

УДК 541.64:547.411

В. П. Иванова, И. Н. Топчиева

## СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ОКИСИ ЭТИЛЕНА И ОКИСИ ПРОПИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Методами измерения температур помутнения, вискозиметрии и светорассеяния изучены свойства растворов блок-сополимеров окиси этилена и окиси пропилена в присутствии электролитов. Хлориды и бромиды натрия и калия оказывают высаливающее действие на блок-сополимеры, что выражается в понижении точек помутнения и уменьшении второго вириального коэффициента. Введение в раствор иодидов тех же металлов приводит к увеличению растворимости полимеров, что проявляется в повышении точек помутнения, аномалии вязкости и увеличении второго вириального коэффициента. Проведено сопоставление поведения блок-сополимеров с поведением неионного детергента Тритон X-100 и показан общий характер действия электролитов на состояние этих веществ. Рассмотрен вопрос о связывании ионов щелочных металлов мицеллами блок-сополимеров.

Известно, что низкомолекулярные электролиты оказывают высаливающее действие на ПЭО [1] и неионные детергенты (НД), включающие его фрагменты, в водных растворах. Этот эффект обусловлен не прямым взаимодействием ионов электролита с молекулами НД, а дегидратирующим действием ионов электролита, что приводит к уменьшению растворимости НД. Этот эффект проявляется в уменьшении величины ККМ [1] и понижении точки помутнения [1]. Описано и обратное по характеру действие некоторых водорастворимых органических неионных веществ и электролитов — эффекты «всаливания», не нашедшие своего объяснения [2].

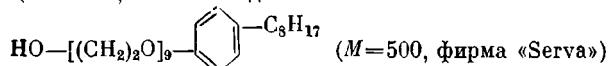
Можно было ожидать, что при переходе от обычных НД, гидрофобная часть которых представляет собой алифатические углеводородные цепи, к дифильным блок-сополимерам на основе окиси этилена и окиси пропилена (БС), гидрофобной частью которых является полиэфирная цепь — полипропиленоксид, наряду с описанным выше косвенным действием электролитов на растворимость НД могут проявляться эффекты прямого взаимодействия гидрофобного блока с ионами щелочных или щелочно-земельных металлов. Это связано с известным для простых полиэфиров свойством — способностью к образованию комплексов с катионами этих солей [3].

Знание свойств БС в водно-солевых растворах существенно в связи с их использованием в качестве эмульгаторов в системе искусственного кровообращения [4].

В настоящей работе поставлена задача изучения ряда свойств БС в водно-солевых растворах, характеризующих их с точки зрения термодинамического средства. Особое внимание удалено механизму всаливающего действия электролитов. С целью выяснения общности влияния электролитов на состояние ПАВ проведено сопоставление поведения БС и Тритона X-100 — типичного неионного детергента, содержащего в качестве гидрофильной головки фрагмент ПЭО.

В настоящей работе в качестве полимерных неионных ПАВ были использованы блок-сополимеры окиси этилена и окиси пропилена общей формулы  $[HO(C_2H_4O)_n \cdot (C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_nH]$ : Плюроник L-64 производства фирмы «Serva» ( $M=3000$ , ве-

совая доля оксиэтиленовых звеньев 30%): Проксанол Пр-305 производства НИОПИК ( $M=3000$ , весовая доля оксиэтиленовых звеньев 50%), а также Тритон X-100



( $M=500$ , фирма «Serva»).

Электролитами служили растворы следующих солей (квалификации х. ч.): KCl, KBr, KI, NaCl, NaBr, NaI (фирмы «Мерк») и  $(C_4H_9)_4NI$  («Serva»). Иодистый калий очищали перекристаллизацией из этилового спирта; остальные соли использовали без дополнительной очистки.

Вискозиметрические определения проводили в вискозиметре Уббелоде при  $25.0 \pm 0.1^\circ$ . Точки помутнения растворов полимерных неионных ПАВ фиксировали визуально в водном термостате [5]. Термодинамическое качество растворителей оценивали по значениям вторых вириальных коэффициентов, которые измеряли методом светорассеяния на малоугловом лазерном фотометре марки KMX-6 фирмы «Milton Roy» (США).

Исходя из известных литературных данных по действию электролитов на полиэтиленгликоль [6] и неионные ПАВ [1], можно было ожидать, что введение солей в водные растворы БС должно приводить к двум противоположным по действию эффектам — эффекту высыпивания, обусловленному дегидратацией гидрофильных ПЭО-цепей, и эффекту комплексообразования катионов с гидрофобным полипропилоксидным блоком.

Для выяснения этого вопроса нами было изучено влияние добавок солей на температуру помутнения растворов БС. Данные по влиянию электролитов на температуры помутнения БС и Тритона X-100 (рис. 1) свидетельствуют о том, что введение хлоридов и бромидов в обоих случаях приводит к уменьшению температур помутнения, что подтверждает их высыпающее действие по отношению к мицеллам НД и согласуется с литературными данными. В то же время добавки иодидов приводят к увеличению растворимости НД (эффект всаливания). Этот эффект представляет наибольший интерес. Некоторые указания на возможность проявления подобных свойств сделаны в работе [7], где изучали зависимость температур помутнения Тритона X-100 от концентрации электролитов, однако ни экспериментальных данных, ни их объяснения в работе не приведено. Всаливающее действие иодидов, по-видимому, обусловлено тем, что в ряду изученных анионов ионы  $I^-$ , характеризующиеся наибольшим радиусом, наименьшей энергией гидратации и благодаря этому наибольшей способностью сорбироваться на поверхностях раздела, сорбируются на гидрофобных участках мицелл НД, образуя заряженные частицы. Данные о высыпающем действии иодидов в водных растворах ПЭО [8] также свидетельствуют в пользу предположения о связывании  $I^-$  на гидрофобных участках БС.

Введение в раствор НД иодидов, содержащих гидрофобный катион — тетрабутиламмоний (ТБА), также приводит к увеличению растворимости НД (рис. 2), хотя в этом случае эффект увеличения растворимости БС за счет сорбции  $I^-$  может быть замаскирован противоположным по действию эффектом гидрофобизации полимера за счет образования гидрофобных контактов между катионами и полимерной цепью<sup>1</sup>.

Сравнение кривых зависимости температур помутнения от концентрации иодидов для растворов БС и Тритона X-100 (рис. 1) позволяет выявить существенное различие в их поведении. Если в случае Тритона X-100 во всем диапазоне изученных концентраций NaI и KI наблюдается рост температур помутнения и обе кривые мало отличаются друг от друга, то для БС эти кривые расходятся, причем добавки NaI во всей области изученных концентраций приводят к большему увеличению температур помутнения, чем добавки KI. Обе кривые характеризуются пологим максимумом, после достижения которого электролит начинает понижать температуру помутнения.

Из двух типов изученных НД в растворах иодидов, по-видимому, более простой системой является раствор Тритона X-100. Можно полагать, что в этой системе отрицательно заряженные мицеллы удерживают опреде-

<sup>1</sup> В связи с существенно меньшей растворимостью иодистого ТБА по сравнению с иодидами щелочных металлов соответствующие кривые были сняты при малых его концентрациях.

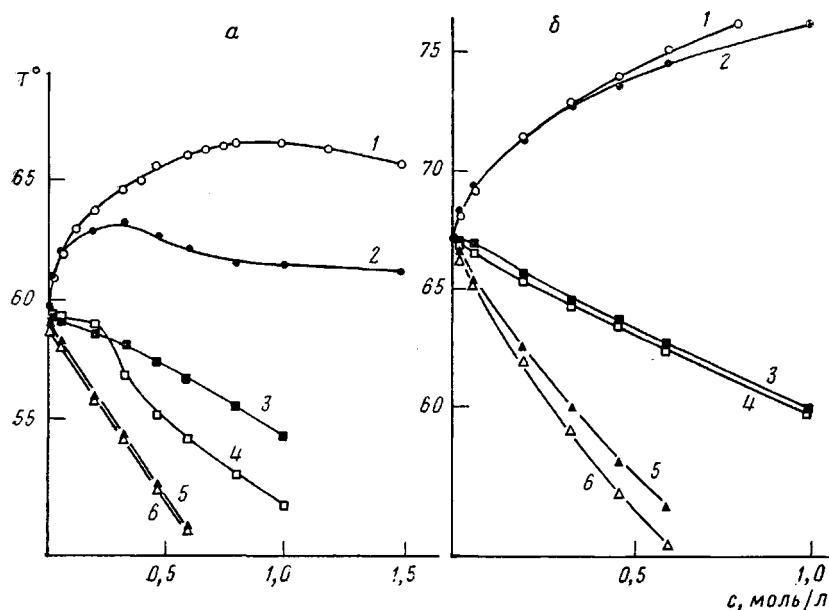


Рис. 1. Влияние электролитов на точки помутнения 5%-ных растворов Плюроника L-64 (а) и Тритона X-100 (б). 1 – NaI, 2 – KI, 3 – KBr, 4 – NaBr, 5 – KCl, 6 – NaCl

ленное количество катионов только благодаря электростатическому взаимодействию. Такое предположение основано на том, что комплексообразование ПЭО с ионами щелочных металлов в воде характеризуется достаточно низкой константой связывания [9]. По-видимому, отсутствием специфического взаимодействия катионов щелочных металлов с мицеллами Тритона X-100 и обусловлено однаковое влияние NaI и KI на изменение температур помутнения.

Различное влияние KI и NaI на температуры помутнения БС позволяет предположить более сложный механизм взаимодействия с ним указанных иодидов. В условиях высокой локальной концентрации ионов щелочных металлов вблизи заряженной поверхности мицеллярных частиц становится возможной реализация специфического донорно-акцепторного взаимодействия между катионами и атомами кислорода полипропиленоксида, образующего гидрофобное ядро мицелл. Благодаря этому может произойти частичнаянейтрализация поверхностного заряда мицелл БС по сравнению с Тритоном X-100. Это в свою очередь должно приводить к уменьшению растворимости мицеллярного агента.

Логично предположить, что после того как произойдет насыщение мицелл БС иодидами, дальнейшее увеличение концентрации электролита в системе должно приводить к высаливанию БС из раствора за счет дегидратации полимерных цепей. Тогда на кривых зависимости температур помутнения от концентрации электролита должно наблюдаться постепенное замедление роста температур, причем оно произойдет тем раньше, чем сильнее связывается катион с полиэфирной цепью. В данном случае более сильно связывающимся с полипропиленоксидной цепью катионом является, по-видимому, ион калия.

В литературе отсутствуют количественные данные по изучению взаимодействия полипропиленоксида с катионами щелочных металлов, однако известно, что константа комплексообразования ионов калия с ПЭО в органических растворителях выше, чем ионов натрия [9]. Возможно, что обнаруженная нами селективность связывания катионов усиlena конформационными особенностями цепей полипропиленоксида в ядре мицелл БС.

Количественной характеристикой, позволяющей оценить термодинамическое качество растворителя и его изменение при введении в растворы БС электролитов, является второй вириальный коэффициент  $A_2$ . Ниже

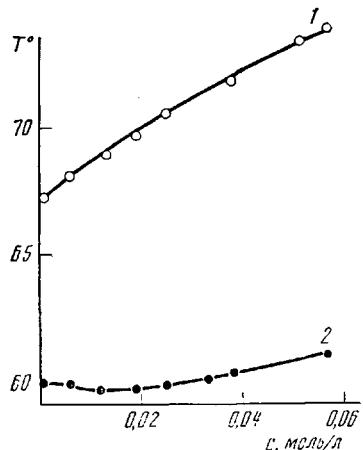


Рис. 2

Рис. 2. Влияние ТБА на точки помутнения 5%-ных растворов Тритона Х-100 (1) и Плюроника L-64 (2)

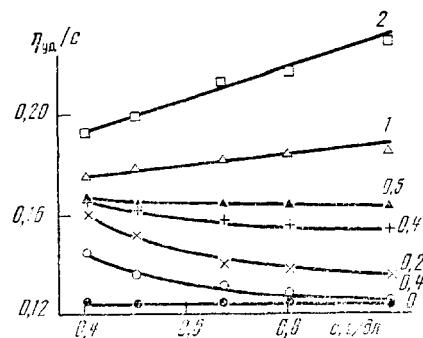


Рис. 3

Рис. 3. Влияние растворов КІ на приведенную вязкость раствора Проксанола Пр-350. Цифры у кривых – концентрация КІ (моль/л), 0 – без добавки КІ

приведены значения  $A_2$  в системах Проксанол Пр-350 – вода – электролит.

Растворитель	Вода	0,1 м. КІ	0,4 м. КІ	0,1 м. KCl	0,4 м. KCl
$A_2 \cdot 10^3$	-36	1,7	2,1	1,3	-2,6

Если сравнить значения  $A_2$  в воде и в растворах электролитов при малых концентрациях солей, то знак  $A_2$  в растворах электролитов изменяется на обратный. Этот эффект, по-видимому, обусловлен тем, что на первой стадии взаимодействия электролитов с проксанолом преобладает связывание анионов с мицеллами, причем это наблюдается не только для иодидов, но и для хлоридов. Дальнейшее увеличение концентрации электролита приводит к тому, что  $A_2$  в растворе с KCl и KІ становятся противоположными по знаку, а это указывает на существенное различие в термодинамическом качестве растворов электролитов: раствор KCl является «плохим», а раствор KІ – «хорошим» растворителем для данного БС.

Дополнительную информацию относительно конформационного состояния БС в растворах электролитов дают вискозиметрические данные. На рис. 3 приведены вискозиметрические кривые для Пр-350 при различных концентрациях электролитов в растворе. Видно, что при малых концентрациях электролитов вязкость растворов увеличивается по сравнению с водными растворами. Внешне эти кривые напоминают зависимости приведенной вязкости от концентрации для слабых полиэлектролитов, хотя причины, обуславливающие эти эффекты, в обоих случаях различны. В изучаемой нами системе возрастание вязкости растворов БС при уменьшении их концентрации, эквивалентное увеличению соотношения электролит : БС, связано, по-видимому, с увеличением числа связанных  $I^-$ , приходящегося на мицеллу БС, что в свою очередь должно приводить к образованию более рыхлых развернутых структур. По мере увеличения концентрации полимера доля связанных  $I^-$  в расчете на мицеллу БС уменьшается, и избыточное количество электролита, находящегося в растворе, может оказывать большее высаливающее действие на мицеллы, чем в случае низких концентраций полимера.

Таким образом, обнаружено, что действие электролитов на неионные ПАВ и БС носит общий характер. В зависимости от типа аниона соли щелочных металлов либо способствуют дегидратации ПЭО-цепей, что приводит к высаливанию ПАВ (в случае хлоридов и бромидов), либо к сорбции  $I^-$  на мицеллах, приводящей к эффекту всаливания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nonionic Surfactants/Ed. by Schick M. J. N. Y., 1966. 1085 p.
2. Maclay W. N. // J. Colloid Sci. 1956. V. 11. № 2. P. 272.
3. Казанский К. С., Архипович Г. Н., Уголкова Е. А., Дубровский С. А., Калашников В. Н. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 263. № 1. С. 150.
4. Медико-биологические аспекты применения эмульсий перфторированных углеводородов/Под ред. Иваницкого Г. Р., Белоярцева Ф. Ф. Пущино, 1983. С. 9.
5. Практикум по высокомолекулярным соединениям/Под ред. Кабанова В. А. М., 1985. С. 108.
6. Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. М., 1965. 478 с.
7. Schick M. J. // J. Colloid Sci. 1962. V. 17. № 5. P. 801.
8. Lundberg R. D., Bailey F. E., Callard R. W. // J. Polymer Sci. A-1. 1966. V. 4. № 9. P. 1563.
9. Давыдова С. Л., Барабанов В. А. // Координац. химия. 1980. Т. 6. № 7. С. 823.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
20.05.88

V. P. Ivanova, I. N. Topchieva

### PROPERTIES OF BLOCK COPOLYMERS OF ETHYLENE AND PROPYLENE OXIDES IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ELECTROLYTES

#### Summary

Properties of block copolymers solutions of ethylene and propylene oxides in the presence of electrolytes have been studied by the measurement of turbidity temperatures, viscometry and light scattering methods. Sodium and potassium chlorides and bromides affect block copolymers as salting-out agents manifesting in decrease of turbidity points and the second virial coefficient. Introducing of iodides of same metals results in increase of solubility of polymers manifested in enhancing of turbidity points, viscosity anomaly and increase of the second virial coefficient. The behaviour of block copolymers is compared with that of the nonionic Tritone X-100 detergent. The general character of electrolytes action on the state of these compounds is shown.