

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

УДК 541.64:547.78

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ В РАСТВОРАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ПОЛИОКСАЗОЛИНА ПОСЛЕ ДИСКРЕТНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

А.П. Филиппов, А.И. Амирова, А.В. Теньковцев

(Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург)

Методами светорассеяния исследованы процессы установления равновесного значения интенсивности рассеянного света после изменения температуры водных растворов образца звездообразного восьмилучевого поли(2-изопропил-2-оксазолина) с каликс[8]ареном в качестве ядра. Определены температурные и концентрационные зависимости времени $t_{\text{равн}}$ установления равновесного состояния раствора. Установлено, что при приближении к температуре помутнения $t_{\text{равн}}$ увеличивается в несколько (до 10) раз по сравнению со значением $t_{\text{равн}}$ при низких температурах. Показано, что время $t_{\text{равн}}$ увеличивается с повышением концентрации раствора.

Характерная особенность термочувствительных полимеров — глобальное изменение свойств при вариации температуры. Это изменение происходит не мгновенно, а занимает иногда достаточно продолжительный промежуток времени. В частности, в работах [1–3] показано, что равновесные значения характеристик растворов звездообразных поли(2-изопропил-2-оксазолинов) (ПИПОЗ) после изменения температуры достигаются за время $t_{\text{равн}}$, которое в некоторых случаях превышает 10 ч. Анализ литературы показывает, что для линейных термочувствительных полимеров [4, 5] значения $t_{\text{равн}}$ заметно меньше и составляют от нескольких сотен до тысяч секунд. Например, для линейных блок-сополимеров на основе полиоксазолина $t_{\text{равн}}$ не превышает 1200 с. Вероятно, это различие $t_{\text{равн}}$ обусловлено архитектурой макромолекулы — линейной или звездообразной. Можно предположить, что в последнем случае гидрофобное ядро (центр ветвления) окружено достаточно плотной гидрофильной оболочкой (лучи). Это затрудняет контакты между гидрофобными частями двух молекул и замедляет процессы образования и роста агрегатов.

Следует отметить, что вопросу изучения кинетики процессов агрегатообразования в растворах термочувствительных полимеров посвящено ограниченное число работ. Большинство авторов не принимают во внимание влияние скорости нагрева на поведение исследуемой системы. В некоторых публикациях отмечается, что данные получены

после установления равновесного значения (как правило, 10–30 мин) [6–8]. В то же время скорость и предыстория нагрева являются одними из определяющих факторов при формировании агрегатов.

Liю с сотр. [9] изучали влияние скорости нагрева растворов линейных и циклических полиизопропилакриламидов на тип образующихся агрегатов. Существенное влияние скорости нагрева зафиксировано для циклического полимера: в ходе медленного нагревания образуются небольшие по размерам и внутримолекулярной плотности мезоглобулы. При скачкообразном повышении температуры на 7–12 град выше точки помутнения $T_{\text{п}}$ интенсивность I светорассеяния возрастала во времени, достаточно быстро выходя на плато. При нагревании до температур на 18–22 град выше $T_{\text{п}}$ зафиксирован резкий скачок I в первые 15–20 с, а затем быстрый спад. Такое поведение авторы объясняют агрегацией макромолекул на первом этапе и последующим их распадом из-за внутримолекулярного сжатия циклов. При этом продолжительность измерения интенсивности рассеянного света не превышала 1000 с.

Винник в серии работ также установила временную зависимость свойств водных растворов ПИПОЗ при различном характере нагревания. При скачкообразном [4] повышении температуры раствора блок-сополимера ПИПОЗ и полиэтилоксазолина на 5, 11 и 25 град выше $T_{\text{п}}$ кажущаяся молекулярная масса и статистические размеры рассеивающих объектов увеличивались в первые 3–15 мин, выходя на плато и не изменяясь до

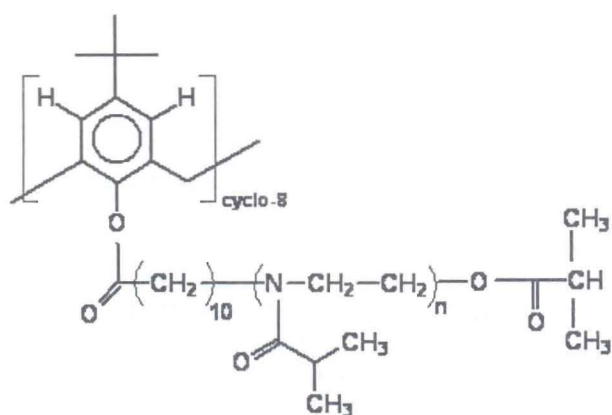


Рис. 1. Структурная формула ПИПОЗ₈.

окончания 40-минутного эксперимента. При варьировании скорости нагревания от 0.2 до 1.3 град/мин обнаружено, что образующиеся агрегаты различаются как по размерам, так и по форме [10]. Медленное повышение температуры приводит к тому, что сополимеры ПИПОЗ формируют небольшие сферические агрегаты при приближении к T_n , которые затем увеличиваются с образованием везикул. При скорости нагревания 0.7 град/мин молекулы агрегируют в червеобразные структуры, размеры которых меньше, чем при медленном нагревании.

Исследование термочувствительных наночастиц полистирол-полиизопропилакриламида методом динамического рассеяния света с привлечением кинетической модели ассоциации/диссоциации показало, что при высоких температурах продолжительность возрастания гидродинамических размеров заметно увеличивается [11].

Цель настоящей работы — проследить зависимость времени установления $t_{\text{равн}}$ равновесного состояния раствора от температуры T и концентрации C . Для этого методом светорассеяния изучены водные растворы сополимера поли(2-изопропил-2-оксазолина) на основе окта-трет-бутилкаликс[8]арена (ПИПОЗ₈) (рис.1).

Синтез ПИПОЗ₈ описан в работе [12]. Изучен образец с молекулярной массой 20000 г/моль

Характеристики водных растворов ПИПОЗ₈

Показатели	Значения				
C , г/см ³	0.0021	0.0053	0.0117	0.0166	0.0208
T_n , °C	44.2	45.5	39.2	37.5	36.5
T_s , °C	40.0	40.0	36.9	36.0	35.0
$t_{\text{комн. равн}}$, с	900	1000	1200	1600	2100
$t_{\text{так равн}}$, с	3700	4000	21000	37000	21000
T^*-T_n , °C	-4.5	-6.0	-2.3	-1.5	-1.5

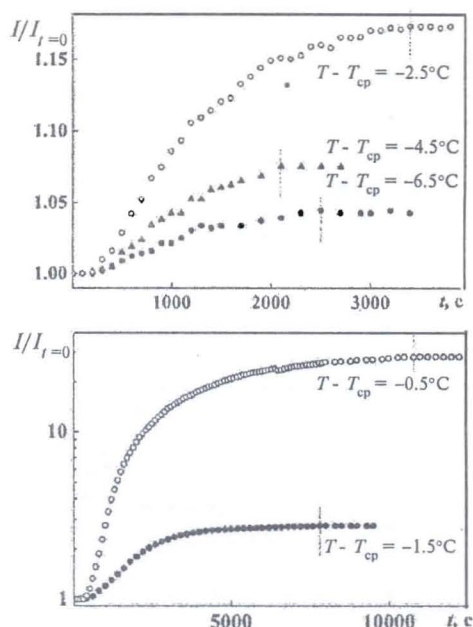


Рис. 2. Зависимость $I/I_{t=0}$ от t для раствора ПИПОЗ₈ ($C = 0.0208$ г/см³). Вертикальными линиями отмечены времена $t_{\text{равн}}$ установления равновесного состояния системы.

[1]. Нижняя критическая температура растворения исследованного образца ПИПОЗ₈ лежит ниже 25 °C, при этом температура фазового расслоения понижается с возрастанием концентрации [3]. Это иллюстрируют данные таблицы, где приведены значения температуры помутнения T_n и температуры T_s начала фазового расслоения.

Изучали растворы ПИПОЗ₈ в бидистиллированной воде в интервале концентраций C от 0.002 до 0.021 г/см³. Все исследуемые растворы фильтровали через мембранные фильтры «Millipore» (Merck) с диаметром пор 0.45 мкм. Светорассеяние исследовали на установке «Photocor» (ООО «Фотокор»). Источником света послужил He-Ne-лазер «Spectra-Physics» с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм и мощностью ~16 мВ. Измерения проводили в интервале температуры от 20 до 50 °C при дискретном изменении с шагом от 0.5 до 4 град. Температура регулировалась с точностью 0.1 град, скорость нагревания раствора составляла 2 град/мин.

Получены зависимости относительной интенсивности $I/I_{t=0}$ рассеянного света от времени t после изменения температуры ($I_{t=0}$ — интенсивность рассеянного света при $t = 0$). За нулевое значение времени принимали момент достижения заданной температуры. Как видно на рис.2, при всех значениях температуры и концентрации зависимости $I/I_{t=0}$ от t имели S-образную форму. На начальном

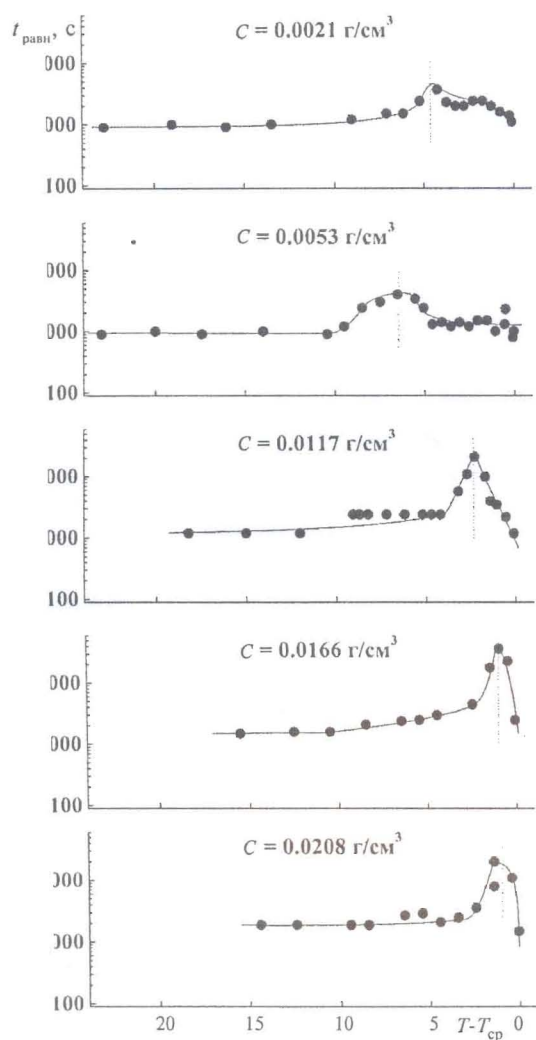


Рис. 3. Зависимость $t_{\text{равн}}$ от температуры. Вертикальными линиями отмечены температуры T^* , при которых $t_{\text{равн}}$ достигает максимального значения.

этапе интенсивность светорассеяния не зависит от t или очень медленно увеличивается во времени. Продолжительность этого участка на рассматриваемых зависимостях невелика, она составляет 200–500 с. Затем наблюдается очень быстрое возрастание $I/I_{f=0}$. Постепенно скорость изменения интенсивности уменьшается, в момент времени $t_{\text{равн}}$ величина $I/I_{f=0}$ достигает предельного значения и перестает изменяться во времени. Отметим, что при $t_{\text{равн}}$ равновесного значения достигают и другие характеристики растворов ПИПОЗ₈, прежде всего размеры рассеивающих объектов [1, 3].

На рис.3 приведены температурные зависимости времени $t_{\text{равн}}$ установления равновесных значений характеристик растворов

ПИПОЗ₈. При всех исследованных концентрациях в низкотемпературной области величина $t_{\text{равн}}$ не зависит от T . С повышением температуры время $t_{\text{равн}}$ начинает увеличиваться, достигает предельного значения $t_{\text{равн}}^{\text{max}}$ при температуре T^* и затем быстро уменьшается.

Прослеживается сильная концентрационная зависимость временных характеристик растворов ПИПОЗ₈. Во-первых, среднее значение времени $t_{\text{равн}}^{\text{комн}}$ установления равновесных характеристик растворов при низких температурах увеличивается с возрастанием концентрации более чем в 2 раза (см. таблицу). Во-вторых, максимальное значение времени установления $t_{\text{равн}}^{\text{max}}$ также увеличивается с повышением концентрации тем сильнее, чем больше C . Для растворов низких концентраций значения $t_{\text{равн}}^{\text{комн}}$ и $t_{\text{равн}}^{\text{max}}$ различаются примерно в 4 раза, тогда как при $C > 0.01$ г/см³ $t_{\text{равн}}^{\text{max}}$ на порядок и более превосходит $t_{\text{равн}}^{\text{комн}}$. В-третьих, наблюдается тенденция к уменьшению разности $T^* - T_{\text{п}}$ с повышением C , т.е. T^* , соответствующая максимальному значению $t_{\text{равн}}$, смещается к температуре помутнения.

Объяснить зафиксированные закономерности можно, если учесть механизм самоорганизации макромолекул ПИПОЗ₈ в водных растворах. Как известно, с повышением температуры степень гидратации амидных групп поли(2-изопропил-2-оксазолина) уменьшается, приводя к образованию внутримолекулярных водородных связей между амидными фрагментами [13]. Соответственно доля гидрофобных фрагментов в лучах ПИПОЗ₈ возрастает, и растворимость полимера снижается, вызывая как внутримолекулярные перестройки, так и образование/рост агрегатов. Скорость этих трех процессов — гидратации с образованием внутримолекулярных водородных связей, самоорганизации на молекулярном уровне и агрегации — существенно различна. Очевидно, что первый из них происходит практически мгновенно и не сказывается на виде зависимости $I/I_{f=0}$ от t . Внутримолекулярная самоорганизация происходит гораздо быстрее, чем формирование агрегатов, и это объясняет S-образную форму кривых рис.2. Вероятно, после изменения температуры раствора сначала доминируют процессы внутримолекулярной перестройки, и поэтому $I/I_{f=0}$ практически не изменяется во времени. Затем начинает пре-

обладать агрегатообразованием и соответственно наблюдается более или менее быстрое возрастание $I/I_{\text{св}}$. Его продолжительность зависит от температуры.

При значительном удалении от T_n длительность последнего процесса практически не зависит от температуры, заметное увеличение $t_{\text{равн}}$ наблюдается только при приближении к температуре начала фазового перехода T_s . Это объясняется тем, что при $T < T_s$ и $T > T_s$ в растворах ПИПОЗ₈ происходят различные процессы. При относительно низкой температуре размеры рассеивающих объектов практически не изменяются, и возрастание интенсивности рассеянного света обусловлено перераспределением числа рассеивающих объектов: увеличивается доля агрегатов за счет уменьшения числа унимолекулярных мицелл [1-3]. Вероятно, это относительно быстрый процесс по сравнению с медленным увеличением размеров агрегатов, которое происходит при температурах $T_s < T < T_n$, т.е. в интервале фазового расслоения. Это также объясняет, почему происходит уменьшение $T^* - T_n$ с повышением концентрации. Действительно, как показано в работах [1-3], ширина фазового перехода $T_n - T_s$ уменьшается при увеличении C . Соответственно, так как T^* близко к T_s , при возрастании концентрации температура, при которой $t_{\text{равн}}$ достигает максимального значения, приближается к температуре помутнения.

— Исследование термочувствительного звездообразного полиоксазолина в широких интервалах концентраций и температур показало, что для более разбавленных растворов равновесие достигается быстрее, чем для кон-

центрированных. При этом при фиксированной концентрации время достижения равновесия $t_{\text{равн}}$ не изменяется в низкотемпературной области, однако $t_{\text{равн}}$ существенно возрастает при приближении к температуре помутнения T_n .

— Температуры T^* , при которых времена $t_{\text{равн}}$ достигают наибольших значений, зависят от концентрации раствора: чем выше C , тем T^* ближе к температуре помутнения T_n .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00231).

Библиографический список

1. Filippov A.P., Amirova A.I. e.a. // Int. J. Polymer Anal. Charact. 2013. V.18. — P.567-577.
2. Filippov A.P., Amirova A.I. e.a. // Int. J. Polymer Anal. Charact. 2014. V.19. — P.721-730.
3. Amirova A.I., Dudkina M.M. e.a. // Coll. Polymer Sci. 2015. V.293. — P.239-248.
4. Takahashi R., Sato T. e.a. // Macromolecules. 2012. V.45. — P.6111-6119.
5. Han X., Zhang X. e.a. // Langmuir. 2013. V.29. — P.1024-1034.
6. Saha A., Ramakrishnan S. // Macromolecules. 2008. V.41. — P.5658-5664.
7. Obeid R., Maltseva E. e.a. // Macromolecules. 2009. V.42. — P.2204-2214.
8. Meyer M., Antonietti M., Schlaad H. // Soft Matter. 2007. V.3. — P.430-431.
9. Ye J., Xu J. e.a. // Macromolecules. 2008. V.41. — P.4416-4422.
10. Korchagina E.V., Qiu X.-P., Winnik F.M. // Macromolecules. 2013. V.46. — P.2341-2351.
11. Zacccone A., Crassous J.J. e.a. // Phys. Rev. Lett. 2011. V.107. — P.168303-1 — 168303-4.
12. Теньковцев А.В., Трофимов А.Е., Щербинская Л.И. / Высокомогл. соед. Б.2012. Т.54. — С.471-478.
13. Obeid R., Tanaka F., Winnik F.M. // Macromolecules. 2009. V.42. — P.5818-5828.