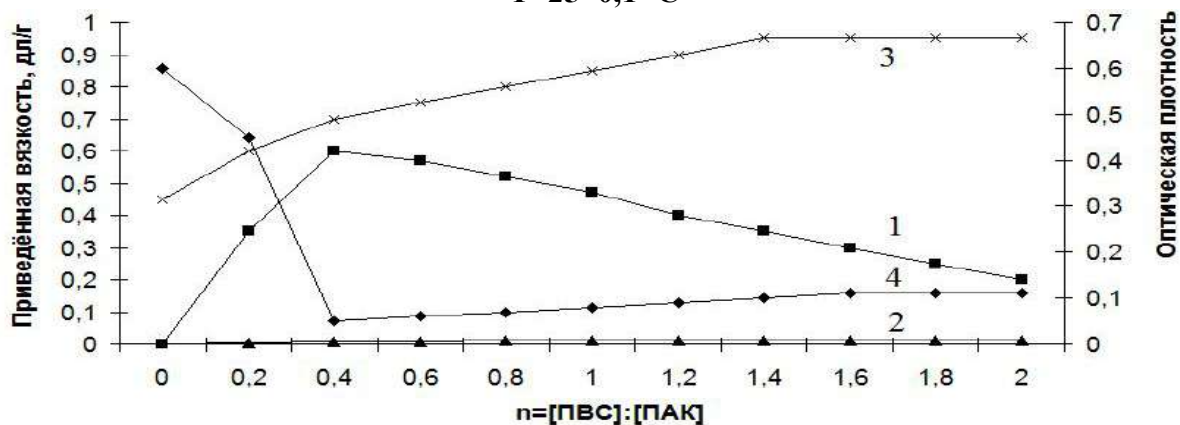


Рис. 11. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПВС при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплексообразования: бутанол (80)-вода (20). $C[ПАК]=C[ПВС]=0,3$ моль/л. $T=25\pm 0,1$ °C

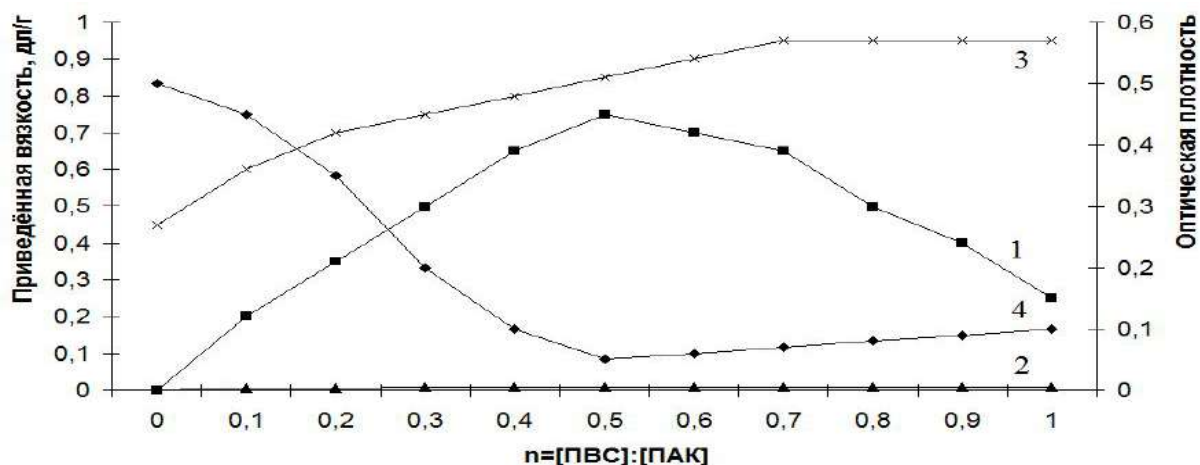


Рис. 12. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПВС при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплексообразования: глицерин (20)-вода (80). $C[ПАК]=C[ПВС]=0,3$ моль/л. $T=25\pm 0,1$ °C

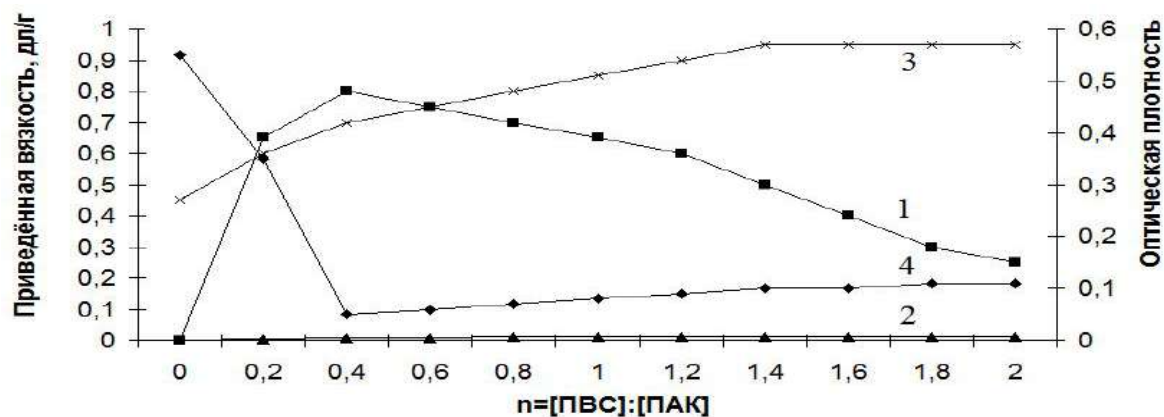


Рис. 13. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПВС при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплексобразования: глицерин (50)-вода (50). $C[ПАК] = C[ПВС] = 0,3$ моль/л, $T = 25 \pm 0,1^\circ C$

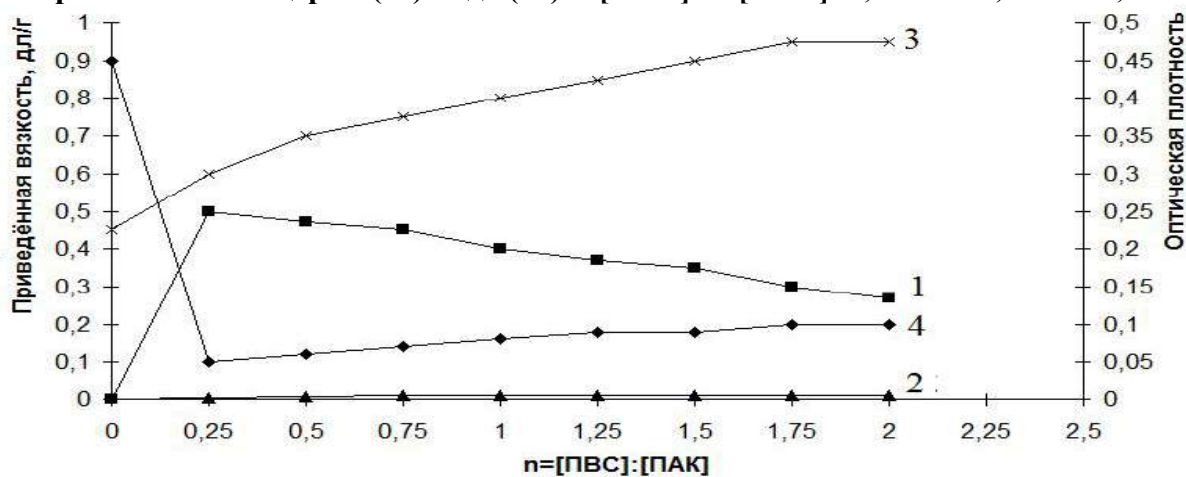


Рис. 14. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПВС при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплексобразования: глицерин (80)-вода (20). $C[ПАК] = C[ПВС] = 0,3$ моль/л. $T = 25 \pm 0,1^\circ C$

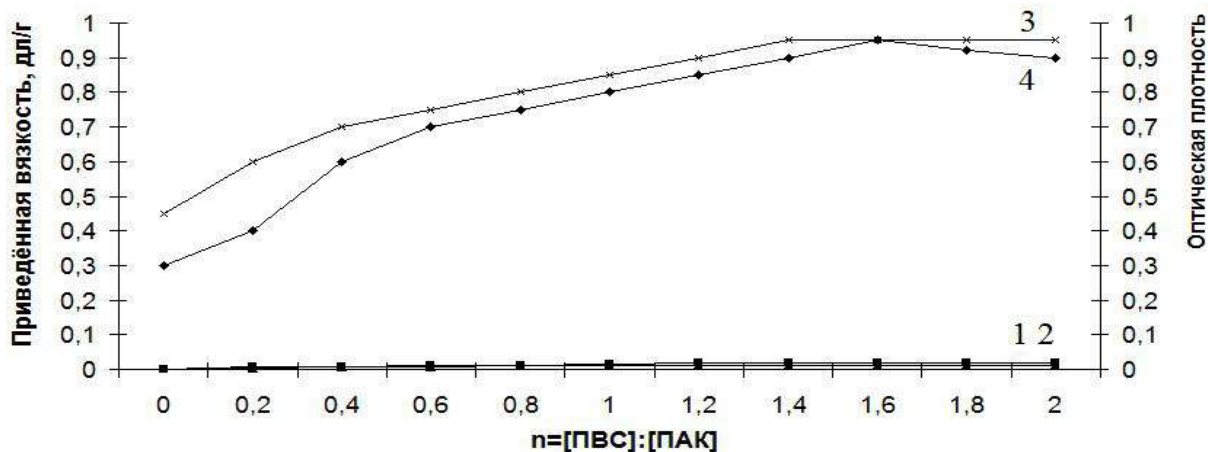


Рис. 15. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПВС при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплексобразования: ацетон (10)-вода (90). $C[ПАК] = C[ПВС] = 0,3$ моль/л. $T = 25 \pm 0,1^\circ C$

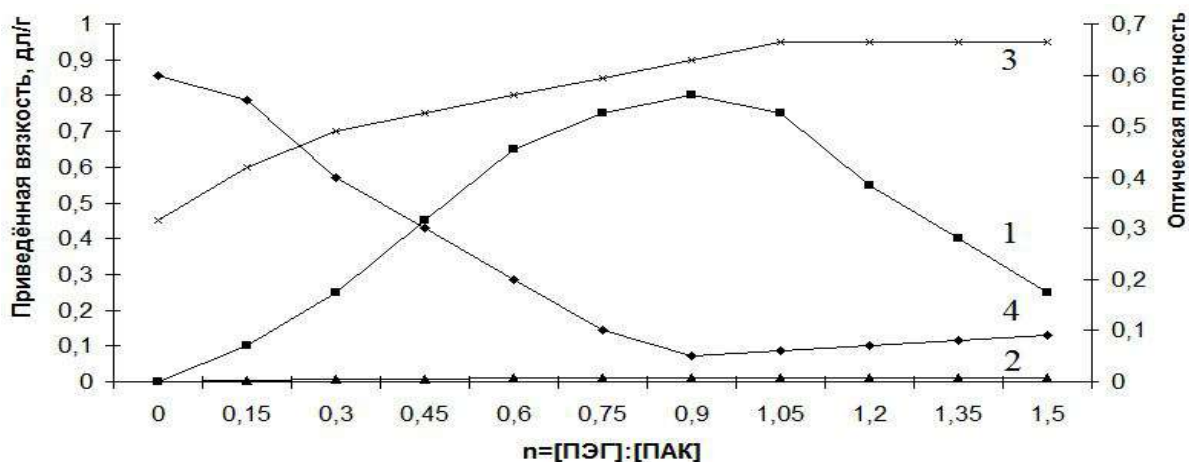


Рис. 16. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПЭГ при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплекссообразования: этанол (20)-вода (80). $C[ПАК]=C[ПЭГ]=0,3$ моль/л. $T=25\pm 0,1^{\circ}C$

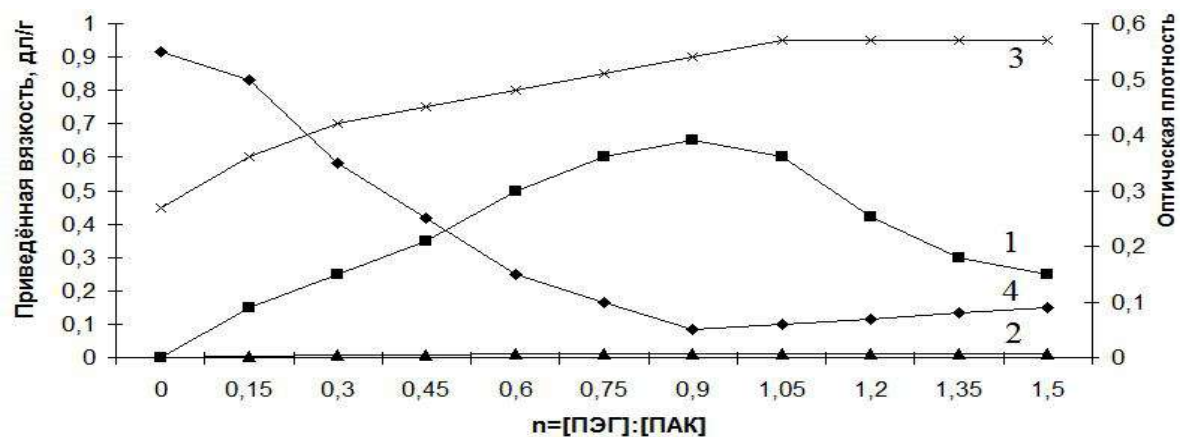


Рис. 17. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПЭГ при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплекссообразования: этанол (50)-вода (50). $C[ПАК]=C[ПЭГ]=0,3$ моль/л. $T=25\pm 0,1^{\circ}C$

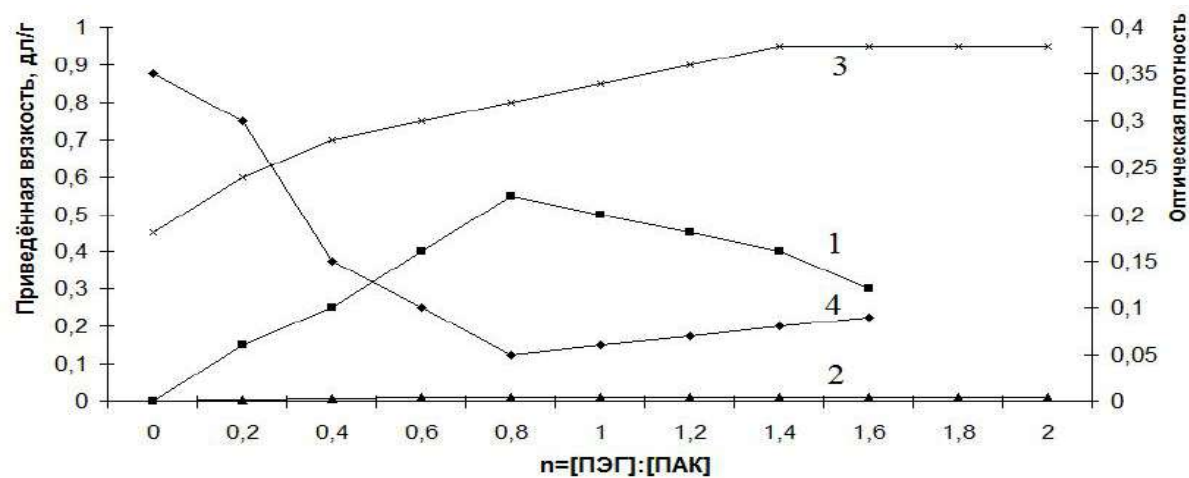


Рис. 18. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПЭГ при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплекссообразования: этанол (80)-вода (20). $C[ПАК]=C[ПЭГ]=0,3$ моль/л. $T=25\pm 0,1^{\circ}C$

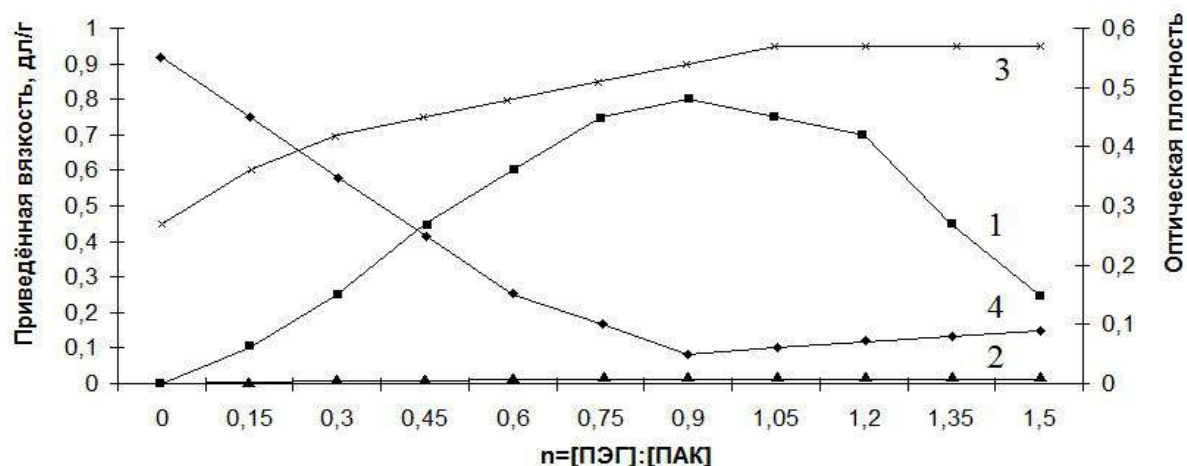


Рис. 19. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПЭГ при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплексообразования: бутанол (20)-вода (80). $C[PAK] = C[PEG] = 0,3$ моль/л. $T = 25 \pm 0,1^\circ C$

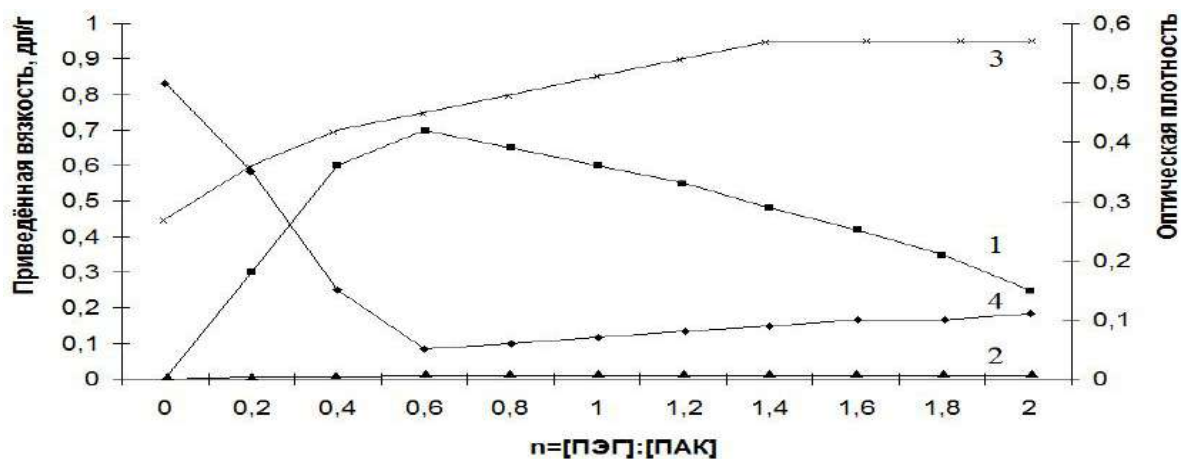


Рис. 20. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПЭГ. pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплексообразования: бутанол (50)-вода (50). $C[PAK] = C[PEG] = 0,3$ моль/л. $T = 25 \pm 0,1^\circ C$

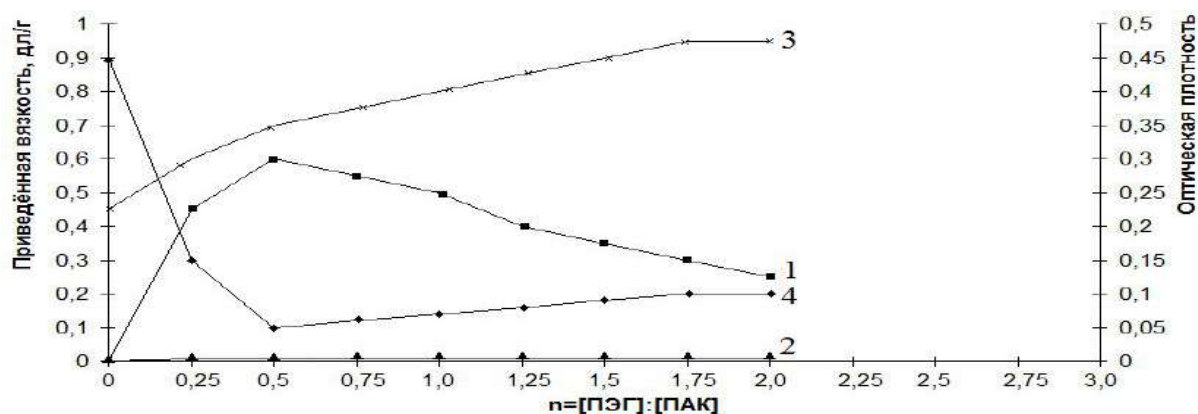


Рис. 21. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПЭГ при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплексообразования: бутанол (80)-вода (20). $C[PAK] = C[PEG] = 0,3$ моль/л. $T = 25 \pm 0,1^\circ C$

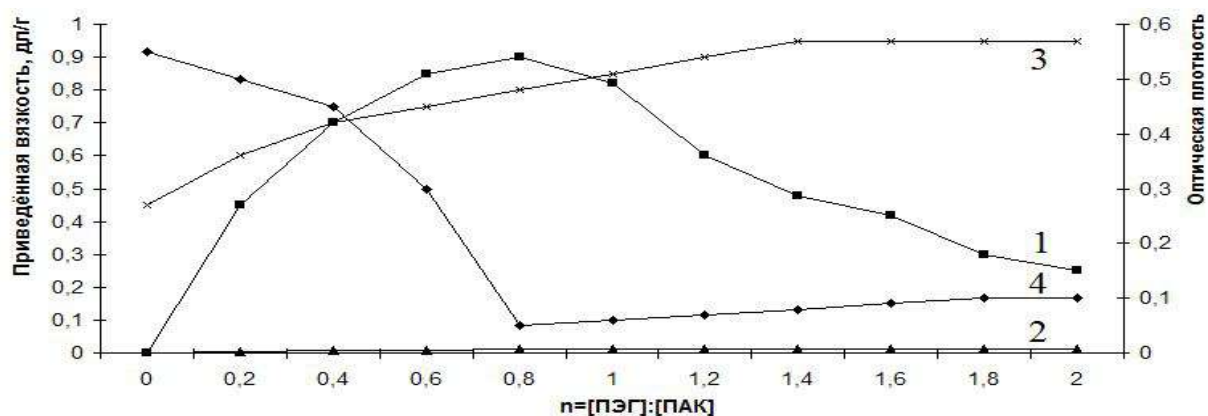


Рис. 22. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПЭГ при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплексобразования: глицерин (20)-вода (80). $C[ПАК]=C[ПЭГ]=0,3$ моль/л. $T=25\pm 0,1^\circ C$

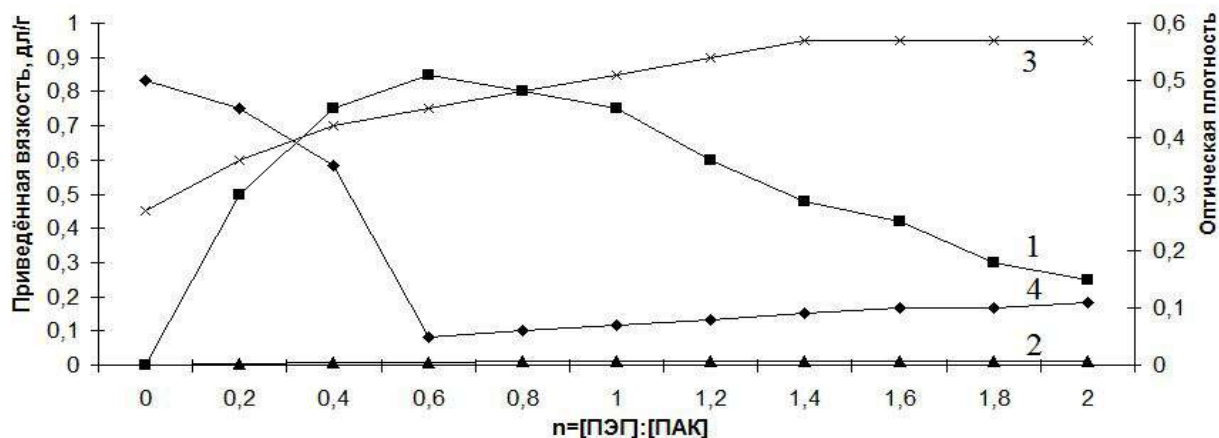


Рис. 23. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПЭГ при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплексобразования: глицерин (50)-вода (50). $C[ПАК]=C[ПЭГ]=0,3$ моль/л. $T=25\pm 0,1^\circ C$

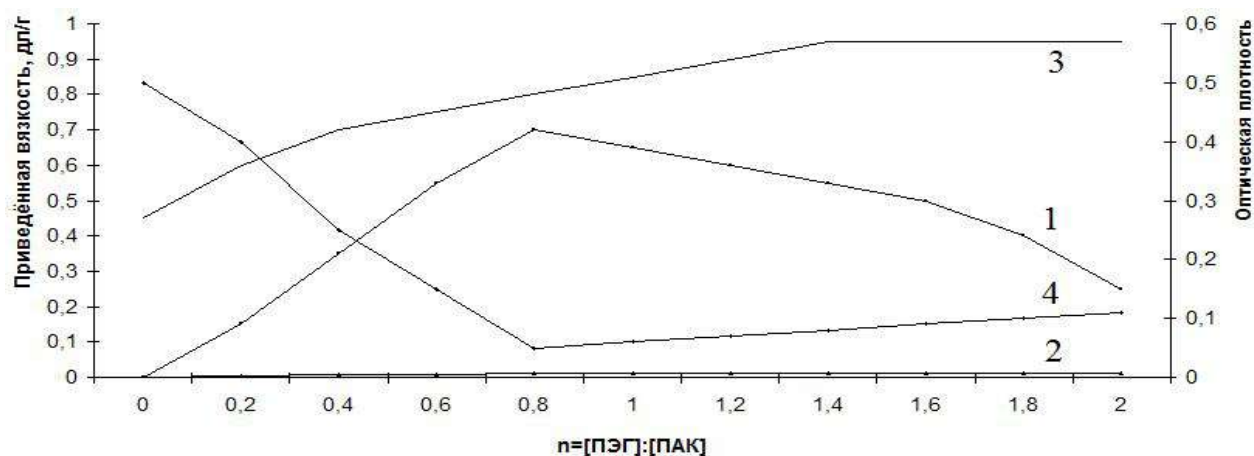


Рис. 24. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПЭГ при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплексобразования: глицерин (80)-вода (20). $C[ПАК]=C[ПЭГ]=0,3$ моль/л. $T=25\pm 0,1^\circ C$

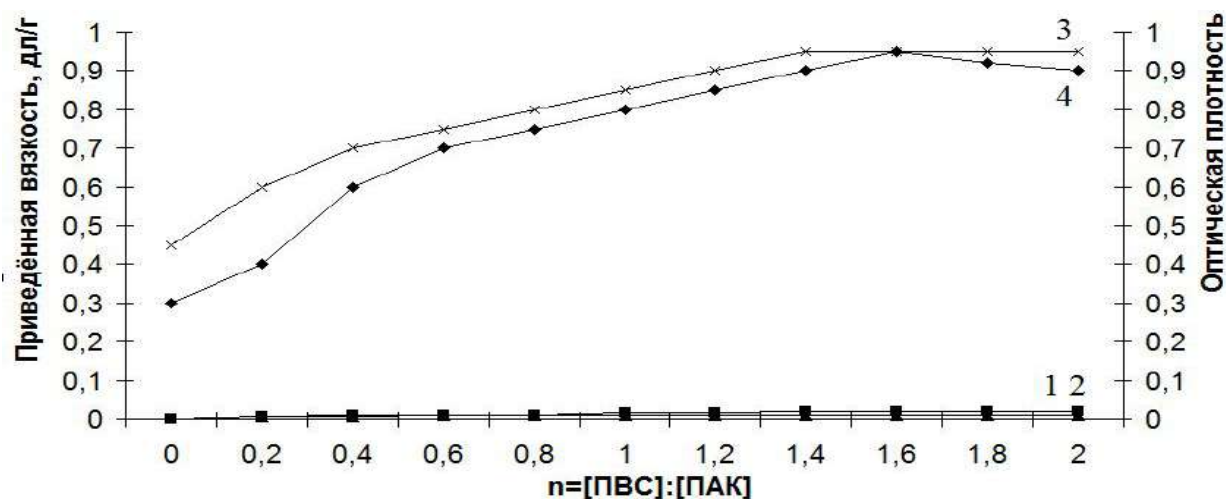


Рис. 25. Кривые турбидиметрического (1, 2) и вискозиметрического (3, 4) титрования раствора ПАК раствором ПЭГ при pH 6 (2, 3) и pH 1,5 (1, 4). Среда комплексобразования: ацетон (10)-вода (90). $C[ПАК] = C[ПЭГ] = 0,3$ моль/л. $T = 25 \pm 0,1^\circ C$

Как видно из всех приведенных кривых, при титровании растворов ПАК растворами неионогенных полимеров при pH 6 оптическая плотность растворов не меняется (кр.2) независимо от среды комплексобразования, а приведенная вязкость линейно возрастает (кр.3) с увеличением соотношения концентраций [кислота]: [неионогенный полимер]. Возрастание вязкости во всех случаях, по-видимому, связано с полиэлектролитным эффектом, обусловленным разбавлением системы при ее титровании.

При переходе к кислым средам при pH 1,5 на кривых турбидиметрического титрования (кр.1) появляются характерные максимумы, положение которых совпадает с минимумами на кривых вискозиметрии (кр.4) (кроме системы ацетон – вода).

Увеличение оптической плотности и резко выраженное падение вязкости свидетельствуют о взаимодействии комплексообразующих веществ, которое сопровождается понижением плотности заряда на цепях поликислоты из-за экранирования гидрофильных карбоксильных групп и приводит к нарастанию гидрофобности системы. Этот процесс сопровождается сжатием и уменьшением размеров клубков макромолекул поликислоты. При этом происходит перестройка системы водородных связей с разрушением внутримолекулярных Н-связей и связей между полимером и растворителем и предпочтительное образование устойчивой системы межмолекулярных Н-связей.

Исключение составляют две системы ацетон – вода в случае получения обоих комплексов и этанол – вода для комплекса ПАК– ПВС.

В первом случае образование ИПК не происходит при любых соотношениях растворитель – вода. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что сильные протоноакцепторные растворители, к которым относится аце-

тон, разрушают водородные связи, которыми стабилизированы поликомплексы.

Во втором случае комплекс ПАК–ПВС образуется лишь при содержании в среде комплексообразования этанола до 50 мас.ч.

Таким образом, при содержании этанола от 20 до 50 мас.ч. комплексообразование происходит вследствие того, что контакты полимер-полимер термодинамически выгоднее, чем полимер-бинарный растворитель. То есть в системе идёт образование межмолекулярных водородных связей, не смотря на сольватацию ПВС системой вода-этанол. При увеличении содержания спирта более чем 50 мас.ч. имеет место усиление взаимодействия ПВС – бинарный растворитель, на первое место выходят дифильные взаимодействия, идёт образование водородных связей между ПВС и бинарным растворителем, а также внутримолекулярных связей. Даже не смотря на понижение диссоциации карбоксильных групп ПАК при увеличении содержания этанола, процесс конкуренции за образование водородных связей не даёт ИПК образоваться.

Результаты вискозиметрии и турбидиметрического титрования позволяют судить и о стехиометрии образующихся ИПК. Положения экстремумов на кривых титрования и вязкостных кривых (рис. 4 – 25) при равных мольных соотношениях компонентов свидетельствуют об образовании стехиометрических (состава 1:1) комплексов ПАК–ПВС и ПАК–ПЭГ в водной среде и нестехиометрических – в водно-органических.

Ориентировочный состав поликомплексов, выраженный в частях образующих его полимеров, приведён в табл. 2-4.

Таблица 2. Состав поликомплексов, образованных в среде органический растворитель(20) – вода (80)

Вид ИПК	Состав растворителя			
	Вода	Этанол-вода	Бутанол-вода	Глицерин-вода
ПВС:ПАК	1:1	1:1,1	1:1,2	1:2,0
ПЭГ:ПАК	1:1	1:1,1	1:1,1	1:1,25

Таблица 3. Состав поликомплексов, образованных в среде органический растворитель – вода (50:50)

Вид ИПК	Состав растворителя			
	Вода	Этанол-вода	Бутанол-вода	Глицерин-вода
ПВС:ПАК	1:1	1:1,5	1:1,7	1:2,5
ПЭГ:ПАК	1:1	1:1,2	1:1,7	1:1,8

Доля неионогенного полимера была рассчитана путём деления одного моль ПАК на моль неионогенного полимера, соответствующего положению экстремумов на кривых турбидиметрии и вискозиметрии.

Очевидно, что при небольшом содержании спиртов, за исключением глицерина, состав комплексов в незначительной степени отклонен от стехиометрического. Увеличение содержания спиртов, и особенно глицерина, в среде комплексообразования изменяет состав комплекса в сторону увеличения в нем доли поликислоты. Уже при добавлении к воде 20 мас.ч. глицерина на одно составное звено ПВС приходится 2 звена ПАК, а на одно составное звено ПЭГ – 1,25.

Таблица 4. Состав поликомплексов, образованных в среде органический растворитель (80) – вода (20)

Вид ИПК	Состав растворителя			
	Вода	Этанол-вода	Бутанол-вода	Глицерин-вода
ПВС:ПАК	1:1	Комплекс не образуется	1:2,5	1:4
ПЭГ:ПАК	1:1	1:2,5	1:2,0	1:2,5

По данным работ [2, 42] состав поликомплексов, полученных в органических растворителях, близок к эквимольному, тогда как в водно-органических средах стехиометрия поликомплексов нарушается. Нарушение стехиометрии может происходить вследствие конкуренции за образование водородных связей, либо нарушения стерического соответствия между комплементарными цепями.

Согласно работам [2, 45] ИПК, сформированные в органическом растворителе, так же, как и поликомплексы, полученные в воде, имеют практически одинаковую плотность глобулярной упаковки и проявляют равную устойчивость к разрушению при добавлении апротонных реагентов. Поэтому можно с уверенностью сказать, что менее устойчивые дефектные комплексы с большим числом «петель и хвостов» образуются именно в водно-органических средах, где присутствуют дифильные взаимодействия и процессы конкуренции за образование Н-связей.

Известно, что поликомплексы, стабилизированные водородными связями, образуются при переходе к более кислым средам. Как показано в работах [53, 54, 55], существует некоторая критическая величина pH , выше которой образование ИПК не наблюдается. Эта величина носит название $pH_{кр}$ критическое комплексообразования.

Методом турбидиметрии в работе были установлены критические значения pH для систем ПАК–ПВС и ПАК–ПЭГ, полученных в бинарных растворителях (рис. 26–31).

Как видно из данных (рис. 26–31), при достижении определённой величины pH , соответствующей критическому значению, резко возрастает мутность среды, что свидетельствует об образовании ИПК.

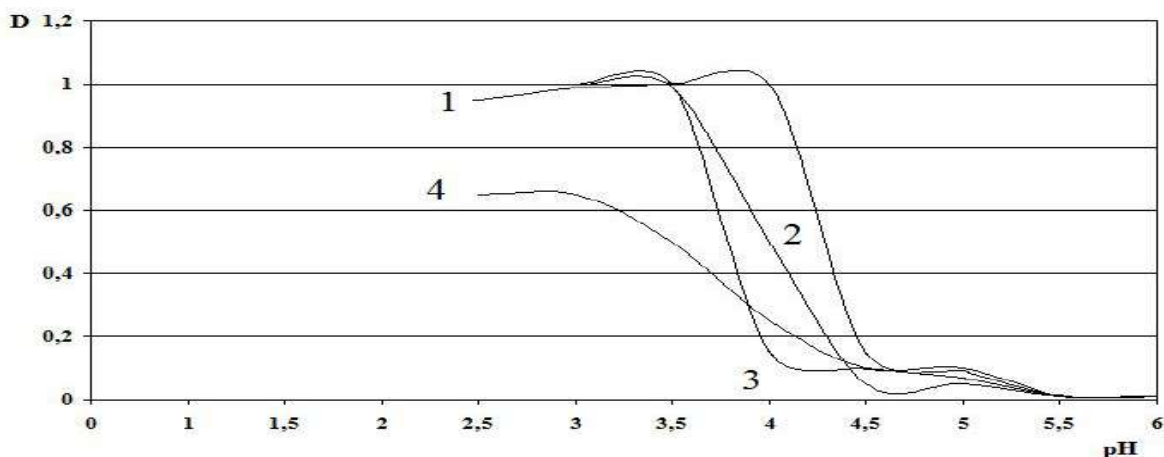


Рис 26. Зависимость оптической плотности эквимольных растворов ПАК-ПВС от pH среды: 1 – вода, 2 – этанол-вода, 3 – бутанол-вода, 4 – глицерин-вода. Соотношение органический растворитель – вода (20:80). $C[ПАК]=C[ПВС]=0,3$ моль/л

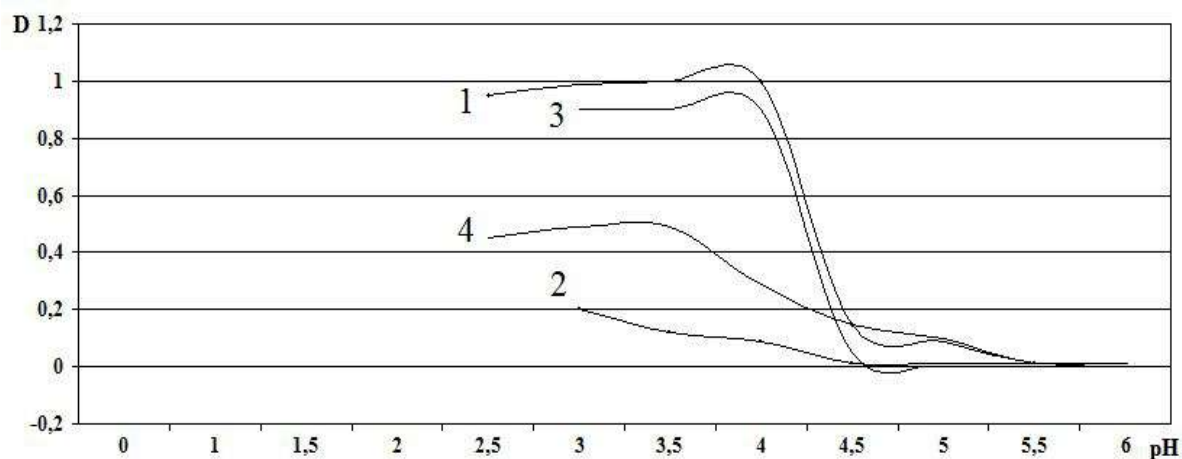


Рис 27. Зависимость оптической плотности эквимольных растворов ПАК-ПВС от pH среды: 1 – вода, 2 – этанол-вода, 3 – бутанол-вода, 4 – глицерин-вода. Соотношение органический растворитель - вода (50:50). $C[ПАК]=C[ПВС]=0,3$ моль/л

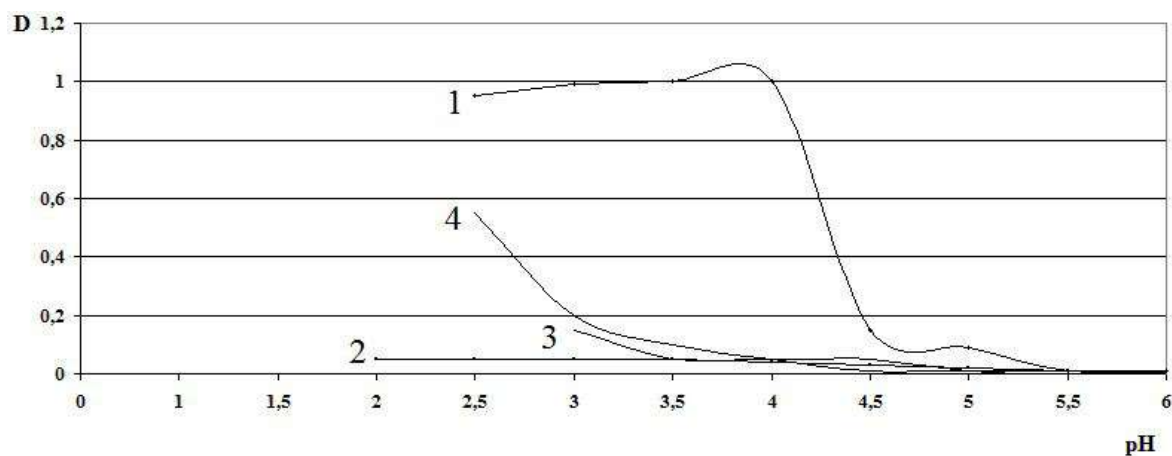


Рис 28. Зависимость оптической плотности эквимольных растворов ПАК-ПВС от pH среды: 1 – вода, 2 – этанол-вода, 3 – бутанол-вода, 4 – глицерин-вода. Соотношение органический растворитель - вода (80:20). $C[ПАК]=C[ПВС]=0,3$ моль/л

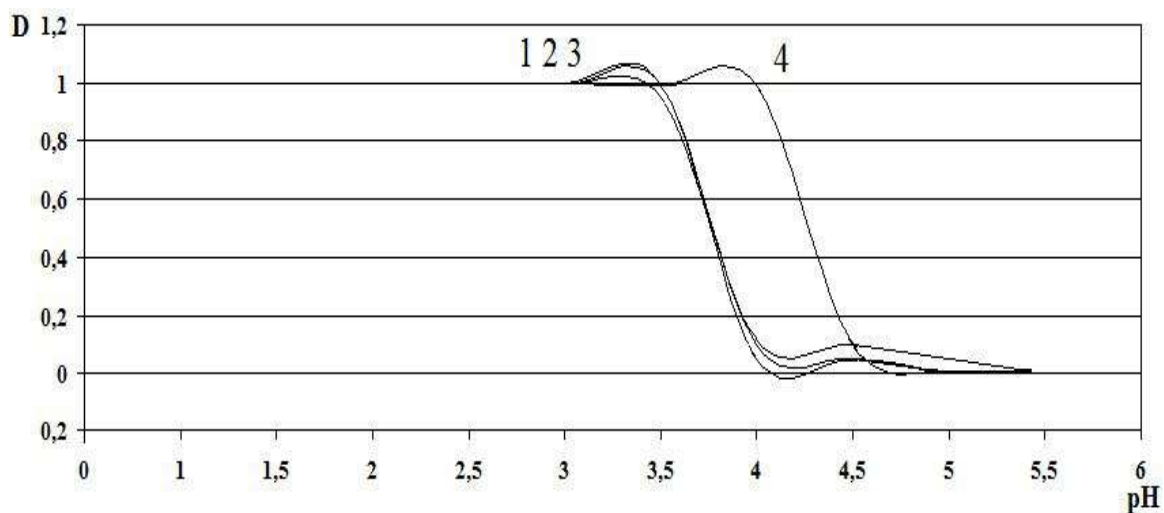


Рис 29. Зависимость оптической плотности эквимольных растворов ПАК-ПЭГ от pH среды: 1 – вода, 2 – этанол-вода, 3 – бутанол-вода, 4 – глицерин-вода. Соотношение органический растворитель вода (20:80). $C[ПАК]=C[ПЭГ]=0,3$ моль/л

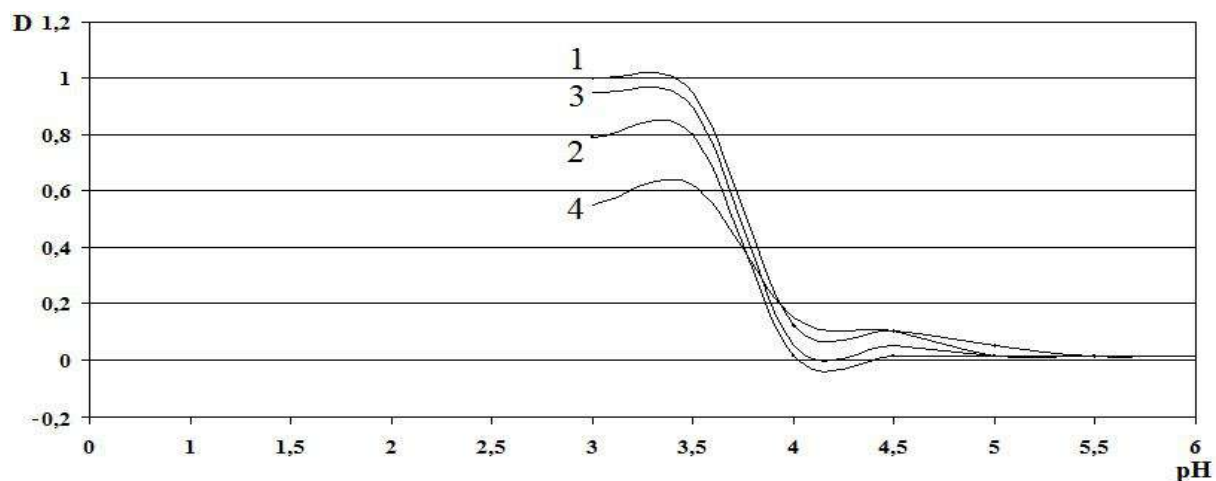


Рис 30. Зависимость оптической плотности эквимольного раствора ПАК-ПЭГ от pH среды: 1 – вода, 2 – этанол-вода, 3 – бутанол-вода, 4 – глицерин-вода. Соотношение органический растворитель - вода (50:50). $C[ПАК]=C[ПЭГ]=0,3$ моль/л

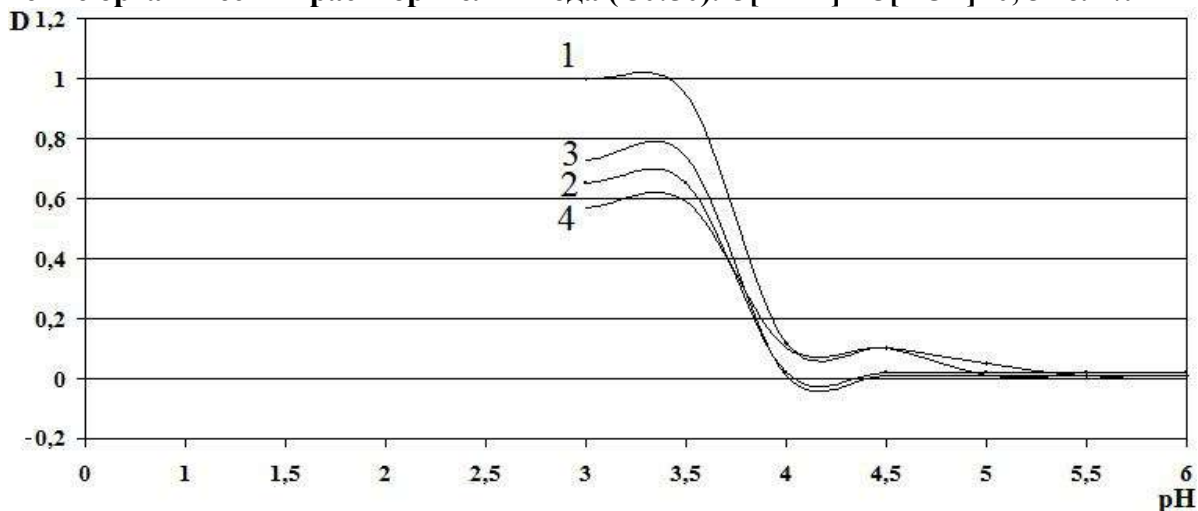


Рис 31. Зависимость оптической плотности эквимольного раствора ПАК-ПЭГ от pH среды: 1 – вода, 2 – этанол-вода, 3 – бутанол-вода, 4 – глицерин-вода. Соотношение органический растворитель - вода – 80:20. $C[ПАК]=C[ПЭГ]=0,3$ моль/л

Видно, что поликомплексы ПАК–ПВС, полученные в водной среде, обладают большей комплексообразующей способностью ($pH_{кр}=4$), чем комплексы ПАК–ПЭГ ($pH_{кр}=3$). При получении поликомплексов ПАК–ПВС и ПАК–ПЭГ в смешанных растворителях $pH_{кр}$ изменяется, следовательно, изменяется комплексообразующая способность и выход ИПК.

Очевидно, что для обоих комплексов при малом содержании спиртов (до 20 мас.ч.) (исключение составляет глицерин) процесс комплексообразования в бинарных растворителях происходит аналогично процессу комплексообразования в водной среде. Для комплексообразования в этих средах $pH_{кр}$ практически не меняется и лежит в узком диапазоне значений от 3 до 4, что достаточно хорошо коррелирует с данными по стехиометрии комплексов, приведенными в табл. 2. Видно, что состав поликомплексов в случае применения этанола и бутанола практически не отличается от стехиометрического. По-видимому, в этих случаях основное влияние на процесс комплексообразования, как и в случае получения комплексов в воде, оказывает изменение конформации макромолекул ПАК в сторону свернутых клубков, подавление диссоциации карбоксильных групп при уменьшении степени нейтрализации системы, а также перестройка системы водородных связей от внутримолекулярных к межмолекулярным.

При дальнейшем увеличении содержания спиртов в среде комплексообразования можно предположить, что первые два фактора еще в большей степени должны усиливать процесс комплексообразования. Однако, вопреки данным предположениям, $pH_{кр}$ сдвигается в область меньших значений. По-видимому, в этих условиях происходит усиление взаимодействия неионогенный полимер – бинарный растворитель, что вносит коррективы в процесс комплексообразования и сдвигает $pH_{кр}$ вопреки теоретическим предпосылкам в область более кислых значений. Особенно это характерно для комплекса ПАК–ПВС. В случае его образования в среде этанол (более 50 мас.ч) – вода, как уже было сказано выше, контакты полимер–растворитель становятся настолько предпочтительными, что ИПК вовсе не образуется.

Из рис. 27 и 28 видно (кр. 3 и 4), что при получении интерполимерных комплексов в бинарных растворителях, при содержании спиртов более 20 мас.ч, переход из области существования гидрофильных ассоциатов развернутой структуры $pH \geq pH_{кр}$ в область существования компактных гидрофобизованных комплексов $pH \leq pH_{кр}$ более пологий, что свидетельствует о большей кооперативности и избирательности процесса и говорит о возможной конкуренции за образование водородных связей.

Значения $pH_{кр}$ поликомплексов ПАК–ПЭГ, полученных в смешанных растворителях, так же, как у интерполимерных комплексов ПАК–ПВС, сдвигается в менее кислую область за счёт преобладания дифильных взаимодействий и перестройки системы водородных связей. Для поликомплекса ПАК–ПЭГ, образованного в среде глицерин–вода (20:80), $pH_{кр}$ ста-

новится чуть выше, чем у ИПК, образованного в воде (рис. 29, кр.4), даже при нарушенной стехиометрии.

Это, по-видимому, можно объяснить образованием полимер-полимерных водородных связей, где глицерин выступает в качестве инициатора процесса и участвует в перестройке системы Н-связей, как это было показано на примере воды в работах [21, 22, 24, 31, 56, 57, 58], что является дополнительным вкладом в стабилизацию ИПК и повышает $pH_{кр}$.

Если сравнить два комплекса между собой, то очевидно, что комплексообразующая способность ПАК – ПЭГ в смеси воды с органическими растворителями чуть выше, чем у ПАК–ПВС. Это происходит по причине того, что дифильные взаимодействия и одновременная сольватация гидрофобных и гидрофильных частей макромолекул бинарным растворителем больше выражены у ПВС, чем у ПЭГ. Поэтому макромолекулы ПЭГ в основном сольватированы водой, на комплексообразование оказывает влияние только подавление диссоциации $COOH$ -групп ПАК, то есть предпочтительно образуются межмолекулярные водородные связи, и комплекс ПАК-ПЭГ менее дефектен.

На это также указывает более резкий переход из области образования гидрофильных ассоциатов в область формирования компактных устойчивых поликомплексов и достаточно хорошо согласуется с их стехиометрией. Очевидно, что в случае комплексов ПАК–ПЭГ стехиометрия менее нарушена по сравнению с комплексом ПАК–ПВС.

Как было сказано выше, взаимодействие между компонентами ИПК осуществляется через водородные связи недиссоциированных карбоксильных групп с атомами, имеющими большую плотность заряда, – с атомами кислорода гидроксильной группы ПВС и атомами кислорода в цепи ПЭГ. Наличие этого факта легко проверить методом потенциометрии, который позволяет определить количество несвязанной в комплекс поликислоты, судить о завершённости реакции комплексообразования и косвенно – о выходе ИПК и его устойчивости.

Так, в работе [59] процесс комплексообразования был рассмотрен как фазовое разделение системы ПАК-ПЭГ, причём при выпадении ИПК в осадок, он рассматривался как дисперсная фаза, а надосадочная жидкость (раствор) – как дисперсионная среда. Методами потенциометрического титрования авторами было показано, что, если в системе наряду с нерастворимым ИПК изначально есть избыток свободных макромолекул ПАК, то независимо от состава ИПК при pH 2,8-3,0 ионы меди связываются в поликомплекс в дисперсионной среде микрогетерогенной системы (растворе). Раствор при данном pH содержит, по-видимому, преимущественно свободные макромолекулы ПАК (которых становится меньше, чем при более низком pH), поскольку в их отсутствие ионы меди находятся при данном pH в дисперсной фазе нерастворимого (но обогащенного ПАК) ИПК.

В работе проводили потенциметрическое титрование раствора комплексов в бинарных растворителях вода – спирт (50:50). Для титрования использовали 0,1 *N* раствор NaOH (рис. 32 – 33).

На кривых титрования растворов поликомплексов ПАК–ПВС и ПАК–ПЭГ, полученных в водной среде, видно резкое увеличение *pH* среды в начальный момент титрования (рис. 32 – 33, кр.1), что говорит о практически полном участии карбоксильных групп поликислоты в образовании комплекса.

В водно-органической среде на кривых титрования присутствует характерный наклонный участок (рис. 32 кр. 2 – 4), что доказывает наличие в комплексе свободных карбоксильных групп полиакриловой кислоты.

Из проведенных исследований следует, что образование ИПК в виде осадков (порошок, гель) в воде, а также при небольшом содержании в среде комплексообразования спирта, связано с потерей растворимости именно полимер–полимерного комплекса. Конкуренция исходных компонентов и образующегося комплекса за растворитель (воду) уменьшает растворимость последнего. Также частицы поликомплексов, сформированных в водной среде, имеют глобулярную форму и малый эквивалентный диаметр.

Известно, что для комплексов полиакриловых кислот с неионогенными полимерами, полученными в водной среде, характерен достаточно высокий выход, в связи с чем необходимо было определить, как изменится эта характеристика при изменении среды комплексообразования.

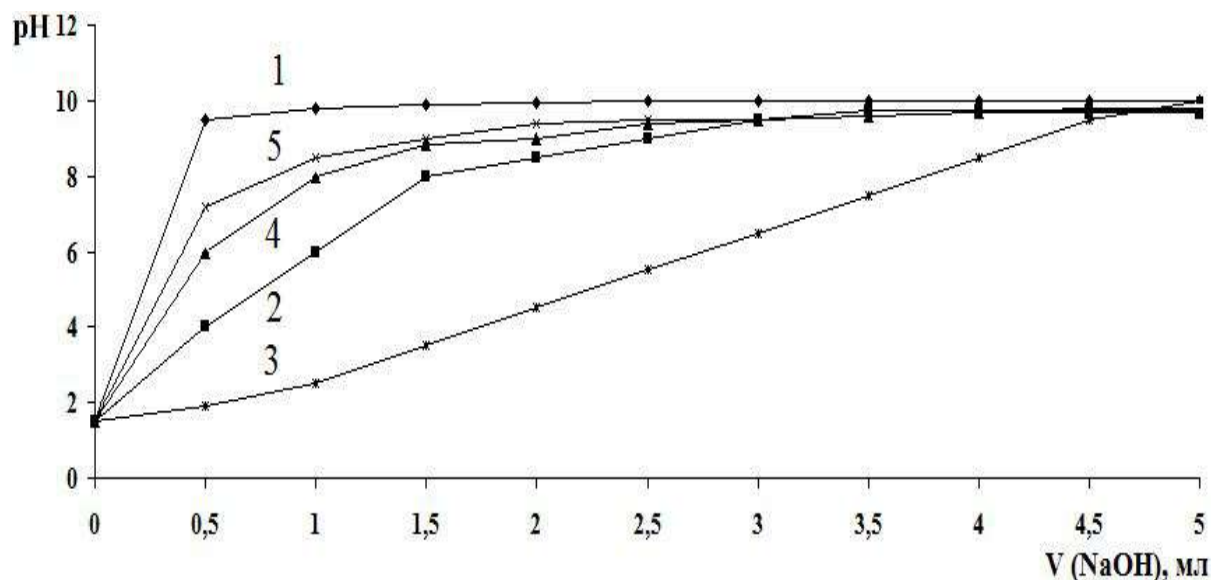


Рис. 32. Кривые титрования эквимольного раствора ПАК-ПВС в воде(1), в смеси этанол-вода (2), ацетон(10)-вода(90) (3), бутанол-вода(4), глицерин-вода(5).
Соотношение органический растворитель:вода – (50:50)

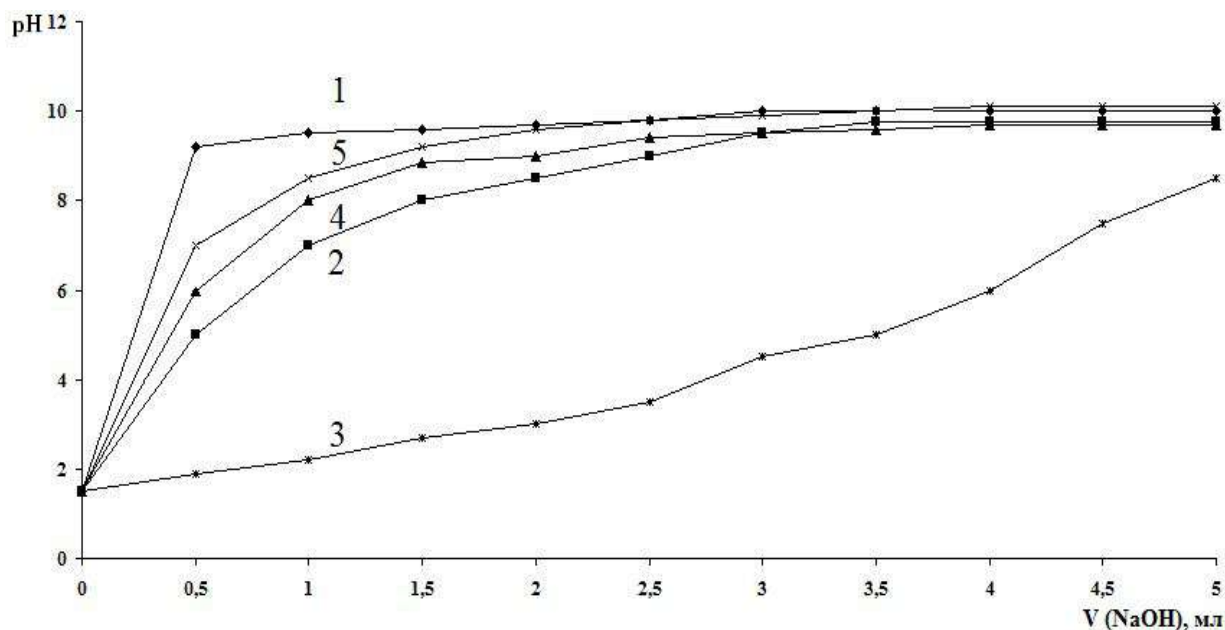


Рис. 33. Кривые титрования эквимольного раствора ПАК-ПЭГ в воде (1), в смеси этанол-вода (2), в смеси ацетон(10)-вода(90) (3), в смеси бутанол-вода (4) и в смеси глицерин-вода (5). Соотношение органический растворитель - вода (50:50)

Выход ИПК в зависимости от среды комплексообразования определяли смешением эквимольного количества растворов полимеров при pH 1,5 (это условие соответствует получению стабильных комплексов для всех исследуемых систем), достигаемом при добавлении к раствору комплексообразующих веществ $2\text{ }N\text{ }HCl$. Концентрация растворов полимеров составляла $0,3\text{ моль/л}$, $T=25\pm0,5^{\circ}C$. Образующийся осадок отфильтровывали и после удаления влаги взвешивали на аналитических весах. Результаты исследований представлены в табл. 5.

Таблица 5. Влияние среды комплексообразования на выход интерполимерных комплексов

Среда комплексообразования	Процентный состав	Выход ИПК, %	
		ПАК-ПВС	ПАК-ПЭГ
Вода	100	93	85
Этанол-вода	20:80	80	85
	50:50	60	75
	80:20	Комплекс не образуется	55
Бутанол-вода	20:80	75	90
	50:50	84	85
	80:20	90	50
Глицерин-вода	20:80	90	95
	50:50	55	60
	80:20	50	50

Очевидно, что при изменении среды комплексообразования, значения выхода интерполимерных комплексов, стабилизированных водород-

ными связями, в водной и водно-органической среде согласуются с проведёнными исследованиями по влиянию на процесс комплексообразования различных бинарных систем растворителей. Видно, что там, где выход ИПК больше, поликомплекс более стабилен, его частицы быстрее агрегируются и теряют седиментационную устойчивость. Согласно табл. 1, если визуально формирование комплекса наблюдалось через час (сутки), то выход таких комплексов является самым небольшим, так как процесс образования межмолекулярных водородных связей сильно затруднён.

В целом, на основании проведенных исследований установлено, что существует возможность получения ИПК на основе ПАК ПЭГ и ПВС не только в водной, но и в водно-органической среде. Показано, что в смеси ацетон – вода такие ИПК не образуются, в смеси с этанолом образуются лишь при недостатке спирта (менее 50%) по отношению к воде, а в случае бутанола и глицерина образуются при любом соотношении воды и спирта. При этом выход ИПК для всех исследуемых систем составляет в среднем от 50 до 95 % в зависимости от условий комплексообразования.

Определение $pH_{кр}$ комплексообразования, которое имеет огромное практическое значение с точки зрения возможности получения, как гидрофильных ассоциатов, так и гидрофобных компактных ИПК различного состава, показало, что в случае использования бинарных растворителей $pH_{кр}$ незначительно сдвигается в область более кислых значений по сравнению с комплексами, полученными в воде. Это уменьшает вероятность образования в смешанных растворителях устойчивых поликомплексов и является фактором, способствующим формированию дефектных ИПК, содержащих большое количество «петель» и «хвостов», на что указывает более плавный переход системы через $pH_{кр}$. Это же позволяет предполагать большую кооперативность и избирательность процесса и говорить о возможной конкуренции за образование водородных связей, которые могут возникать как между звеньями химически комплементарных цепей полиакриловых кислот и неионогенных полимеров, так и между звеньями цепей поликислот, принадлежащих одной и той же или разным частицам ИПК, а также, что в образовании этих связей возможно могут быть задействованы растворители.

Установлено, что в отличие от водных комплексов, которые формируются только в виде порошков и гелей, в спирто-водных средах возможно получение комплексов в виде растворов, что наиболее удобно для их применения в качестве модифицирующих композиций при пропитке.

2.3. Структура и свойства интерполимерных комплексов полиакриловой кислоты, содержащих низкомолекулярный компонент

В предыдущих разделах была описана структура поликомплексов, стабилизированных водородными связями и образованных в водной среде и в среде органических растворителей. По мнению автора работы [2], поликомплексы, сформированные в органической среде, более дефектны, чем ИПК, формируемые в воде, тогда как авторы работы [45] утверждают, что ИПК, сформированные в органических средах, имеют эквимольный состав, что говорит об их устойчивости и малом количестве дефектов.

При анализе литературных данных и судя по результатам исследований, приведённых в предыдущей главе, дефектные поликомплексы образуются только в ряде случаев:

- в случае комплементарного, стерического несоответствия цепей исходных полимеров, а также при приближении к максимальной критической молекулярной массе, выше которой ИПК не будет образовываться;
- в случае конкуренции в процессе образования системы водородных связей, которая приводит к нарушению кооперативности процесса комплексообразования.

Стабильность и дефектность поликомплексов являются достаточно условным понятием, так же как, например, аморфность и кристалличность полимеров. Исходя из исследований в работе [60], в стабильных ИПК цепи ПЭГ распределены между макромолекулами ПАК по закону случая (достаточно равномерно). На этом основании в дефектных поликомплексах равномерные участки чередуются со свободными (несвязанными в ИПК) макромолекулами исходных полимеров.

Поэтому было интересно изучить структуры полимер-полимерных комплексов, стабилизированных водородными связями, в бинарных растворителях.

В настоящей работе исследование структуры порошкообразных комплексов, полученных в бинарных растворителях, и распределение их частиц по размерам проводили на установке «Видеотест» методом цифрового анализа РЭМ – изображений.

В водно-органической среде, где стехиометрия комплексов нарушена и структура их более дефектна, формируются частицы с формой, отличной от шарообразной (глобулярной), со средним размером частиц от 4 до 6 мкм и более широким распределением по размерам (рис. 34 – 38). Дефекты в структуре таких комплексов связаны с наличием в них большого количества свободных звеньев ПАК, а также незакомплексованных частей неионогенных полимеров, которые не могут образовать водородные связи с поликислотой, а образуют Н-связи с водой, органическим растворителем и между собой.

Макромолекулы поликомплексов принимают более развёрнутую конформацию, поэтому форма частиц ИПК отличается от шарообразной. Большое количество дефектов способствует увеличению содержания растворителя в частицах ИПК (более 75 %), и, как следствие, увеличению их размеров. Форма таких частиц ИПК приближается к форме статистического клубка.

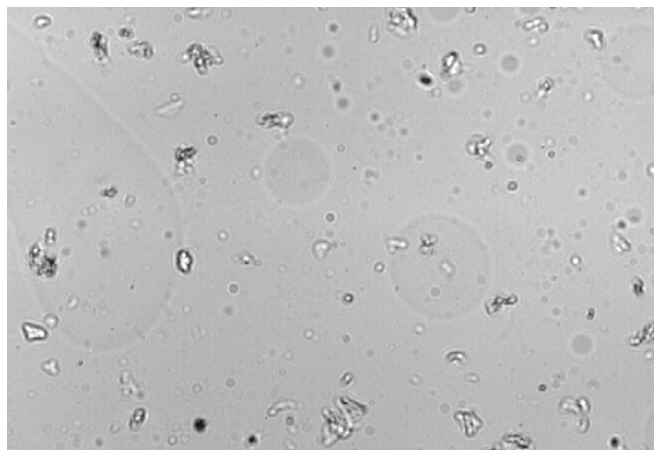


Рис. 34. Микрофотография частиц интерполимерного комплекса ПАК-ПВС, полученного в среде бутанол(20)–вода(80). ув. $\times 500$



Рис. 35. Распределение частиц интерполимерных ПАК-ПВС по размерам. Реакционная среда глицерин (20)–вода(80)

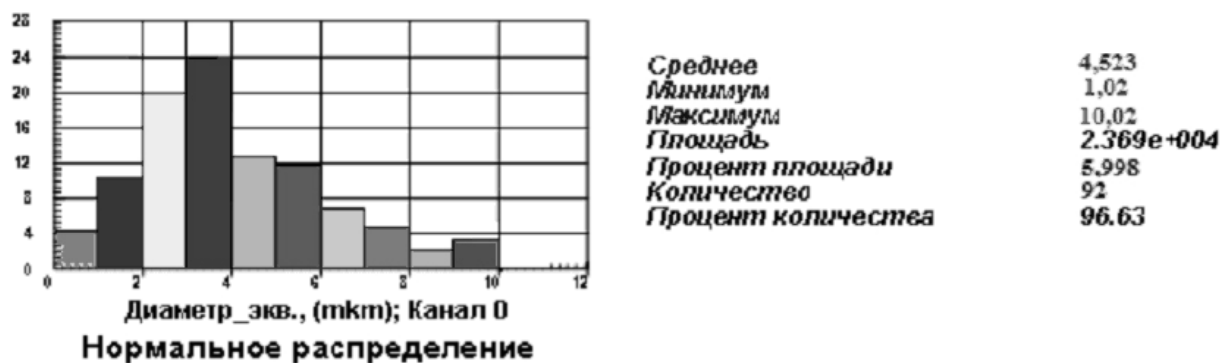


Рис. 36. Распределение частиц интерполимерных комплексов ПАК-ПЭГ по размерам. Реакционная среда глицерин(20)-вода(80)

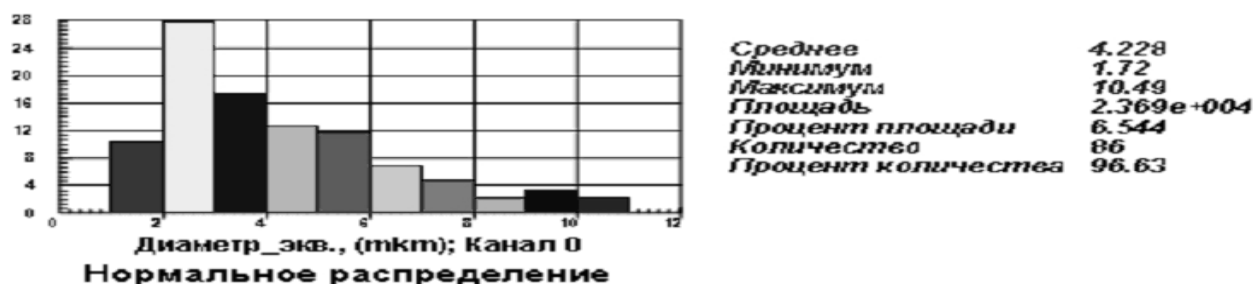


Рис. 37. Распределение частиц интерполимерных комплексов ПАК-ПВС по размерам. Реакционная среда бутанол(20)–вода(80)

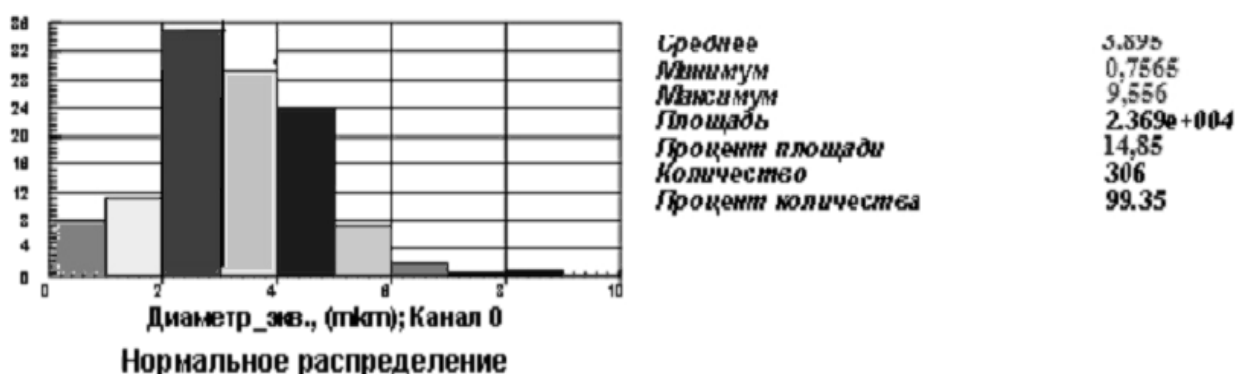


Рис. 38. Распределение частиц интерполимерных комплексов ПАК-ПЭГ по размерам. Реакционная среда бутанол (20)-вода (80)

Размер частиц ИПК, образованного в среде бутанол – вода, сравним с размером частиц поликомплекса, полученного в водной среде (рис. 37 – 38). Это, по-видимому, связано с плохой термодинамической совместимостью *n*-бутанола с водой, а также бутанола и неионогенных комплексообразующих полимеров. Поэтому такой бинарный растворитель плохо проникает в частицы ИПК, а значит, их размер меньше, чем, например, у комплексов, сформированных в водно-глицериновой среде.

Как было сказано в главе 1, прочность системы водородных связей, которая образуется при перестройке структуры ИПК с течением времени и под влиянием различных факторов, зависит от стабильности поликомплекса, то есть от его дефектности. В предыдущих разделах была оценена энтальпия плавления плёнок их ИПК, сформированных в водной среде. В настоящей главе была исследована структура и термомеханические свойства ИПК, образованных в бинарных смесях воды с органическими растворителями.

Приготовление плёночных систем из поликомплексов представляет собой трудоёмкий процесс, потому что свежесформованные ИПК представляют собой дисперсную систему, полученную в результате фазового разделения бинарного раствора исходных полимеров. В настоящей работе, как уже было описано выше, плёнки поликомплексов формировали из осадочной (дисперсионной) фазы ИПК с последующей сушкой на воздухе.

В ряде работ для формирования плёночных систем были подобраны так называемые экранирующие системы, которые, по мнению авторов, переводили ИПК в состояние растворов, из которых затем формировались плёнки.

Так, в работах [61, 62] в качестве растворителей поликомплекса полиакриловая кислота-сополимер полиэтиленоксида с пропиленоксидом были использованы бинарные растворители: вода (75 мас.%) - ацетон (25 мас. %), ДМФА (70%) - вода (30%) и 0,9-1 %-ный раствор аммиака в воде, поддерживающий рН среды выше рН критического комплексообразования для этой пары полимеров.

Результаты исследований авторов показывают, что при обработке бинарным растворителем порошкообразных ИПК формировался истинный раствор. При формировании плёночных систем методом сушки было показано, что при испарении растворителя в одном случае (когда один из пары соразтворителей был легколетучим) происходило фазовое разделение раствора, то есть выпадение ИПК в осадок; во втором случае процесс испарения бинарного растворителя проходил без видимого фазового разделения.

Авторами монографии было подтверждено, что интерполимерные комплексы ПАК-ПВС и ПАК-ПЭГ, полученные в водной среде в диапазоне значений $2 \leq pH \leq 5$, стабилизированы водородными связями. Ранее в работах [48, 63-65] методами ДСК было показано, что эти поликомплексы характеризуются высокой глубиной конверсии интерполимерной реакции и имеют одну температуру стеклования (T_g), которая ниже, чем у индивидуальных полимеров для комплекса ПАК-ПВС и в промежуточном положении для поликомплекса ПАК-ПЭГ. Из этого следует, что ИПК, полученные в водной среде, являются индивидуальным химическим соединением, а не смесью исходных полимерных компонентов.

Исходя из этого, было интересно транслировать эти факты на системы с бинарным растворителем. В работе методами ДСК и ТГА проводили исследования плёнок ИПК ПАК-ПВС и ПАК-ПЭГ, полученных в водной и водно-органических средах следующего состава: бутанол-вода и глицерин-вода (20 : 80).

На рис. 39 представлены ДСК-граммы плёнок интерполимерных комплексов ПАК-ПВС и ПАК-ПЭГ, полученных в различных средах.

У образцов интерполимерного комплекса ПАК-ПВС, полученного в водной среде, T_g сдвигается в область более низких значений (T_g ИПК (ПАК-ПВС) = 15–20°C) (рис.39, кр.1) по сравнению с образцами на основе исходных полимеров T_g (ПАК) = 106°C; а T_g (ПВС) = 85–90°C. Это говорит о том, что ИПК на основе ПАК-ПВС стабилизированы Н-связями и являются индивидуальным ВМС.

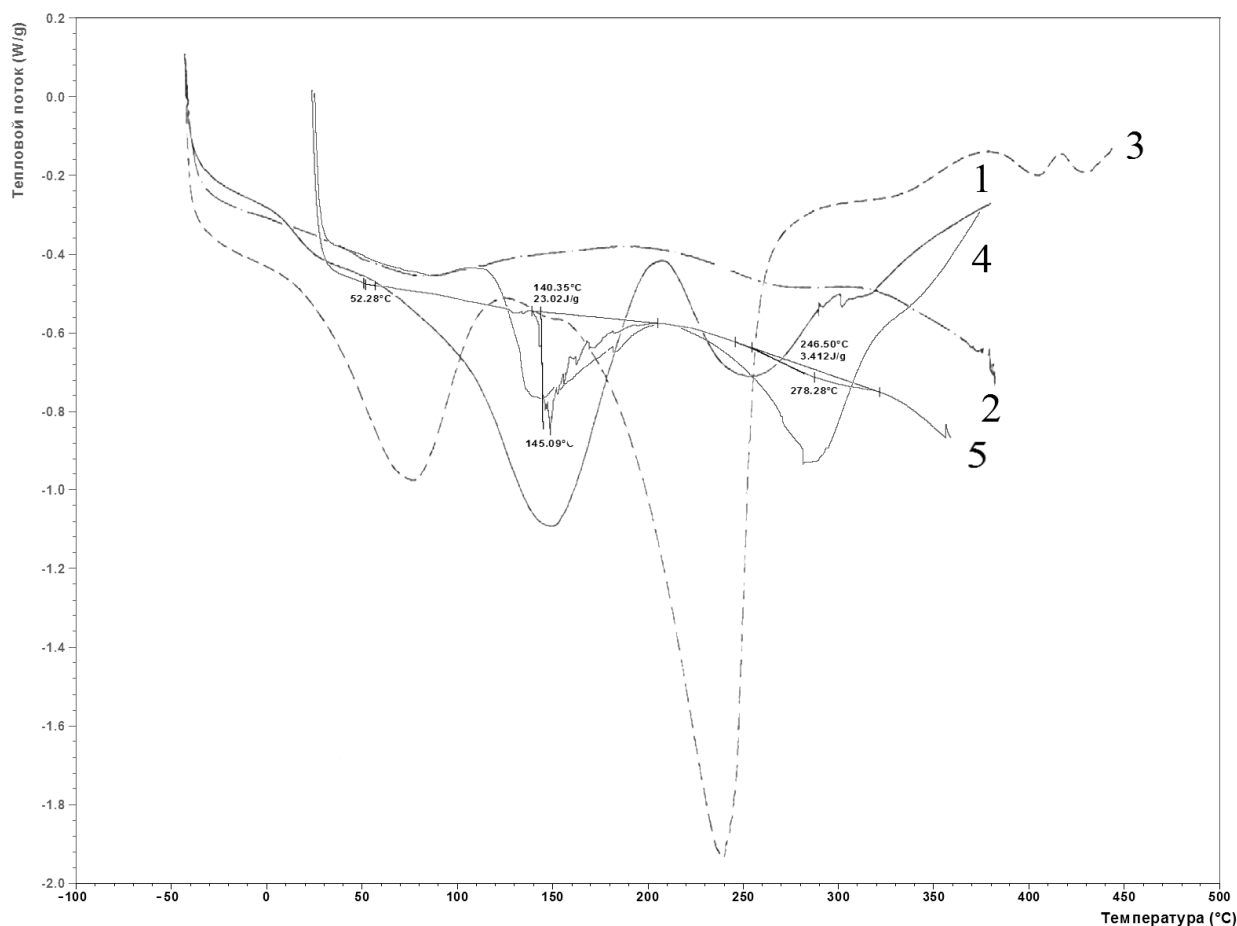


Рис. 39. Кривые DSC пленок комплекса ПАК-ПВС (1, 2, 3) и ПАК-ПЭГ (4,5), полученного в среде: 1 - вода; 2– глицерин (20) –вода (80); 3– бутанол (20)-вода (80); 4– вода; 5 - бутанол (20) –вода (80)

У пленок ИПК на основе ПАК–ПЭГ, полученного в водной среде, наблюдается аналогичная зависимость. Температура стеклования пленок комплекса лежит чуть ниже по сравнению с образцами на основе индивидуальных полимеров ($50 \leq T_g \leq 53^\circ\text{C}$), образующими комплекс: $T_g(\text{ПЭГ}) = 65\text{--}50^\circ\text{C}$, а $T_g(\text{ПАК}) = 106^\circ\text{C}$ (рис. 39, кр.4,5).

Для образцов пленок на основе поликомплексов ПАК–ПВС, полученных в среде бутанол–вода и глицерин–вода, температурный интервал T_g сдвигается в область меньших значений ($-5 \leq T_g \leq 5^\circ\text{C}$) по сравнению с образцами пленок на основе поликомплексов, полученных в водной среде (рис. 39, кр. 2 и 3). Это, по-видимому, связано с большим количеством дефектов в виде свободных «петель» и «хвостов» ПАК в структуре этих ИПК, на что указывал ранее определенный их стехиометрический состав (табл. 2-4). Исходя из стандартного строения ИПК, дефектные участки структуры комплекса – это свободные «петли» и «хвосты» макромолекул поликислоты и незакомплексованные части неионогенных полимеров. Количество дефектов увеличивается при переходе от водной к водно-органической среде, повышается конформационная энтропия петель поли-

кислоты, водородные связи дестабилизируются, что приводит к понижению T_g и, как следствие, к увеличению эластомерных свойств пленок [66-69].

У пленки интерполимерного комплекса ПАК–ПЭГ, образованного в водно–органической среде, T_g практически не меняется по сравнению с T_g ИПК, сформированного в воде. Поликомплекс ПАК–ПЭГ, полученный в среде бутанол–вода, как было показано ранее, по стехиометрии более стабилен, менее ослаблен дифильными взаимодействиями и сопоставим с комплексом ПАК – ПЭГ, полученным в водной среде.

В среде глицерин–вода для этого комплекса можно ожидать сдвиг интервала T_g пленок ИПК ПАК–ПЭГ в область меньших значений, по сравнению с водным раствором, так как в целом данный комплекс, судя по стехиометрии, более дефектен (табл. 2-4), даже не смотря на высокое рН критическое комплексообразования.

Методом ТГА в настоящей работе исследовано изменение термостабильности образцов пленок на основе ИПК, полученных в различных средах, а также подтверждены данные ДСК о температурных переходах (рис. 40).

В работе [70] было выявлено, что при термолизе ИПК происходят реакции дегидратации и декарбоксилирования, сопровождающиеся образованием циклических ангидридных звеньев, причём только в дефектных областях, не затрагивая двутяжных участков.

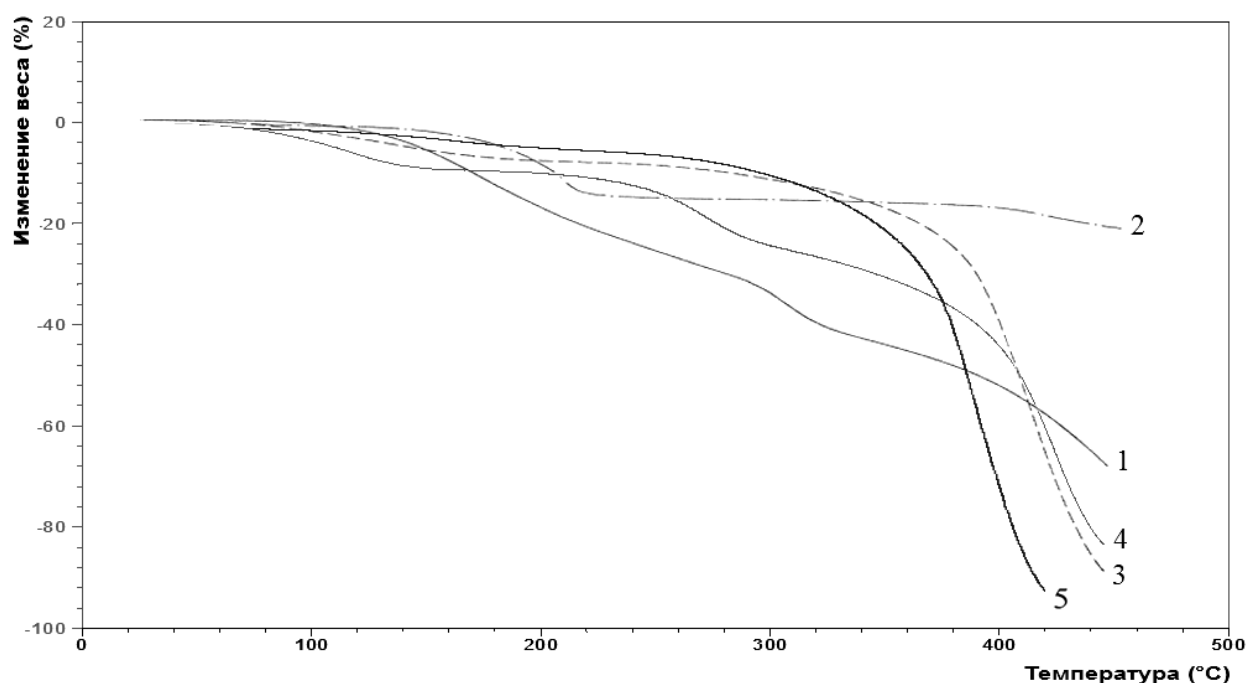


Рис. 40. Кривые ТГА пленок ИПК на основе ПАК–ПВС (1, 2, 3) и ПАК–ПЭГ (4,5), полученных в среде: 1– вода; 2– глицерин (20) -вода (80); 3– бутанол (20)-вода (80); 4– вода; 5 – бутанол (20) –вода (80)

Авторами было доказано, что скорость декарбоксилирования полиакриловой (полиметакриловой) кислоты в поликомплексах зависит от жёсткости структуры ИПК. Соотношение скоростей дегидратации и декарбоксилирования служит, по мнению авторов [70] может служить мерой жёсткости структуры полимер-полимерных комплексов — чем жёстче структура ИПК, тем быстрее идёт реакция декарбоксилирования. Также в работе было показано, что продуктами термолиза ПАК и поликомплексов на её основе являются вода и углекислый газ.

В работе [13] при исследовании ПВС методами ДСК показано, что у поливинилового спирта основной пик потери массы происходит при температуре 120-150°C, что выше температуры стеклования полимера. Потеря массы характеризуется десорбцией остаточной воды из полимерной плёнки.

У поликомплексов в интервале температур от 120 до 150°C убыль массы практически не происходит (потеря массы меньше 10%). Десорбция воды у таких систем, стабилизированных водородными связями, начинает происходить в интервале температур, намного превышающем схожие интервалы у индивидуальных полимеров.

Так, у ИПК ПАК-ПВС, сформированном в среде вода-бутанол, в интервале температур от 200 до 300°C, процент убыли массы очень незначителен ($\Delta\% = 7$), тогда как ПАК-ПВС, сформированный в воде в этом интервале температур, теряет до 25 % по весу. Основной пик потери массы поликомплекса, сформированного в среде бутанол-вода, происходит в интервале от 300 до 450°C.

Потеря массы поликомплексом ПАК-ПВС, полученным в среде вода-бутанол в интервале температур от 200 до 300°C, обусловлена десорбцией водно-бутанольной смеси, а также процессами декарбоксилирования и сшивания полиакриловой кислоты [70]. Вторым интервалом убыли массы (от 300 до 450°C) характеризуется образованием карбонизированного кокса.

У ИПК ПАК-ПВС, сформированного в среде глицерин-вода в интервале температур от 100 до 175°C, также происходит незначительная потеря массы (не более 5%), обусловленная, вероятно, десорбцией воды из ИПК. Затем при температуре от 175 до 230°C происходит резкое падение массы (на 11%), которое происходит вследствие удаления остатков воды, связанной с глицерином водородными связями. В интервале температур от 230 до 460°C ИПК ПАК-ПВС, сформированный в водно-глицериновой среде, теряет не более 8% массы, кокс в этом интервале температур не образуется вовсе.

Такую термостойкость ИПК, сформированного в среде глицерин-вода, скорее всего можно объяснить несколькими факторами.

Во-первых, температура кипения глицерина равна 290°C, поэтому при нагревании его десорбция происходит при более высоких температурах. Во-вторых, известно, что глицерин по своей химической природе спо-

собен к образованию димеров и тримеров в растворах за счёт формирования прочной сетки водородных связей (способность к образованию водородных связей у глицерина самая высокая после воды и составляет в безразмерной величине по теории Хансена 14,3) [71]. Из описанных в предыдущих главах результатов исследований по формированию и перестройке системы водородных связей можно сделать вывод, что глицерин при формировании ИПК участвует в построении водородных связей в интерполимерном комплексе ПАК-ПВС.

Кривые ТГА для пленок поликомплекса ПАК-ПЭГ, полученного в водной и водно-органических средах (рис. 40, кр.4,5), аналогичны кривым для интерполимерного комплекса ПАК-ПВС. Это свидетельствует о схожести двух ИПК полиакриловой кислоты с различными неионогенными полимерами.

Небольшая разница в поведении ИПК ПАК-ПЭГ при термолизе связана с формированием сетки водородных связей, отличной от таковой у поликомплекса ПАК-ПВС. Эти различия обусловлены вышеописанными условиями образования двух ИПК – дифильными взаимодействиями, конкуренцией за образование Н-связей и молекулярными характеристиками исходных полимеров.

Анализируя пики на кривых ДСК поликомплексов ПАК-ПВС и ПАК-ПЭГ, ссылаясь на авторов работы [70], можно сделать вывод о том, что скорость декарбоксилирования, а, следовательно, и жёсткость, выше у поликомплексов ПАК-ПЭГ, чем у ИПК ПАК-ПВС.

Это связано с тем, что молекулярная масса ПЭГ на порядок меньше, чем у ПВС, поэтому согласно работе [70] наличие в ИПК более низкомолекулярной фракции пластифицирует поликомплекс, тем самым внутримолекулярная подвижность цепей ПАК, необходимая для протекания реакции, достигается быстрее.

Если оценивать скорость декарбоксилирования у ИПК, полученных в водной среде и в бинарных растворителях, то можно заметить, что у ИПК ПАК-ПВС наличие в структуре низкомолекулярного компонента замедляет скорость дегидратации (десольватации) и декарбоксилирования, а в случае ИПК, содержащего глицерин, в заданном температурном интервале декарбоксилирование практически не происходит. Даже не смотря на наличие в структуре ИПК свободных не закомплексованных цепей ПАК (дефектность структуры), скорость декарбоксилирования снижается вследствие высокой молекулярной массы ПВС, а также образования системы водородных связей с участием растворителей. Поэтому у ИПК ПАК-ПВС можно предполагать наличие более гибкой структуры и эластомерных свойств. У поликомплекса ПАК-ПЭГ, полученного в бинарных растворителях, скорость декарбоксилирования повышается вследствие того, что дифильные взаимодействия при образовании этого ИПК практически не проявляются, стехиометрия комплекса ПАК-ПЭГ менее нарушена. Поэто-

му при добавлении бутанола и глицерина увеличивается количество свободных петель ПАК и при достаточно невысокой молекулярной массе ПЭГ всё это способствует увеличению скорости декарбоксилирования и жёсткости поликомплекса.

В целом, основываясь на результатах турбидиметрии, вискозиметрии, электронной микроскопии, ДСК и ТГА можно сказать, что при формировании поликомплексов в бинарных растворителях в процессе конкуренции за образование водородных связей среда комплексообразования (вода, вода-органический растворитель) участвует в образовании сетки Н-связей, стабилизирующей полимер-полимерные комплексы. Исходя из этого можно предположить, что низкомолекулярные компоненты встраиваются в структуру ИПК, образуя трёх- и более компонентные поликомплексы, стабилизированные сеткой межмолекулярных, внутримолекулярных Н-связей между полимерными компонентами и с низкомолекулярными веществами. Также нельзя пренебрегать вкладом молекулярной ассоциации низкомолекулярных компонентов между собой. Такая трактовка структуры ИПК хорошо согласуется с данными, полученными в работе [13]. На рис. 41 представлен один из возможных вариантов структуры интерполимерных комплексов полиакриловой кислоты, неионогенных полимеров и низкомолекулярных компонентов (на примере глицерина).

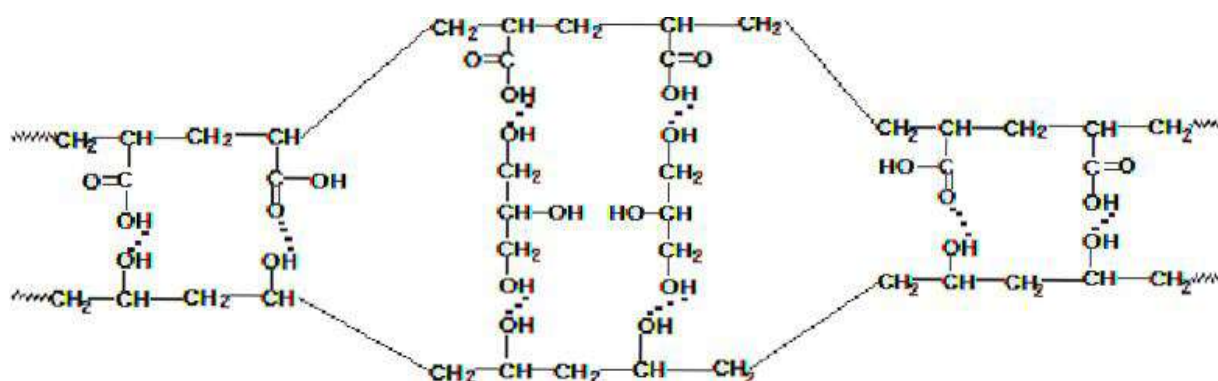
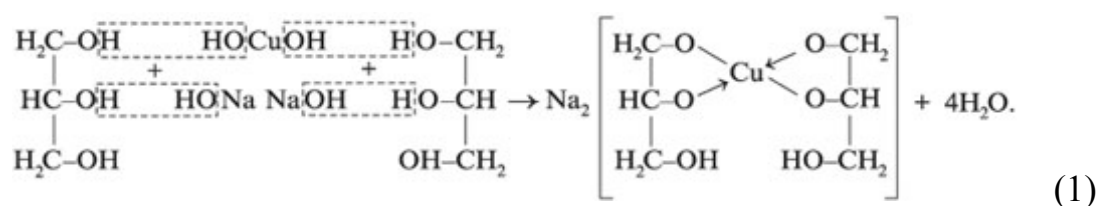


Рис. 41. Структура полимер 1–низкомолекулярный компонент–полимер 2

Именно наличием такой структуры можно объяснить высокую энтальпию плавления, а также сверхвысокую сорбционную активность и эластомерную природу поликомплексов, стабилизированных водородными связями и содержащих низкомолекулярный компонент, которым может являться адсорбционная вода. При переходе к бинарным растворителям энергия водородной связи возрастает, и формируется более устойчивая сетка Н-связей, несмотря на внешнюю дефектность поликомплекса. Дефекты так называемой «лестничной» структуры ИПК (наличие «петель и хвостов», нарушение стехиометрии), полученных в бинарных смесях, – всё это компенсируется различными типами водородных связей, которые придают поликомплексам новые свойства.

Наличие низкомолекулярного компонента, как участника при формировании новой системы водородных связей, в настоящей работе было показано на примере ИПК ПАК-глицерин-ПВС.

Косвенным методом определения глицерина в структуре ИПК ПАК-ПВС служила качественная реакция. Согласно реакции (1) при взаимодействии глицерина со свежеприготовленным гидроксидом меди (II) в щелочной среде образуется комплексное соединение глицерат меди, что сопровождается изменением окраски раствора $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с голубого на ярко синий цвет глицерата меди:



При добавлении к гелям ИПК, образованным в водно-глицериновой среде, гидроксида меди (II), в их структуре сначала появлялись ярко-синие прожилки, а затем гидрогель полностью окрашивался в ярко синий цвет. Так как комплексы ПАК-ПВС были получены в кислой среде (pH 1,5-3), а глицерат меди устойчив только в щелочной, это соединение быстро распалось на хлорид меди (II), о чём свидетельствовало изменение цвета геля ИПК с ярко-синего на зелёный.

По-видимому, частицы хлористой меди встраивались в места на границах структурных образований ИПК, то есть там, где находился глицерин. В работе показано, что такие плёночные системы набухают быстрее, чем ИПК, полученные в водной среде, но медленнее, чем поликомплексы, полученные в смеси воды с глицерином. Изменения массы таких плёнок было незначительным, так как частицы CuCl_2 выступали в роли сшивок на границах структурных образований, не позволяющих ИПК неограниченно набухать.

Для более полного анализа состава ИПК и типа водородных связей в работе методом ИК-спектроскопии были исследованы плёнки интерполимерного комплекса ПАК-ПВС, образованные в водной и водно-глицериновой среде. Спектры пленок представлены на рис. 42.

Видно, что у пленок ИПК, сформированных в бинарном растворителе, в ближней области спектра ($4000-3000 \text{ см}^{-1}$) максимум, характерный для гидроксильной группы, смещается в коротковолновую область (с $3320,8$ до $3295,4 \text{ см}^{-1}$), а также резко возрастает его интенсивность. В области поглощения (2900 см^{-1}) вместо интенсивного пика с небольшим плато, характерного для пленок водного комплекса, появляются два разрешённых максимума, а в области колебаний групп $\text{C}=\text{O} - 1709,5 \text{ см}^{-1}$ – плато, которого нет в спектре пленок ИПК, полученного в водной среде. При

рассмотрении спектра глицерина (рис. 43) в области 1650 см^{-1} можно заметить небольшой пик, который при образовании ИПК совмещается с максимумом в $1709,5\text{ см}^{-1}$ колебаний карбонильной группы ПАК, образуя в спектре ИПК пик с плато. В дальней области спектра ИПК ($1000\text{--}500\text{ см}^{-1}$) можно наблюдать три характерных пика в виде трезубца с максимумами 1107 , 1000 и 993 см^{-1} , которые в спектре глицерина наиболее интенсивны. Несмотря на наложение спектра глицерина на спектр пленок ИПК, особенно в коротковолновой области, общее увеличение интенсивности всех пиков при переходе от водной к водно-глицериновой среде, и особенно полосы, ответственной за поглощение ОН- групп, позволяет сделать вывод, что в образовании системы водородных связей принимают участие не только гидроксильные группы ПВС, но и ОН-группы глицерина.

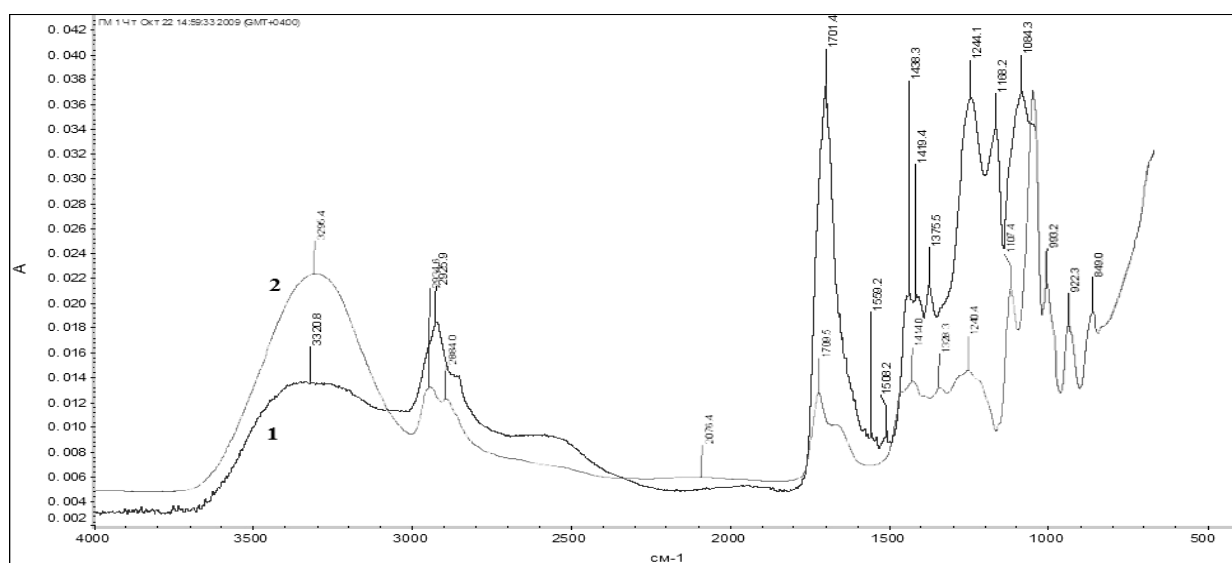


Рис. 42. ИК-спектр интерполимерного комплекса ПАК–ПВС.
Среда комплексообразования: 1–вода; 2– глицерин (20) -вода (80)

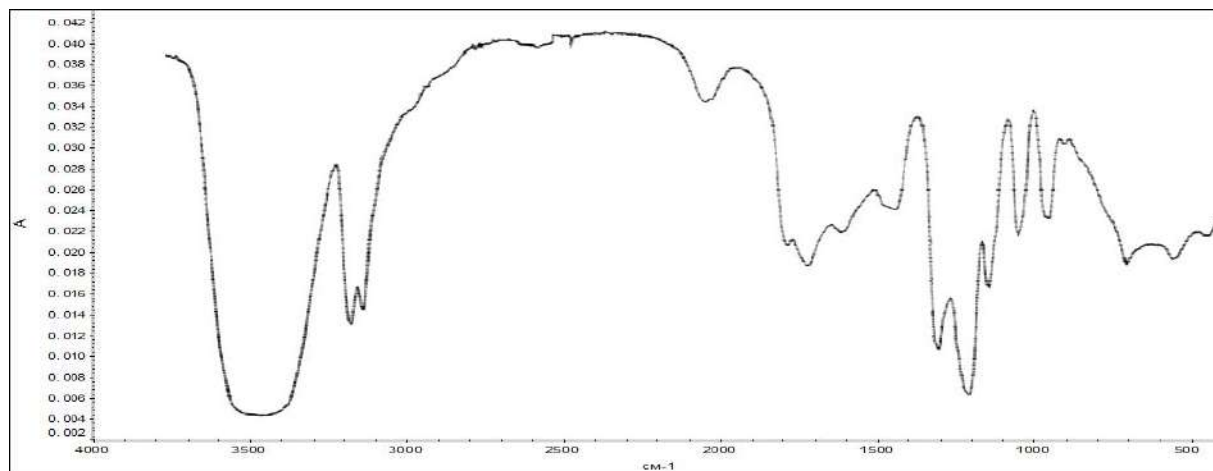


Рис. 43. ИК–спектр глицерина

Анализ ИПК, полученных в водно-органических средах, позволяет предполагать тот факт, что при наличии в составе поликомплексов низкомолекулярных компонентов, то есть при формировании новой системы водородных связей будет увеличиваться эластичность и сорбционная активность таких систем.

В работе [62] было доказано, что сорбированная вода оказывает пластифицирующее действие на ИПК ПАК-ПЭО и ПАК-ПВПД, и показатели эластомерных свойств поликомплексов возрастают при увеличении количества сорбированной воды. В работе [62] было изучено изменение деформационно-прочностных свойств в зависимости от относительной влажности. Авторами было выделено три участка на кривых деформации. Первая область (отношение $r/p_s=0,32$) отвечает только электростатическим (полярным) взаимодействиям внутри структурной сетки ИПК, в этой области плёнки поликомплексов ведут себя как стеклообразные полимеры. Вторая область на кривой деформации при $r/p_s=0,5-0,65$ определяет эластомерное поведение поликомплексов, вследствие ослабления взаимодействий между макромолекулами поликислоты и неионогенного полимера, что приводит к увеличению подвижности структурной сетки ИПК. Третья область ($r/p_s=0,67-1,0$) соответствует резкому увеличению пластической деформации за счёт повышения подвижности макромолекул друг относительно друга.

В работе [62] при изучении гистерезиса деформационно-прочностных свойств плёнок ИПК, стабилизированных водородными связями, было показано, что полимер-полимерные комплексы при относительной влажности 60-70 % ведут себя как эластомеры, однако при уменьшении влажности их поведение становится похожим на "хрупкие стёкла".

В настоящей работе были исследованы деформационно-прочностные свойства плёнок ИПК ПАК-ПВС и ПАК-ПЭГ. Из рис. 44 видно, что при формировании поликомплексов в бинарных растворителях резко возрастает относительное удлинение плёнок. Это может быть связано с тем, что стехиометрия ИПК нарушена, в структуре находится большое количество несвязанных петель поликислоты, то есть двутяжных участков в цепи ИПК меньше. Также это объясняется эффектом пластификации при добавлении низкомолекулярного компонента, в особенности глицерина, так как именно в смеси глицерин-вода образуется более дефектный поликомплекс с новой системой водородных связей.

Изученный состав и структура полимер-полимерных комплексов, стабилизированных водородными связями, увеличение их эластомерных свойств при содержании низкомолекулярного участника при образовании системы водородных связей – всё это предопределяет интерес к сорбционным свойствам ИПК.

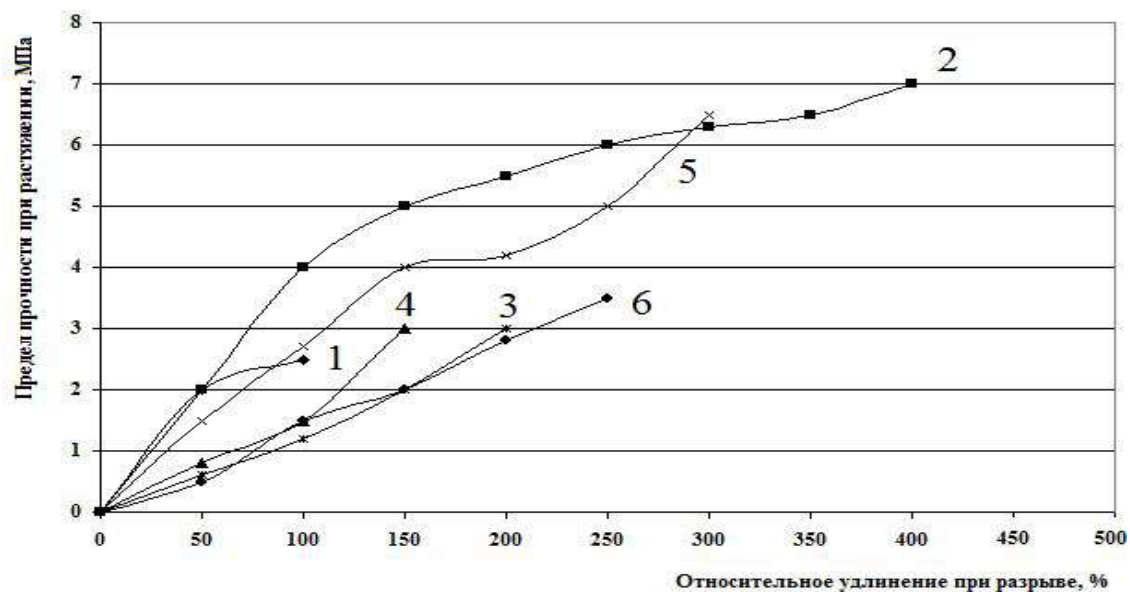


Рис. 44. Деформационно-прочностные свойства плёнок ИПК ПАК-ПВС (кр. 1,2,3) и ПАК-ПЭГ (кр. 4,5,6) Среда комплексообразования: 1, 4– вода; 2, 5 – глицерин (20)-вода (80); 3, 6– бутанол (20)- вода (80). $p/p_s=0,65$. $T=25\pm1^\circ\text{C}$

В работах [62, 72] был изучен процесс сорбции водяного пара плёнками поликомплексов. Авторами было доказано, что сорбция влаги такими системами связана с их химической природой, а также с их структурой. Показано, что вода сорбируется так называемыми пустотами, образующимися в местах дефектов (неупорядоченных областях), а также свободными "петлями и хвостами". Поэтому стоит предположить, что при увеличении дефектности структуры ИПК, будет возрастать его сорбционная активность.

В настоящей работе был исследован процесс набухания плёнок ИПК ПАК-ПВС и ПАК-ПЭГ, полученных в воде и в бинарных растворителях вода-глицерин.

В предыдущих главах был определён состав ИПК, полученных в водной среде и в смешанных растворителях. Поликомплексы ПВС–ПАК, образованные в среде глицерин–вода, имели состав от 1:2 до 1:4, а поликомплексы ПЭГ–ПАК от 1:1,25 до 1:2,5. (табл. 2-4).

Из рис. 45 видно, что образцы обоих поликомплексов, полученных в водной среде, сорбируют на порядок меньше воды, чем ИПК, полученные в среде глицерин – вода. Набухание поликомплексов, полученных в водной среде, происходит за счёт проникновения молекул воды в места дефектов макромолекулярной цепи ИПК. Дефекты цепи при этом увеличиваются в размерах, принимая всё большее количество молекул воды, и, как следствие, частица ИПК набухает, увеличиваясь в размерах, без разрушения.

Интерполимерные комплексы, полученные в среде глицерин – вода, нестехиометричны и более дефектны, форма частиц ИПК отлична от ша-

рообразной. Однако столь большая разница в привесе массы при набухании, по-видимому, не может быть связана только со степенью дефектности формируемой структуры и в совокупности с результатами ДСК, ТГА и анализом деформационно-прочностных свойств позволяет предположить, что поликомплексы, полученные в данном бинарном растворителе, имеют новую химическую структуру, в которой глицерин входит тем или иным образом в состав ИПК и участвует в образовании системы водородных связей между ПАК и неионогенными полимерами.

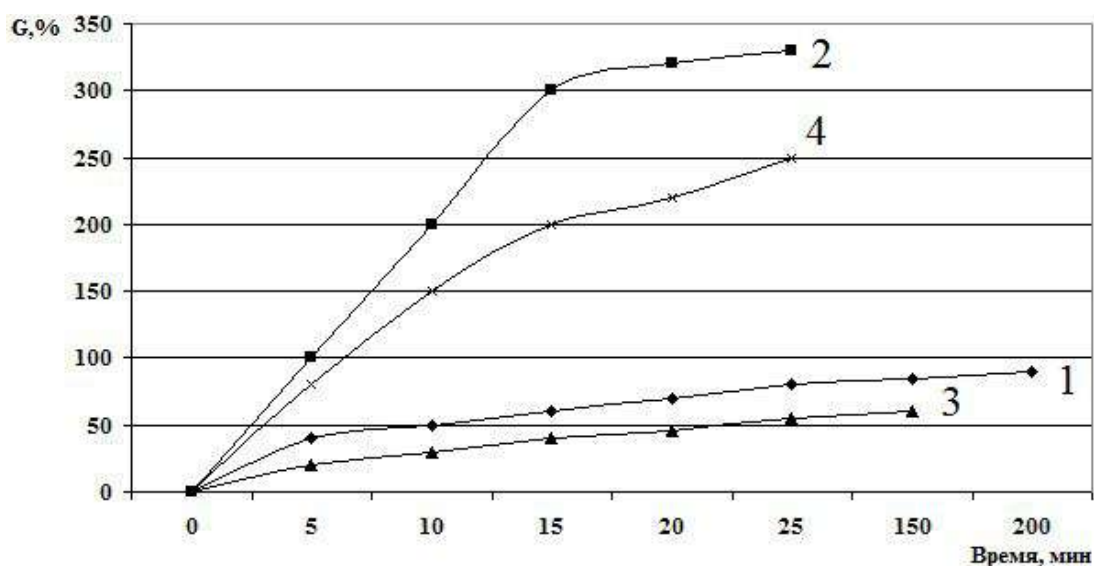


Рис. 45. Кинетика набухания в воде пленок ИПК ПАК-ПВС (кр. 1,2) и ПАК-ПЭГ (кр. 3,4). Среда комплексообразования: 1,4 – вода; 2,3 – глицерин (20) – вода (80) $T=25\pm 1^\circ\text{C}$

Образование новой сетки водородных связей способствует увеличению сорбционной активности по отношению к парам воды, вследствие увеличения дефектных областей в структуре ИПК. Вода в поликомплексах может быть связана несколькими способами. Первичная влага содержится в дефектных областях поликомплексов и образует кластеры, которые десорбируются, в первую очередь, при нагревании. Вторичная вода является участником при образовании системы водородных связей с макромолекулами исходных полимеров, образующих поликомплекс. При наличии в ИПК второго низкомолекулярного компонента возрастает молекулярная ассоциация между водой, глицерином, а также макромолекулярными цепями и низкомолекулярными компонентами. Всё это приводит к возрастанию сорбционной активности ИПК, а также к энтальпии плавления и химического разложения, что хорошо согласуется с данными работ [13, 70]. Стоит сделать предположение, что формирование ИПК в спиртах, которые содержат большее количество ОН-групп, будет способствовать увеличению дефектности структуры поликомплексов, а также их способности к сорбции.

ГЛАВА 3. МОДИФИКАЦИЯ ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

3.1. Импрегнирование текстильных материалов ИПК различного состава

Одним из способов регулирования свойств полимерных материалов является их модификация, то есть направленное воздействие на состав и/или структуру материала (полуфабриката) с целью изменения его свойств.

Интерес к использованию ИПК определяется, прежде всего, их структурой, включающей упорядоченные и «дефектные» области, соотношение между которыми можно варьировать в широких пределах, изменяя глубину конверсии интерполимерной реакции, а также уникальностью их свойств. В то время как самостоятельные полиэлектролиты являются водорастворимыми соединениями, многие ИПК отличаются лишь ограниченным набуханием в воде. В набухшем состоянии поликомплексы обладают высокой водопроницаемостью, паропроницаемостью для малых молекул растворимых в воде соединений и газов.

В работах [61, 73] была показана эффективность применения комплексов, полученных в водной среде для модификации нетканых полотен при производстве волокнисто-пористых композиционных материалов. Авторами был предложен наиболее технологичный способ импрегнирования нетканых волокнистых основ композициями на основе ИПК. При этом нетканые полотна пропитываются раствором, содержащим исходные полимерные компоненты, а затем обрабатываются соляной кислотой для проведения реакции комплексообразования.

Выявленные авторами монографии условия получения новых интерполимерных комплексов, содержащих в своём составе низкомолекулярный компонент, а также исследование их структуры и свойств позволяет предположить, что поликомплексы ПАК-ПВС (ПЭГ), содержащие глицерин и бутанол, обладают более высокими транспортными свойствами по отношению к воде и большей эластичностью по сравнению с ИПК, образованными в водной среде, а также с другими комплексами, полученными в настоящей работе.

В качестве объектов для модификации использовали материалы на основе полиэфирных волокон, а также смесок полиэфирных и бикомпонентных (БКВ) волокон структуры «ядро» (полиэфир) – «оболочка» (полипропилен) при соотношении 80:20 и 50:50 соответственно. Составы смесок полиэфирных и бикомпонентных волокон были выбраны, как наиболее широко применяемые в промышленном производстве. Все нетканые полотна были получены механическим способом формирования волокнисто-

го холста на агрегате «Шпиннбау» (Германия) с последующим его упрочнением методом иглопрокалывания на агрегате «Дило» (Германия). Количество проколов составляло 180 ед. на см^2 . Дополнительная термообработка проводилась в свободном состоянии в условиях термокамеры при температуре 175°C при скорости движения материала 2 м/мин.

Количество комплекса в основе регулировали путем пропускания пропитанного полотна через плюсовочные валы с установленным зазором. Образцы сушили в термокамере при температуре 80°C .

Нетканые полотна в силу особенностей своего производства представляют собой высокопористые полимерные композиты с развитой системой капилляров, поэтому при импрегнировании их ИПК необходимо учитывать не только химический состав волокон, но и характер капиллярно-пористой структуры полотен.

В работе исследованы основные характеристики нетканых материалов, позволяющие судить о их структуре: объёмная плотность (ρ_v), истинный и кажущийся объём пор ($V_{\text{и}}$, $V_{\text{к}}$), истинная и кажущаяся пористость ($W_{\text{и}}$, $W_{\text{к}}$), коэффициент пропитывания ($W_{\text{к}}/W_{\text{и}}$). Результаты исследований представлены в табл. 6.

Таблица 6. Структурные характеристики нетканых материалов различного состава

Состав нетканого материала	Объёмная плотность, $\rho_v \cdot 10^{-2}, \text{г/см}^3$	$V_{\text{и}}, \text{см}^3$	$W_{\text{и}}, \%$	$V_{\text{к}}, \text{см}^3$	$W_{\text{к}}, \%$	$W_{\text{к}}/W_{\text{и}}$
ПЭ-БКВ (50:50)	10,5	2,57	92,5	2,54	91,2	0,98
ПЭ-БКВ (80:20)	10,0	1,65	92,7	1,56	87,6	0,94
ПЭ (100%)	12,3	4,78	82,69	4,18	79,16	0,95

Видно, что у материала, содержащего 20% бикомпонентных волокон, значения истинной и кажущейся пористости больше, чем у материала из чистого полиэфира, что, по-видимому, связано с тем, что материал на основе смеси бикомпонентных и полиэфирных волокон имеет меньшую объёмную плотность.

Очевидно, что существенное изменение размеров капилляров (в данном случае уменьшение) наблюдается у материала на основе полиэфирных волокон.

Нетканый материал с 50%-ным содержанием бикомпонентных волокон обладает большими пустотами за счёт различной природы образующих холст волокон. При термической обработке таких полотен оболочка бикомпонентного волокна плавится, и материал становится более плотным, а значит менее пористым. Однако, большая скорость термомеханиче-

ского воздействия (2 м/мин) нивелирует этот процесс и не позволяет материалу потерять пористость.

По результатам, представленным в таблице, очевидно, что наилучшим коэффициентом пропитывания ($W_k/W_{и}$) обладает материал, состоящий из смеси бикомпонентных и полиэфирных волокон в соотношении 50:50.

Результаты влияния среды комплексообразования на привес ИПК представлены на рис. 46-48. Видно, что привес поликомплексов, полученных в среде глицерин–вода, в 4–5 раз превышает привес ИПК, образованных в водной среде и в среде бутанол–вода.

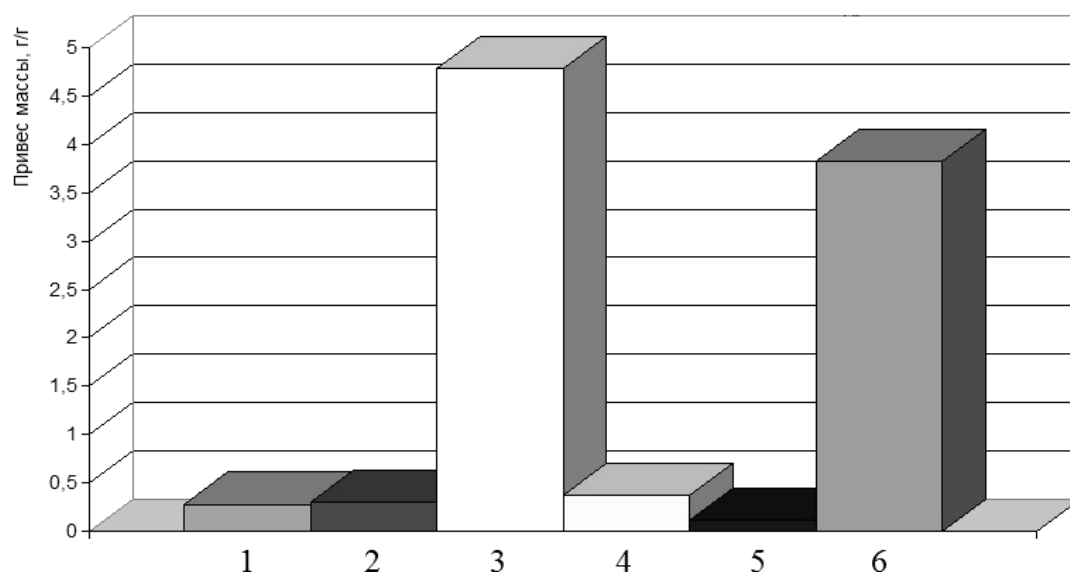


Рис. 46. Привес ИПК ПAK-ПЭГ (кр. 1,2,3) и ПAK-ПВС (кр. 4,5,6) в нетканом полотне на основе смеси ПЭ – БКВ (80:20). Среда комплексообразования 1, 4 – вода; 2, 5 – бутанол (20)- вода (80); 3, 6 – глицерин (20)- вода (80)

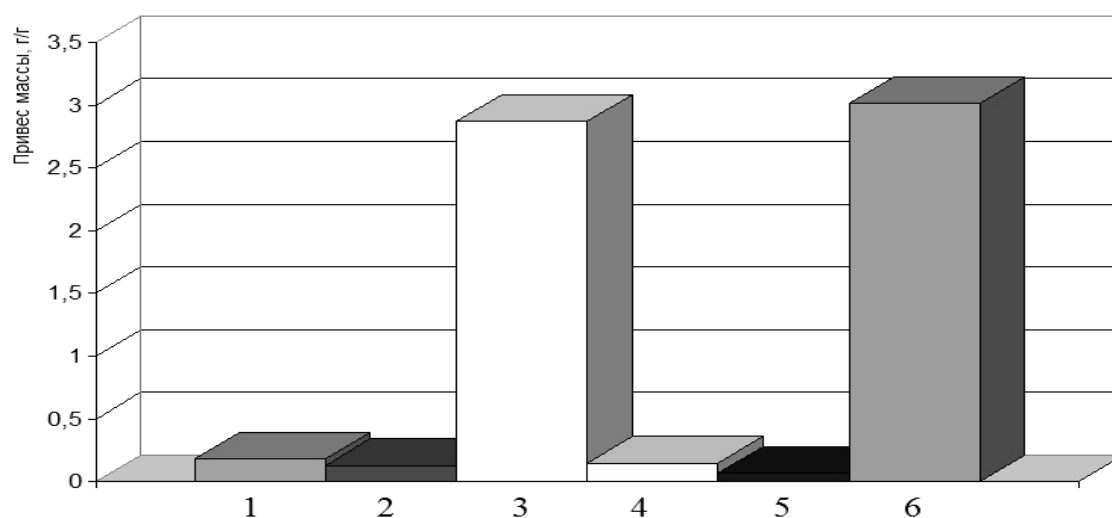


Рис. 47. Привес ИПК ПAK-ПЭГ (кр. 1,2,3) и ПAK-ПВС (кр. 4,5,6) в нетканом полотне на основе ПЭ. Среда комплексообразования 1, 4 – вода; 2, 5 – бутанол (20) – вода (80); 3, 6 – глицерин (20) – вода (80)

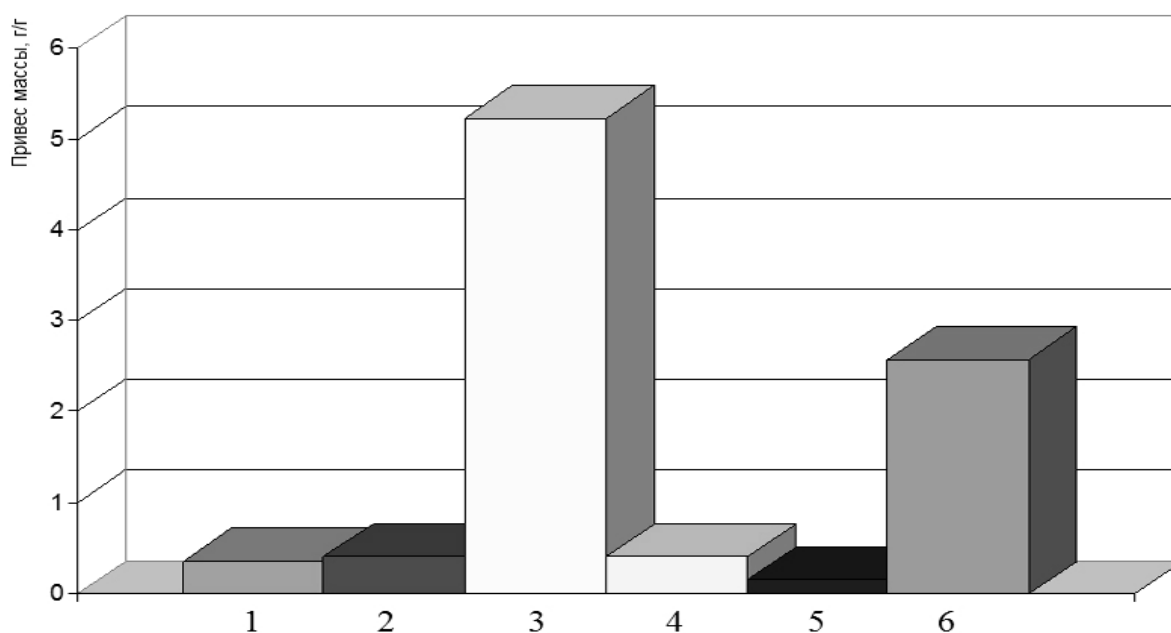


Рис. 48. Привес ИПК ПАК-ПЭГ (кр. 1,2,3) и ПАК-ПВС (кр. 4,5,6) в нетканом полотне на основе смеси ПЭ – БКВ (50:50). Среда комплексообразования 1, 4 – вода; 2, 5 – бутанол (20)- вода (80); 3, 6 – глицерин (20)- вода (80)

Большой привес ИПК, содержащих в своём составе глицерин, можно объяснить характером взаимодействия фазы поликомплекса и волокна нетканой основы. При комплексообразовании в растворе частицы полимер-полимерных комплексов имеют глобулярную форму и при переходе через рН-критическое комплексообразования агрегируются и теряют седиментационную устойчивость.

Частицы ИПК, сформированные в водной среде имеют меньшие размеры, а также менее гидрофильны, так как имеют большое число упорядоченных гидрофобных участков. Однако вода является жидкостью, которая плохо смачивает гидрофобные волокна нетканых основ. Поэтому даже не смотря на казалось бы большее сродство фазы ИПК с гидрофобными волокнами нетканых основ, наличие воды подавляет скорость формирования поликомплексов в структуре полотен. При добавлении в среду комплексообразования глицерина смачиваемость повышается, а, следовательно, увеличивается привес поликомплекса. Из рис. 46-48 видно, что привес поликомплексов увеличивается в случае наличия в смеси бикомпонентного волокна.

В настоящей работе проводили также импрегнирование тканей - парусин (артикул 11291 и 11234), полученных методом ткачества из льняной и хлопчатобумажной пряжи. Парусины, в отличие от нетканых волокнистых основ, имеют в своём составе натуральные волокна, поэтому являются гидрофильными материалами. При изучении капиллярно-пористых характеристик тканей было выявлено, что парусины, в отличие от нетканых материалов, имеют более низкий коэффициент пропитывания

($W_k/W_n=0,63-0,67$), что говорит об их плотной структуре. При формировании ИПК в структуре парусин было выявлено, что в водной среде привес поликомплекса ПАК-ПВС составляет 4,7 г/г, тогда как для ИПК ПАК-ПЭО и ПАК-ПАА – всего 1,5 г/г (рис.49).

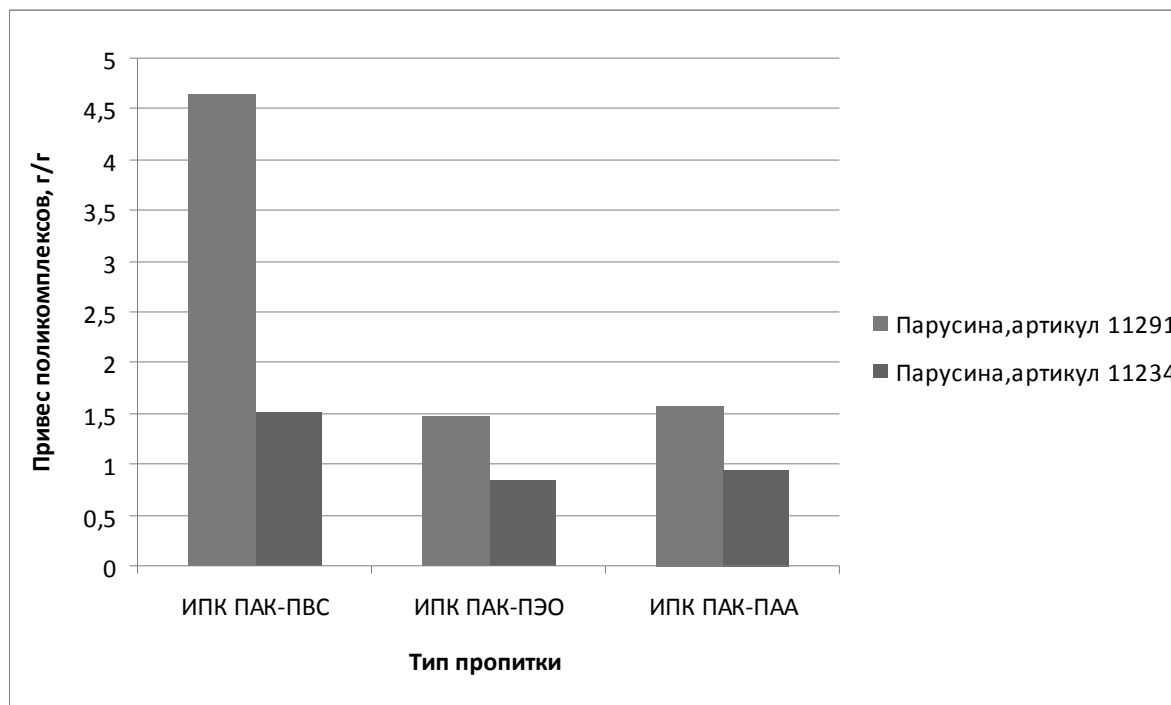


Рис. 49. Привес ИПК в ткани

Водная среда в случае гидрофильных тканей способствовала формированию поликомплекса ПАК-ПВС. Однако, для ИПК ПАК-ПЭО и ПАК-ПАА этого не происходило. Интерполимерные комплексы ПАК-ПЭО и ПАК-ПАА содержали в своём составе ПЭО с молекулярной массой 10^6 и полиакриламид с молекулярной массой $7 \cdot 10^6$, имели нестехиометрический состав ПАК:ПЭО=1:0,6 и ПАК:ПЭО=1:0,2. Такие ИПК образовывали достаточно крупные частицы с формой, отличной от глобулярной, которые быстро агрегировали, образуя каучукоподобный гель, который плохо проникал в плотную структуру ткани. В случае нетканого полотна нестехиометрические поликомплексы, содержащие в своём составе глицерин, лучше откладывались на волокнах, так как ранее было доказано, что их средний размер в два-три раза больше частиц ИПК, сформированных в воде. Отличия в привесе ИПК в парусине артикулов 11291 и 11234 связаны с тем, что ткань с артикулом 11234 уже имела огнезащитную пропитку, которая также ухудшала формирование ИПК в структуре парусины.

Это подтверждает данные о том, что на характер импрегнирования текстильных материалов композициями на основе интерполимерных комплексов влияет ряд факторов. Стехиометрические комплексы лучше формируются в тканях, так как частицы таких ИПК имеют меньшие размеры, а

ткань имеет более плотную и упорядоченную структуру - всё это позволяет таким поликомплексам лучше закрепляться на волокнах ткани. Нестехиометрические ИПК образуют гель, который плохо проникает в структуру нитей ткани. Также лучшее смачивание водой гидрофильных тканей способствует увеличению привеса ИПК.

Нестехиометрические комплексы (в том числе и полученные в воде) лучше формируются в нетканых материалах, обладающих высокой пористостью (практически это дисперсия «волокно-воздух» с границей раздела фаз), вследствие которой малые частицы стехиометрических ИПК, имеющие глобулярную структуру, практически не задерживаются на волокнах и в межволоконном пространстве. Наличие в смеси бикомпонентного волокна снижает объёмную плотность нетканых полотен, при этом уменьшается межволоконное пространство, и привес поликомплекс в таких материалах выше. Крупные частицы нестехиометрических поликомплекс имеют неправильную форму и, образуя гель, лучше задерживаются в структуре нетканых основ. Наличие глицерина способствует смачиванию гидрофобных полотен при формировании поликомплекс.

3.2. Влияние типа поликомплекса на свойства текстильных материалов

Наличие в структуре текстильных материалов большого количества фазы интерполимерного комплекса (до 5 г/г) позволяет утверждать, что свойства таких материалов будут кардинальным образом изменяться.

В работах [61, 62, 73] было доказано, что при импрегнировании нетканых полотен ИПК возрастает жёсткость волокнистых основ, а эластичность и устойчивость к многократному изгибу падает. Это накладывает определённые ограничения на применение таких материалов в лёгкой индустрии в качестве основ для синтетических кож, а также обувных и одежных материалов. В настоящей работе было проведено исследование влияния состава ИПК на физико-механические свойства текстильных материалов.

Так, из рис. 50-52 видно, что в случае нетканого полотна, состоящего из чистого полиэфира, обработка поликомплексами ПАК-ПВС, ПАК-ПВС-глицерин и ПАК-ПЭГ-бутанол приводит к значительному ухудшению физико-механических свойств (с 7 до 1 МПа). Однако при обработке полотна из 100%-ного полиэфира поликомплексом ПАК-ПВС-глицерин наблюдается увеличение относительного удлинения на 30% по сравнению с необработанным образцом. Это можно объяснить эластомерной природой такого поликомплекса, который при деформации нетканого полотна способствует перемещению волокон друг относительно друга без разрушения.

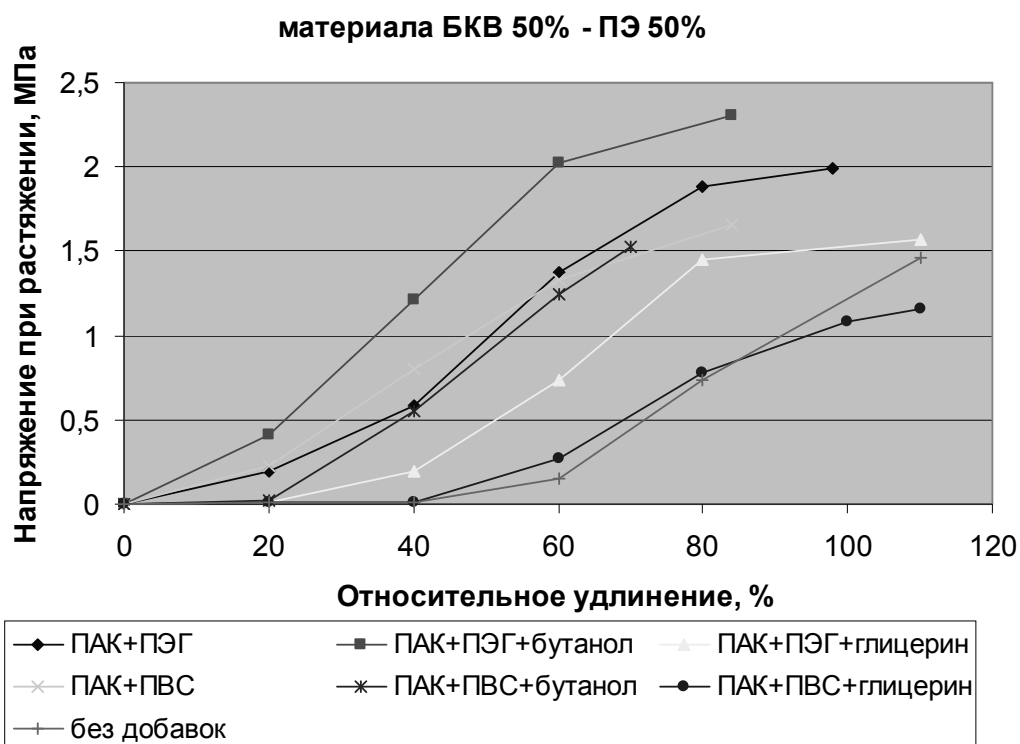


Рис. 50. Деформационно-прочностные свойства нетканого полотна БКВ 50% – ПЭ 50%, модифицированные композициями на основе ИПК

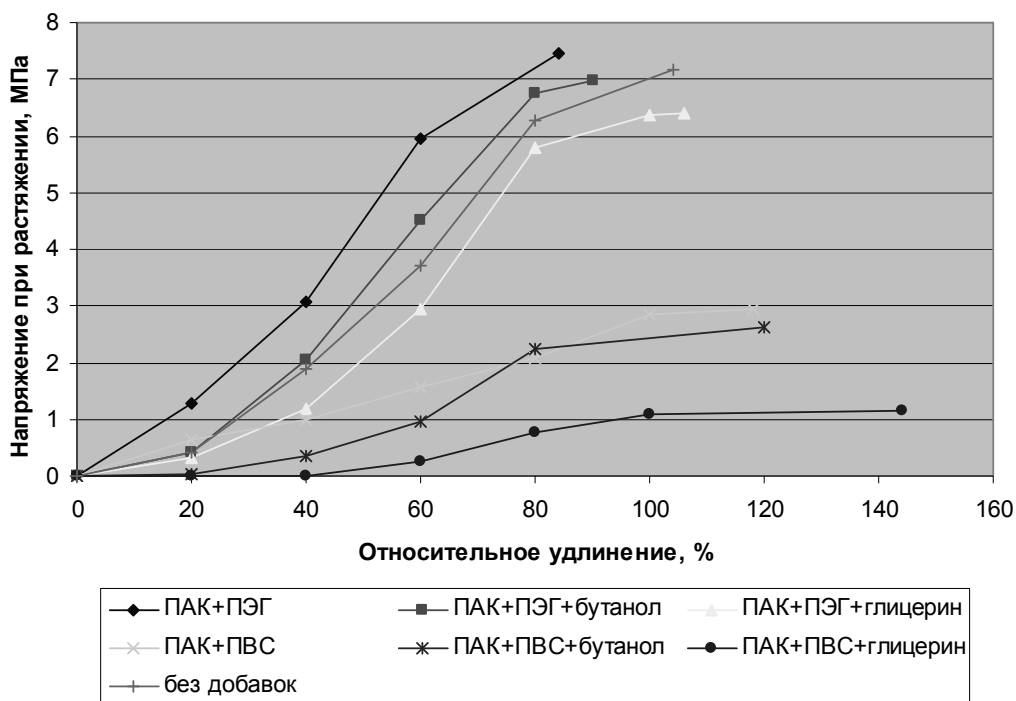


Рис. 51. Деформационно-прочностные свойства нетканого полотна ПЭ 100%, модифицированные композициями на основе ИПК

При пропитке нетканых основ, содержащих бикомпонентные волокна (БКВ), видно, что обработка поликомплексами либо незначительно снижает прочность, либо не влияет на показатели деформационно-

прочностных свойств. Причём при увеличении содержания БКВ влияния обработки нетканых основ ИПК на показатели физико-механических свойств практически не происходит. По видимому, при термообработке прочность таких полотен увеличивается за счёт подплавления оболочки бикомпонентного волокна и упрочнения связей между волокнами. Поэтому на характер деформации оказывает влияние только структура самого полотна, а не пропитка основы ИПК.

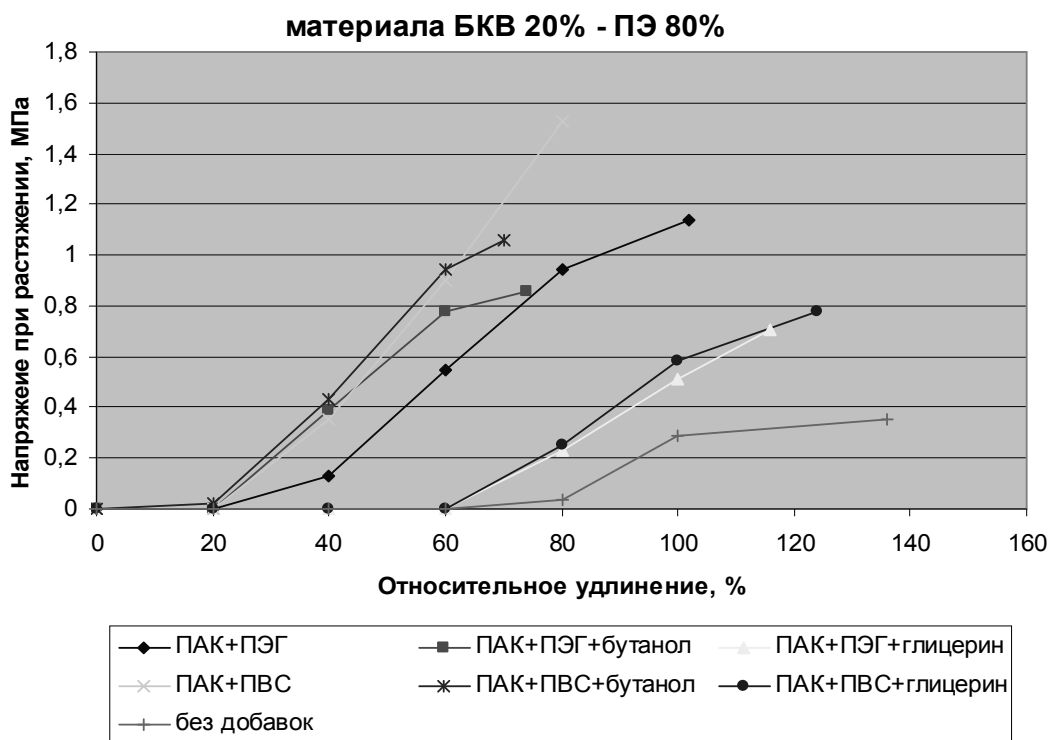
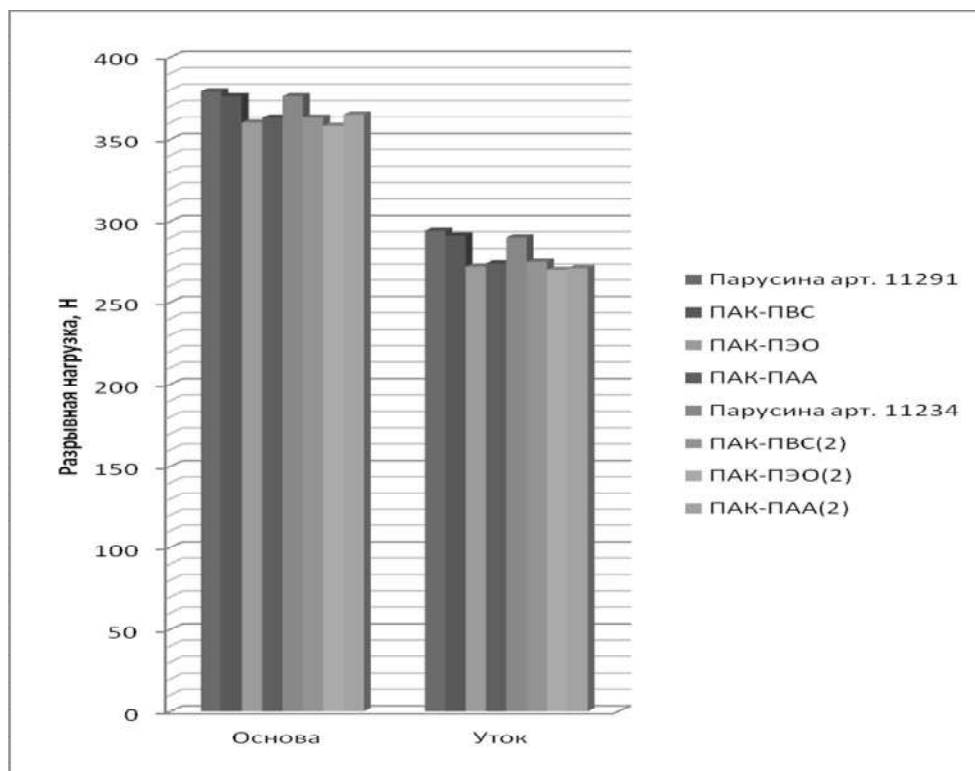


Рис. 52. Деформационно-прочностные свойства нетканого полотна БКВ 20% – ПЭ 80%, модифицированные композициями на основе ИПК

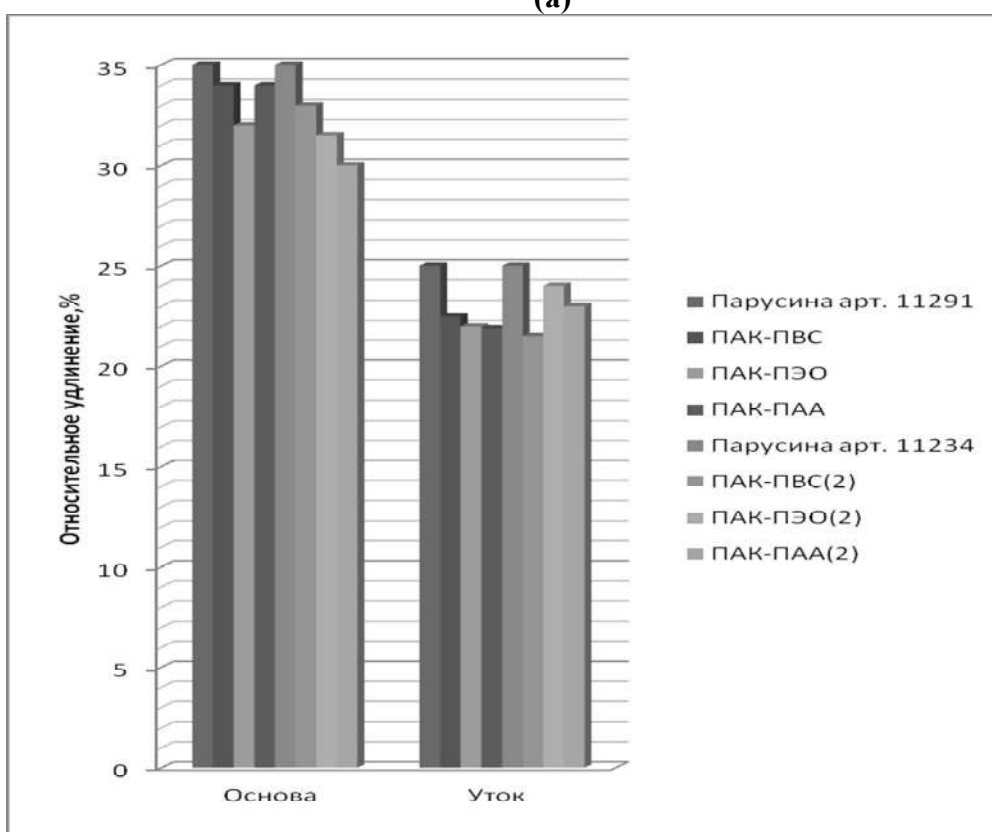
При обработке парусины было доказано, что пропитка композициями на основе ИПК практически не оказывает влияния на деформационно-прочностные свойства тканей (рис. 53 а, б).

Это можно объяснить тем, что прочность ткани в целом зависит от ее прочности по основе и утку, и даже большое количество ИПК (до 5 г/г) лишь незначительно снижает прочность и относительное удлинение.

Однако при использовании ИПК, сформированных в водной среде, текстильные материалы имели повышенную жёсткость, что является нежелательным эффектом. Его можно устранить, используя поликомплексы, содержащие в своём составе глицерин. Было показано, что при импрегнировании текстильных полотен поликомплексом ПАК-ПВС-глицерин жесткость снижается практически до уровня немодифицированных образцов.



(а)



(б)

Рис. 53. Деформационно-прочностные свойства тканей модифицированных композициями на основе ИПК: (а) – разрывная нагрузка; (б) – относительное удлинение

Проведённые выше исследования позволяют утверждать, что модификация текстильных материалов композициями на основе интерполимерных комплексов лишь незначительно влияет на физико-механические свойства, а иногда и улучшает их при применении поликомплексов с низкомолекулярным компонентом.

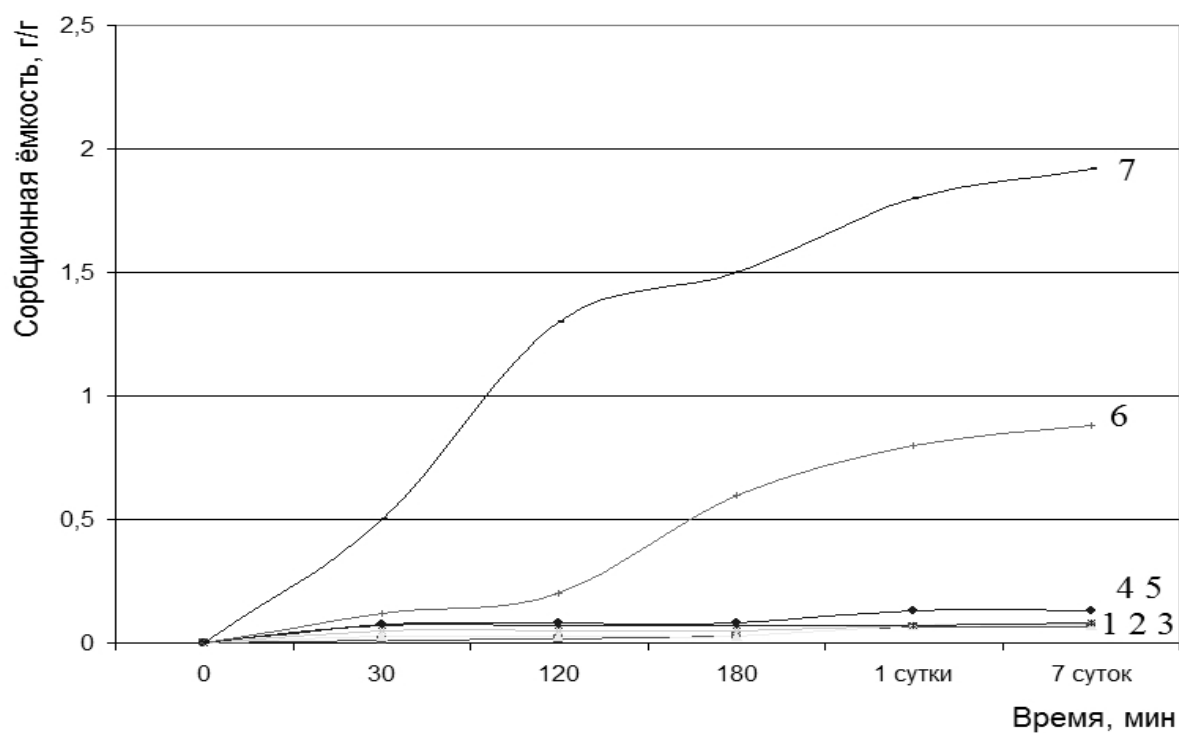
Полимер-полимерные комплексы способны к сорбции водяного пара вследствие своего строения и структуры, а также химического состава. Сорбция влаги происходит всем объёмом ИПК, то есть поликомплекс работает как суперабсорбент, впитывая воды гораздо больше своего веса.

Это хорошо демонстрируют кривые сорбции, построенные при различной относительной влажности. В работе приведены данные для нетканого полотна на основе смеси полиэфирных и бикомпонентных волокон в соотношении 50:50, так как по показателям привеса в таком полотне количество ИПК самое большое, а значит, сорбционная активность такого материала предположительно будет выше.

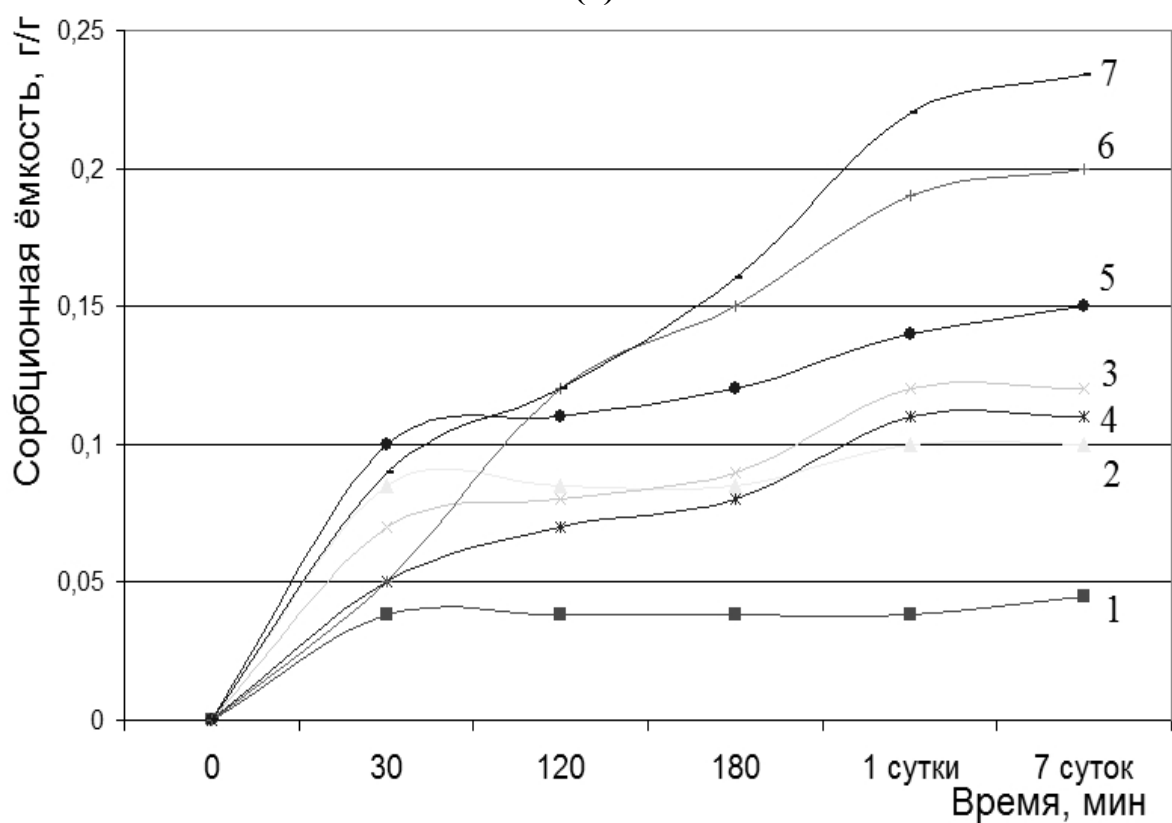
Из рис. 54 и 55 видно, что сорбционная ёмкость материалов, обработанных комплексами, полученными в водной среде, составляет порядка 0,9-0,22 г/г. При использовании в качестве среды комплексообразования смеси глицерин–вода имеет место увеличение сорбционной активности модифицированного ими нетканого полотна на один порядок (до 2 г/г). Кривые изменения сорбционной ёмкости при этом не выходят на постоянное значение в течение времени проведения эксперимента (7 суток), что свидетельствует о высокой способности модифицированных такими комплексами материалов поглощать влагу.

На кривой изотермы сорбции (рис. 56) видно, что наибольшую сорбционную активность нетканые материалы, модифицированные ИПК, содержащими в своём составе глицерин, проявляют в интервале относительной влажности $p/p_s=0,67-1,00$, тогда как поликомплексы, полученные в воде, сорбируют влагу одинаково равномерно во всём диапазоне влажности.

Сверхвысокая сорбция влаги (до 200% по массе) проявляется у таких материалов вследствие большей дефектности ИПК ПАК-ПВС-глицерин, которая способствует увеличению микропустот в структуре поликомплекса, а также за счёт образования новой сетки водородных связей, что способствует лучшему проникновению молекул воды в ИПК. Этот факт хорошо согласуется с данными работы [62] о характере сорбции влаги полимер-полимерными комплексами.

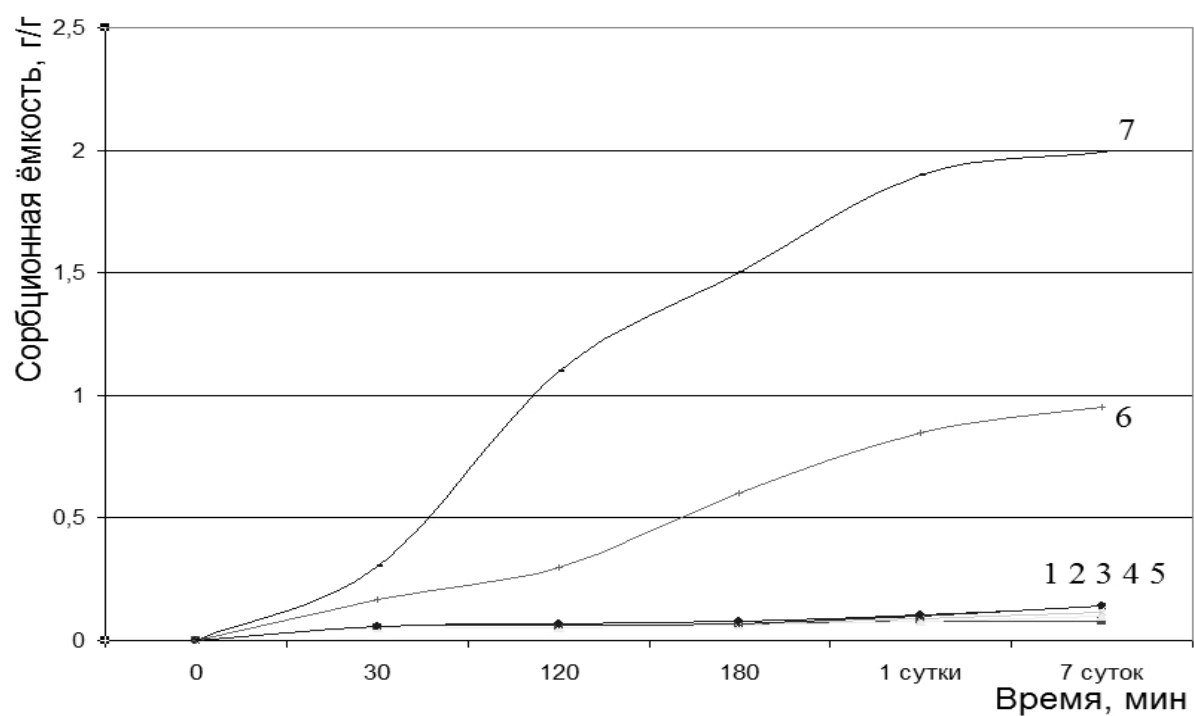


(а)

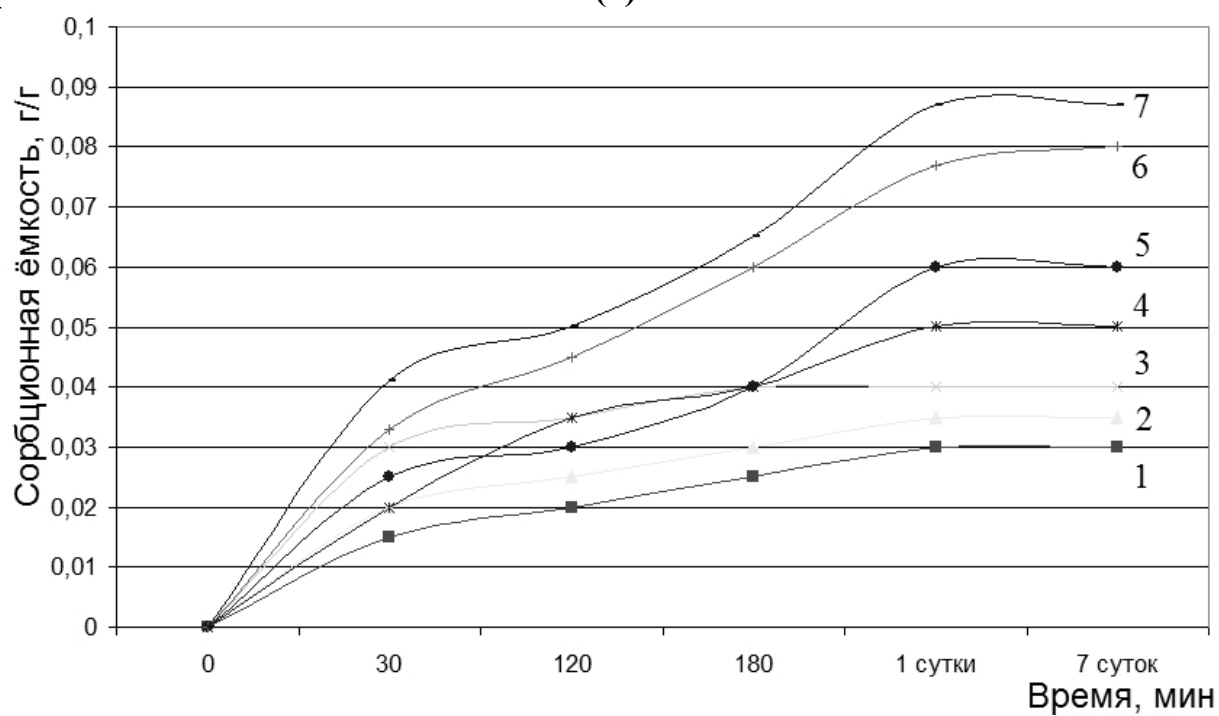


(б)

Рис. 54. Кинетика сорбции водяных паров нетканым полотном, модифицированным интерполимерным комплексом ПАК-ПЭГ. Среда комплексообразования:
а – глицерин (20)-вода (80); б– вода. p/p_s : 1 – 9,70%, 2 – 35,40%, 3 – 46,50%,
4 – 58,60%, 5 – 65,00%, 6 – 88,40%, 7 – 100%



(а)



(б)

Рис. 55. Кинетика сорбции водяных паров нетканым полотном, модифицированным интерполимерным комплексом ПАК-ПВС. Среда комплексообразования:
а – глицерин (20)-вода (80); б – вода. p/p_s : 1 – 9,70%, 2 – 35,40%, 3 – 46,50%,
4 – 58,60%, 5 – 65,00%, 6 – 88,40%, 7 – 100%

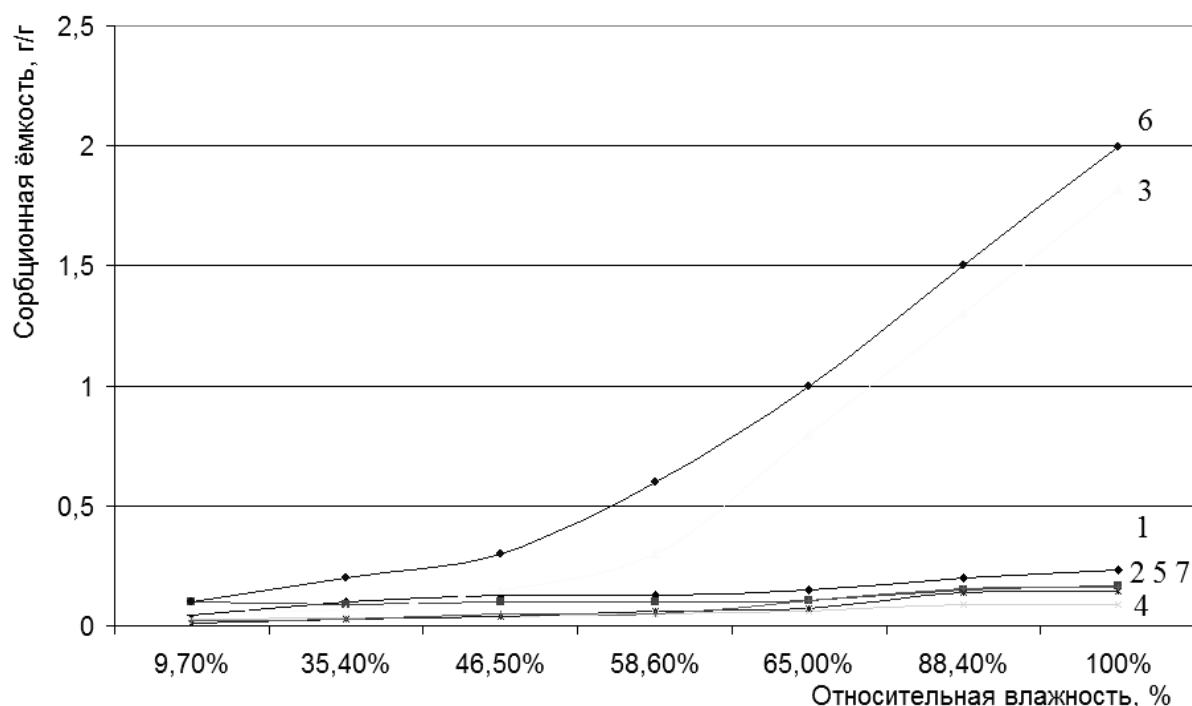


Рис. 56. Изотерма сорбции водяных паров нетканым материалом на основе смеси ПЭ и БКВ (50:50), модифицированного ИПК ПАК-ПЭГ (кр. 1,2,3) и ПАК-ПВС (кр.4,5,6). Среда комплексообразования: 1, 4 – вода; 2, 5 – бутанол (20)-вода(80); 3,6 – глицерин (20) – вода (80); 7 – немодифицированный нетканый материал

Высокая сорбционная активность поликомплексов к парам воды позволяет использовать такие композиционные материалы в качестве внутренних деталей обуви, одежды, а также, при дальнейшем совершенствовании технологии, и для изделий медицинского назначения. Для такого рода материалов необходимо «работать» в условиях повышенной влажности, сорбировать большое количество влаги, но при этом не насыщаться ею заранее при стандартной относительной влажности окружающей среды. Нетканые материалы, модифицированные ИПК, полученными в бинарных растворителях, особенно комплекс, содержащий глицерин, с достаточной вероятностью удовлетворяют вышеперечисленным требованиям.

Возможность использования материала в непосредственном контакте с человеческим организмом определяется комплексом гигиенических свойств этого материала. Также несомненно важными характеристиками являются эргономические свойства материала.

Важнейшими показателями гигиенических свойств, характеризующих комфорт в межобувном пространстве, является паропроницаемость и гигроскопичность используемых материалов.

Перенос водяных паров через нетканые материалы носит фазовый характер или характер установившегося потока. В работе композиционные материалы на основе нетканых полотен, модифицированные различными

ИПК, демонстрировали удовлетворительные значения паропроницаемости образцов (рис. 57).

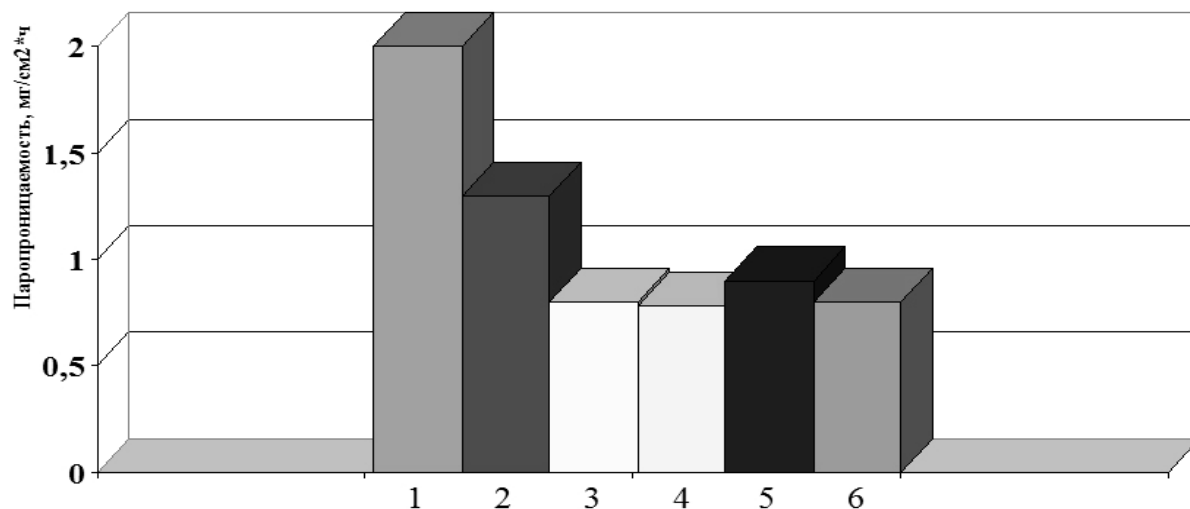


Рис. 57. Влияние ИПК ПАК-ПЭГ (кр. 1,2,3) и ПАК-ПВС (кр. 4,5,6) на паропроницаемость нетканого материала на основе смеси ПЭ-БКВ (50:50). Среда комплексобразования: 1, 4 – вода; 2, 5 – бутанол (20)-вода(80); 3,6 –глицерин (20) – вода (80)

По сравнению с немодифицированным образцом нетканого материала, имевшим паропроницаемость, равную 1 мг/(см²·ч), обработка поликомплексами либо незначительно снижает паропроницаемость, либо повышает этот показатель в 1,5-2 раза в случае использования ИПК ПАК-ПВС-глицерин. Повышение паропроницаемости можно объяснить тем, что при переносе водяных паров дополнительный вклад в этот показатель вносит сверхвысокая гидрофильность поликомплексов. Можно предположить, что на первом этапе при концентрировании воды в волокнистом материале при наличии ИПК ПАК-ПВС-глицерин сорбция происходит быстрее, чем у немодифицированного образца. На второй стадии, при десорбции влаги, то есть при окончательном переносе её сквозь материал, поведение модифицированных и немодифицированных нетканых полотен совпадает.

Нетканые материалы, модифицированные композициями на основе ИПК, демонстрируют высокие показатели гигроскопичности, что подтверждает исследования сорбционной активности полотен.

У большинства гидрофильных наполнителей, а также у материалов с высокой гидрофильностью, показатели гигроскопичности достигают высоких значений. Но за счёт химической природы таких материалов их влагоотдача затруднена, а иногда и вовсе отсутствует. Интерполимерные комплексы имеют уникальное качество восстанавливать свои сорбционные свойства, практически полностью отдавая накопленную влагу, то есть гистерезис свойств гигроскопичность–влагоотдача у них чрезвычайно мал (рис. 58 и 59). Такая способность материала накапливать влагу, а затем от-

давать ее в окружающую среду позволяет оценить возможность его использования для изделий обувного, а также медицинского назначения.

Видно (рис. 58), что даже по прошествии двенадцати часов выдержки в воде и последующей сушки образцы демонстрировали высокие показатели гигроскопичности и влагоотдачи, что позволяет использовать такие материалы при циклической влажностной нагрузке.

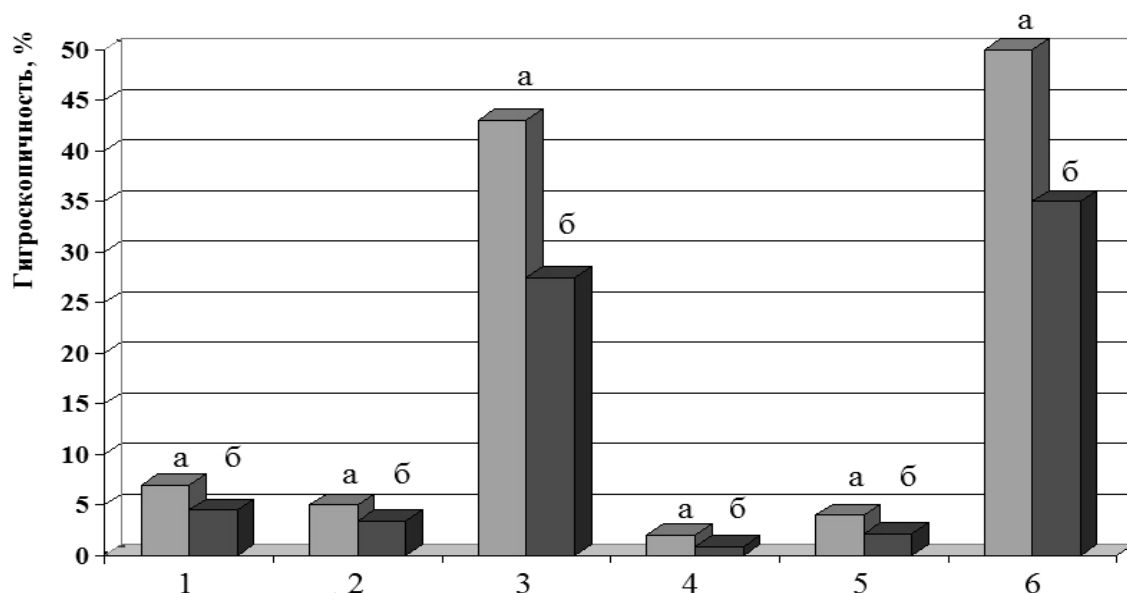


Рис. 58. Влияние ИПК ПАК-ПЭГ (кр. 1,2,3) и ПАК-ПВС (кр. 4,5,6) на гигроскопичность (а) нетканого материала на основе смеси ПЭ-БКВ (50:50) и гигроскопичность после 12 часов выдержки материала в воде (б). Среды комплексобразования: 1, 4 – вода; 2, 5 – бутанол (20)-вода (80); 3, 6 – глицерин (20) – вода (80); 7 – немодифицированный нетканый материал

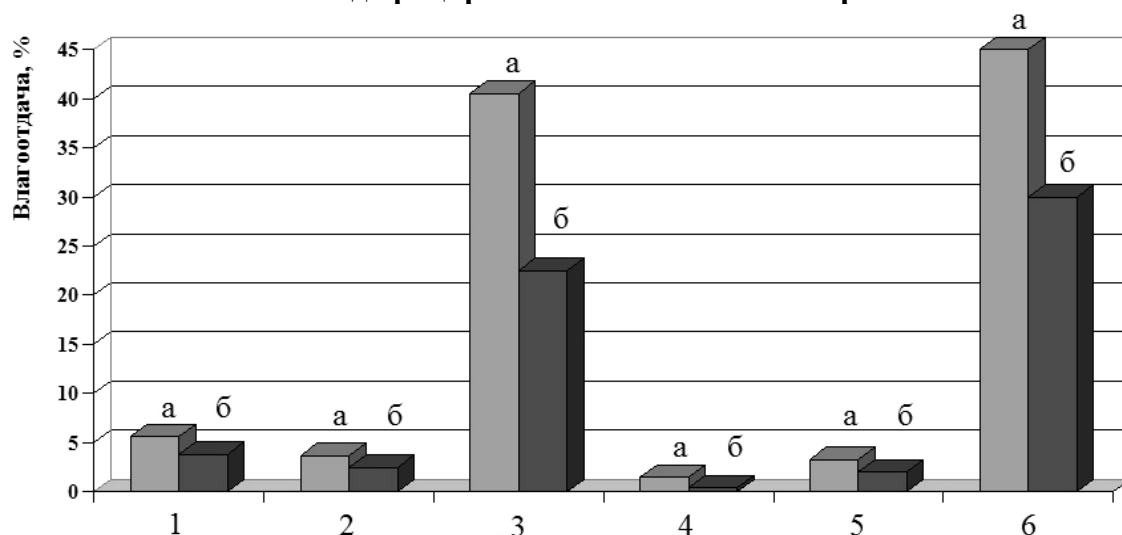


Рис. 59. Влияние ИПК ПАК-ПЭГ (кр. 1,2,3) и ПАК-ПВС (кр. 4,5,6) на влагоотдачу (а) нетканого материала на основе смеси ПЭ-БКВ (50:50) и влагоотдачу после 12 часов выдержки материала в воде (б). Среды комплексобразования: 1, 4 – вода; 2, 5 – бутанол (20)-вода (80); 3, 6 – глицерин (20) – вода (80); 7 – немодифицированный нетканый материал

На основании полученных результатов был сделан ряд предположений о характере взаимодействия паров воды и нетканых композиционных материалов, модифицированных ИПК.

Очевидно, что сорбция водяного пара происходит всем объёмом нетканого полотна, системой капилляров, а также интерполимерными комплексами, образованными непосредственно в структуре волокнистого композита в его межволоконном пространстве.

Вследствие дискретной пористой структуры нетканого материала процесс переноса влаги в нем носит фазовый характер, но только в крупных капиллярах. В мелких порах действуют силы капиллярной контракции, вследствие чего водяной пар переходит в жидкое состояние.

Незначительное повышение сорбционной активности материалов, модифицированных ИПК, образованными в водной среде, связано с особенностями структуры таких комплексов и, прежде всего, с наличием у них упомянутых выше «дефектов» в макромолекулярной цепи и с новой структурой водородных связей, ответственных за сорбцию.

Более существенное повышение сорбционной активности и более значительный рост показателей гигиенических свойств у материалов, модифицированных ИПК, полученными в среде глицерин–вода, подтверждает ранее высказанное предположение, что глицерин встраивается в структуру ИПК, принимая участие в образовании водородных связей, за счёт чего создаются дополнительные условия для сорбции водяных паров. В этом случае сорбционная активность материалов носит аддитивный характер: влага сорбируется как за счёт глицерина, образующего новую структуру поликомплекса, так и самим ИПК из-за наличия «дефектных» участков в его полимерной цепи.

Исходя из состава и структуры интерполимерных комплексов, сформированных в смешанных растворителях, можно сделать вывод, что такие ИПК обладают высокой транспортной активностью по отношению к парам воды, и как, следствие, могут быть применены в качестве модифицирующих добавок при создании композиционных полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зезин А.Б., Луценко В.В., Рогачёва В.Б., Алексина О.А., Калюжная Р.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. Кооперативное взаимодействие синтетических полиэлектролитов в водных растворах. // Высокомолек. соедин. – 1972. – Т.А14. – С.772-779.
2. Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы полимеров и сополимеров, стабилизированные водородными связями, в растворах: Дис. ...д.х.н. – Уфа, 1989. – 283 с.
3. Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolymer complexes // Adv. Polym. Sci. – 1981. – V. 41. – P. 99-147.
4. <http://lomonosov-fund.ru/enc/ru/encyclopedia:0134084>, дата обращения 14.11.2014.
5. Kawakami H, Kawashima K. Intermolecular etherification of polyvinyl alcohol and polyacrylic acid film at thermal action. // Kobunshi Kagaku Chem. High Polym. – 1960. – V.17. – P. 319-324.
6. Kawakami H, Mori N, Kawashima K. Gel-formation in concentrated water solutions of polyvinyl alcohol and polyacrylic acid mixtures. // Kobunshi Kagaku Chem. High Polym. – 1960. – V.17. – P. 485.
7. Охрименко И.С., Дьяконова Э.Б. К вопросу о взаимодействии полиметакриловой кислоты с поливиниловым спиртом в водных концентрированных растворах. // Высокомолек. соедин. – 1964. – Т.6. – С. 1891-1895.
8. Дистлер Г.И., Дьяконова Э.Б., Ефремов И.Ф., Кортукоева Е.И., Охрименко И.С., Сотников П.С. Исследование ассоциата поливиниловый спирт – полиметакриловая кислота. // Высокомолек. соедин. – 1966. – Т.8. – С. 1737-1742.
9. Пиментал Дж., Мак-Каллан О. Водородная связь.. – М.: 1964 – 462 с.
10. Бурмистров В.А., Александровский В.В., Койфман О.И. Водородная связь в термотропных жидких кристаллах. М.: КРАСАНД, 2013. – 352 с.
11. Тагер А.А., Адамова Л.В., Морквина Л.И. Термодинамика образования поликомплексов полиакриловой кислоты с поливиниловым спиртом и полиэтиленоксидом. // Высокомолек. соедин. – 1983. – Т.А25. – С.1413-1418.
12. Frank A. Reaktionskinetische Untersuchungen Miltels. Gas-Detektoren zur Programmitet-isothermen Vernetzung von Polyvinylalkohol allein säure einer Mishung mit Polyacrylsäure. // Makromolek. Chem. – 1966. – B. 96. – S. 258-269.
13. Хасбиуллин Р.Р., Костина Ю.В., Петрова Т.Ф., Бондаренко Г.Н., Чалых А.Е., Чуваев В.Ф., Герасимов В.К.. Остаточная вода в поливиниловом спирте. // Высокомолек. соедин. – 2014. – Т. А56. – С. 491-499.

14. *Tanford Ch.* // Physical Chemistry of Macromolecules. New York: Wiley, 1963.

15. *Dobrynin A.V., Rubinstein M.* // Prog. Polym. Sci. 2005. – V.30. – № 11. – P. 1049.

16. *Кухарчик М.М., Барамбойм Н.К.* Исследование свойств водных растворов смесей полиэлектролита и неионогенного полимера. // Высокомолек. соед. – 1967. – Т.А19. – С. 1358-1362.

17. *Williamson G, Wright B.* Interaction in binary polymer systems. // J. Polym. Sci. – 1965. – V.A3. – P. 3885-3891.

18. *Kim H. J., Tonami H.* The formation of hydrogen bonds in the atactic poly(methacrylic acid)-poly(ethylene oxide) polymer complex and its thermal behaviours. // Kobunshi Rombunshi. – 1978. – V.35. – P. 395-401.

19. *Барановский В.Ю., Казарин Л.А., Литманович А.А., Паписов И.М., Кабанов В.А.* Комплекс полиметакриловой кислоты с полиакриламидом. // Высокомолек. соед. – 1982. – Т. А.24. – С. 1480-1483.

20. *Aubin M, Voyer R, Prudhomme R.E.* Solid state characterization of poly(ethylene oxide)/poly(acrylic acid) complexes. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. – 1984. – V. 5. – P. 419-422.

21. *Bailey F.E., Lundberg Jr.R.D., Callard R.W.* Some factors affecting the molecular associating of poly(ethylene oxide) and poly(carboxylic acids) in aqueous solution. // J. Polym. Sci. – 1964. – V. A2. – P. 845-851.

22. *Smith K.L., Winslow A.E., Petersen D.E.* Poly(alkylene oxides) and polymeric poly(carboxylic acids). //Industr. Eng. Chem. – 1959. V.51. – P. 1361-1364.

23. *Boyer-Kawenoki F.* Compt. Rend.Acad. Sci. – 1966. – Т.С263. – P. 278-281.

24. *Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А.* Особенности равновесий при образовании комплексов поликислот и полиэтиленгликолей. – М.: Высокомолекул. соед. А. – 1972. – Т.14. – №4. – С. 941-949.

25. *Ohno H, Tsuchida E.* Formation of intermolecular complexes through hydrogen bonding. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. – 1979. – V. 20. – P. 1055-1056.

26. *Ohno H., Abe K., Tsuchida E.* Solvent effect on the formation of poly(methacrylic acid)-poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) complex through hydrogen bonding. // Macromolec. Chem. – 1978. – B.179. – P. 755-763.

27. *Ohno H., Nii A., Tsushida E.* Solvent effect on the complex formation of poly(methacrylic acid) with proton-accepting polymers. // Macromolec. Chem. – 1980. – B.181. – P. 1227-1235.

28. *Koetsier D.W., Challa G., Tan Y.Y.* Formation of polyvinyl pyrrolidone-sindiotactic polymethacrylic acid complexes in dimethylformamide. // Polymer. – 1981. – V.22. – P. 1709-1715.

29. *Bimendina L.A., Roganov V.V., Bekturov E.A.* Hydrodynamic properties of complexes of polymethacrylic acid-polyvinyl pyrrolidone in solutions. // *J. Polym. Sci. Symp.* – 1974. – № 44. – P. 65-74.

30. *Бимендина Л.А., Роганов В.В., Бектуров Е.А.* Гидродинамические свойства комплексов полиметакриловая кислота-поливинилпирролидон в растворах. // *Высокомолек. соед.* – 1974. – Т. А16. – С. 2810-2814.

31. *Osada Y., Sato M.* Thermal equilibrium of the intermolecular complexes of polycarboxylic acids realized by cooperative hydrogen bonding. // *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* – 1976. – V. 14. – P. 129-134.

32. *Зезин А.Б., Рогачёва В.Б., Комаров В.С., Разводовский Е.Ф.* Образование амидных связей в полиэлектролитных солевых комплексах. // *Высокомолек. соед.* – 1975. – Т. А17. – С. 2637-2643.

33. *Ануфриева Е.В., Паутов В.Д., Геллер Н.М., Краковяк М.Г., Папи-сов И.М.* Внутримолекулярная подвижность макромолекул и структура полимер-полимерных комплексов. // *Докл. АН СССР.* – 1975. – Т. 220. – С. 353-354.

34. *Паутов В.Д., Некрасова Т.Н., Ананьева Т.Д., Мелешко Т.К., Иль-гач Д.М., Якиманский А.В.* Интерполимерные комплексы поли-N-винилпирролидона с боковыми цепями полиметакриловой кислоты, привитыми к сополиимиду. // *Высокомолекулярные соед.*, 2013. – Т. 55А. – №9. – С. 1163-1167.

35. *Тарноруцкий М.М., Епимахов В.Н., Школьников Л.С., Мишенев Ю.М., Гребенищикова В.А.* Исследование комплексообразования высокомолекулярного полиоксиэтилена с полиакриловой кислотой. // *Высокомолек. соед.* – 1976. – Т. Б18. – С. 222-224.

36. *Subramanian R., Natarajan P., Parthasarathi V.* X-ray studies on interpolymer adducts formed between poly(N-vinylpyrrolidone) and poly(acrylic acid). // *Macromolec. Chem. Rapid Commun.* – 1980. – V. 1. – P. 47-49.

37. *Баерас Г.И., Пининайте Д.В., Тарасова Т.Н., Лувжиц В.С.* Об оценке реакционной способности макромолекул в системах полимер-полимер. // *Докл. АН СССР*, 1979. – Т. 241. – С. 95-98.

38. *Ohno H., Tsuchida E.* Fluorescence study of the formation of polymer complexes through hydrogen bonds. // *Macromolec. Chem. Rapid. Commun.* – 1980. – № 1. – P. 591-594.

39. *Ohno H., Matsuda H.* Aggregation of poly(methacrylic acid)-poly(ethyleneoxide) complex in aqueous medium. // *Macromolec. Chem.* – 1981. – V. 182. – P. 2267-2275.

40. *Tsushida E., Osada Y.* The role of the chain length in the stability of polyion complexes. // *Macromolec. Chem.* – 1974. – V. 175. – P. 593-601.

41. *Tsushida E.* The formation of higher structure through hydrophobic interaction of interpolymer complexes. // *Macromolec. Chem.* – 1974. – V. 175. – P. 603-611.

42. *Tsushida E., Abe K., Honma H.* Aggregation of polyion complexes between synthetic polyelectrolytes. // *Macromolec. Chem.* – 1976. – V.9, 1 – P. 112-117.
43. *Tainaka K.* Effect of counter ions on complexes coacervation. // *Biopolymers.* – 1980. – V.9, 7 – P. 1289-1298.
44. *Chatterjee S.K., Sethi K.R.* Study of interpolymer complex formation of polyvinylpyrrolidone and poly(ethylene oxide) with phenolic polymers in nonaqueous media. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* – 1983. – V.21. – P. – 1045-1052.
45. *Нуркеева С., Мун Г.А., Хуторянский В.В.* Интерполимерные комплексы эфиров гликолей и композиционные материалы на их основе. // *Высокомолекул. соед. Б.* – 2001. – Т. 43. – №5. – С. 925-935.
46. *Chatterjee S.K., Chatterjee N., Reiss G.* Interpolymer complex between poly(ethylene oxide) and poly(acrylic acid). Viscosimetric studies in THF-water mixtures. // *Macromolec. Chem.* – 1982. – B.183. – P. 481-487.
47. *Jiang M., Li M., M. Xiang M., Zhou H.* // *Adv. Polym. Sci.* 1999. – V. 146. – P. 121.
48. *Бектуров Е.А.* Тройные полимерные системы в растворах. // *Алма-Ата: Наука, 1975.* – С.243-245.
49. *Tsuchida E., Abe K.* // *Adv. Polym. Sci.* 1982. – V. 45. – p. 1.
50. *Кузнецов Н.А., Роганова З.А., Смолянский А.Л.* Водородная связь и структурирование молекул полимеров неперелых карбоновых кислот в органических растворителях. // *Высокомолек. соед.* – 1978. – Т.А20. – С. 791-795.
51. *Волосков А.Я., Смолянский А.Л.* Взаимодействие в системе полиметилметакрилат-бензол-спирты. // *Высокомолек. соед.* – 1980. – Т.Б22. – С. 900-903.
52. *Каргина О.В., Праздничная О.В., Юргенс И.Д., Бакина Е.Ю.* Трёхкомпонентные интерполимерные комплексы с одноосновными низкомолекулярными посредниками. – М.: *Высокомолекул. соед. А.* – 1997. – Т. 39. – №1. – С. 22-25.
53. *Кабанов В.А., Паписов И.М.* // *Высокомолекул. соед. А.* – 1979. – Т. 21. – С. 243.
54. *Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // *Успехи химии.* –1991. –Т. 60. – № 7. – С. 1570.
55. *Кабанов В.А.* // *Высокомолекул. соед. А.* – 1994. – Т. 36. – № 2. – С. 183.
56. *Антипина А.Д., Паписов И.М., Кабанов В.А.* Критический размер цепи при кооперативном взаимодействии полиэтиленгликоля с полиметакриловой кислотой. // *Высокомолек. соед.* – 1970. – Т.Б12. – С. 329-331.
57. *Osada Y., Sato M.* Thermal equilibrium in process of complex formation between polymetacrylic acids and polyethylene glycol. // *Nippon Kagaku Kaishi.* – 1976. – P. 175-180

58. *Osada Y.* Equilibrium study of polymer-polymer complexation of polymetacrylic acid and polyacrylic acid with complementary polymers through cooperative hydrogen bonds. // *J. Polym. Sci. polym. Chem. Ed.* – 1978. – V. 17. – P. 3485-3498.

59. *Литманович О.Е., Литманович Е.А., Татаринов В.С., Татаринов В.С., Елисеева Е.А.* Влияние pH на комплексообразование в смесях разбавленных водных растворов полиакриловой кислоты, полиэтиленгликоля и ионов Cu^{2+} . // *Высокомолек. соедин.* – 2014. – Т.56А. – №2. – С. 121-133.

60. *Барановский В.Ю., Паписов И.М.* // *Докл. АН СССР.* – 1974. – Т. 217. – №1. – С. 123.

61. *Бокова Е.С.* Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых материалов: Дис. ... д.т.н. – Москва: МГУДТ, 2007. – 500 с.

62. *Пуперков В.* Модификация пропитывающих составов на базе водных дисперсий эластомеров полиэлектролитными комплексами для повышения гигиенических свойств искусственных кож: Дис. ... к.т.н. – Москва: МГУДТ, 1986. – 256 с.

63. *Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Bitekenova A.B.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. – №7. – P. 381.

64. *Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Nurkeeva Z.S.* // *Proc. 5 Int. Symp. Of Scientists of Turkic Languages Countries on Polymers and Polymer Composites.* Almaty, 1999. – P. 105.

65. *Хуторянский В.В., Мун Г.А., Битекенова А.Б., Нуркеева З.С.* // *Вестн. КазГУ.* – 2007. – С. 17.

66. *Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Zotov A.A., Mangazbaeva R.A.* // *Polymer.* – 2000. – V. 41. – №21. – P. 7647.

67. *Кудайбергенев С.Е., Нуркеева З.С., Мун Г.А., Хуторянский В.В.* – *Высокомолекул. соедин. А.* – 1998. – Т. 40. – №10. – С. 1541.

68. *Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Kudaibergenov S.E.* // *Abstr. 2 Int. Symp. on Polyelectrolytes « Polyelectrolytes'98».* Japan, 1998. – 1P4-20. – P. 16.

69. *Железнова И.В.* Структура и свойства полиэлектролитных комплексов в блоке: Автореф. дис. к.х.н. – Москва: МГУ, 1988. – С. 13.

70. *Литманович А.А.* Особенности термических реакций в поликомплексах и композициях на их основе. // *Интерполимерные комплексы. Тезисы докл. 2-й Всесоюз. конф.* – Рига, 1989. – С. 152-154.

71. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров. В 2-х частях./Пер. с англ. д.х.н. Я.С. Выгодского, под ред. акад. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1983. – ч.1. – С.51.

72. *Shirakawa N., Kurakawa Y., Terada M., Yui N.* Formation of polyelectrolyte complex and its adsorption properties. // *Technol. – Reports, Tohoku University,* 1979. – V.44, 2. – P. 503-514.

73. *Коваленко Г.М.* Разработка условий получения интерполимерных комплексов в бинарных растворителях и возможностей их применения: Дис. ... к.т.н. – Москва.: МГУДТ, 2011. – 135 с.

КОВАЛЕНКО ГРИГОРИЙ МИХАЙЛОВИЧ

БОКОВА ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА

**ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Научное издание

Печатается в авторской редакции

Техническое редактирование и форматирование:
Строганова Г.В., Николаева Н.А.

Подписано в печать 26.12.14 Формат бумаги 60x84/16
Бумага множ. Усл.печ.л. 4,69 Заказ № 159–Н Тираж 30

Редакционно-издательский отдел МГУДТ
117997, Москва, ул. Садовническая, 33, стр.1
e-mail: riomgudt@mail.ru

Отпечатано в РИО МГУДТ