

УДК 541(64+183.12)

© 1990 г. В. Р. Рябина, С. Г. Стародубцев, А. Р. Хохлов

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЕТОК
С ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫМИ
МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИМИ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

Изучены конформационные свойства полиэлектролитных сеток, набухающих в растворителе, содержащем мицеллообразующие ПАВ. Заряд молекул ПАВ противоположен заряду цепей сетки. Показано, что в этом случае происходит интенсивная сорбция молекул ПАВ гелем, которая сопровождается образованием агрегатов ПАВ внутри геля и значительным уменьшением его размеров. Увеличение ионной силы раствора приводит к разрушению комплекса сетка – ПАВ. Эти явления обусловлены тем, что во-первых, при попадании молекул ПАВ в гель высвобождаются низкомолекулярные противоионы, т. е. достигается большой выигрыш в трансляционной энтропии, и, во-вторых, агрегация в геле выгоднее, чем мицеллообразование в растворителе, поскольку она приводит к иммобилизации меньшего числа противоионов.

В последнее время возрос интерес к изучению слабосшитых полимерных сеток, синтезированных в присутствии большого количества растворителя. Такие сетки чрезвычайно лабильны, они способны значительно изменять свои размеры при изменении внешних воздействий – состава растворителя, ионной силы, приложении механических сил, причем эти изменения часто осуществляются как резкие скачкообразные конформационные переходы [1–3].

Важным новым направлением исследований в науке о полимерах является изучение структуры и свойств комплексов линейных полиэлектролитов с ионогенными ПАВ [4, 5]. Подобные комплексы представляют заметный интерес и с практической точки зрения, например для создания эффективных средств очистки промышленных стоков [6].

Цель настоящей работы – изучение систем, совмещающих свойства слабосшитых полимерных гелей и комплексов линейный полиэлектролит – ПАВ. В работе рассмотрены различные аспекты взаимодействия полиэлектролитных сеток, приготовленных в присутствии большого количества растворителя, с противоположно заряженными молекулами ПАВ, способными образовывать мицеллы в водных растворах.

Объектами исследования служили сетки на основе сополимеров метакрилата натрия (МАК[–]) с метакриловой кислотой (МАК), заряды на которых могут мигрировать (таблица, сетки 1–3), а также сетки на основе сополимеров МАК[–] и акриламида или метакриламида (МАА) (таблица, сетки 4–8). В последнем случае заряженные звенья сетки фиксированы. Сшивющим агентом во всех случаях служил N,N'-метилен-бис-акриламид (БАА).

Гели получали радикальной сополимеризацией мономеров и сивающим агентом в водных растворах в присутствии заданных количеств бикарбоната натрия по стандартной методике [7]. Температура полимеризации T_p и значения объемной доли полимера в геле после синтеза Φ_0 приведены в таблице. Для синтеза использовали силиконированные стеклянные ампулы диаметром 3 мм. Полученные образцы разрезали на цилиндры длиной 5 мм и отмывали в бидистиллированной воде в течение 3 недель. Затем образцы помещали в сосуды, содержащие ПАВ (цетилпирдинийбромид (ЦПБ) производства фирмы «Chemopol») и воду, и выдерживали в термостате при 25° в течение 20 сут. Объем воды в сосуде составлял 10 объемов геля. Увеличение продолжительности эксперимента до 40 сут не влияло на значения получаемых величин.

Состав и условия синтеза сеток *

Сетка, №	[Акриламид]	[МАА]	[МАК]	[МАК-]	Φ_0	T_p°
	мол. %	мол. %	мол. %	мол. %		
1	—	—	89,5	10,0	0,077	20
2	—	—	69,5	30,0	0,077	20
3	—	—	49,5	50,0	0,077	20
4	95,5	—	—	4,0	0,077	20
5	92,5	—	—	7,0	0,077	20
6	89,5	—	—	10,0	0,077	20
7	69,5	—	—	30,0	0,077	20
8	—	89,5	—	10,0	0,154	4
9	99,5	—	—	—	0,077	20

* Содержание БАА во всех сетках составляло 0,5 мол. %.

Относительный объем набухших сеток характеризовали величиной отношения V/V_0 , где V – равновесный объем сетки, а V_0 – объем сетки после синтеза. Эффективность связывания ЦПБ гелем характеризовали константой его распределения в системе гель – вода: $K=c_g/c_p$, где c_g и c_p – концентрация катионов ЦПБ в геле и растворе. Величину K рассчитывали по формуле

$$K = (M - DV_p \epsilon^{-1}) \epsilon / VD, \quad (1)$$

где M – общее количество молей ЦПБ в растворе; ϵ – коэффициент экстинкции (ЦПБ имеет характерную полосу поглощения в УФ-области: $\lambda_{\text{макс}}=259$ нм, при этом $\epsilon=4100$); V_p – объем раствора; D – оптическая плотность раствора при 259 нм. Наличие агрегатов ПАВ в геле оценивали визуально, а в растворе – спектрофотометрически по солюбилизации красителей (Судан-1, Судан-3), нерастворимых в воде. Механическую деформацию образца осуществляли путем его сдавливания (в 3–5 раз) между плоскостями сложенной пластинки из тонкой нержавеющей стали.

На рис. 1 приведены зависимости относительного объема геля V/V_0 , концентрация катионов ЦПБ в геле c_g и степени заполнения анионной сетки катионами ЦПБ γ (γ – отношение числа катионов ЦПБ в сетке к общему числу звеньев сетки) от концентрации ЦПБ во внешнем растворе c_p для сетки 8 (таблица, зависимости для других заряженных сеток аналогичны). Видно, что концентрация ЦПБ в геле в 10^2 – 10^4 раз выше, чем во внешнем растворе; для всех изученных значений c_p она оказывается существенно выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Отсюда естественно предположить, что в широком интервале значений c_p мицеллы типа изображенных на рис. 2, а в растворе не появляются, тогда как внутри геля катионы ЦПБ агрегируют¹.

С справедливости этого предположения легко убедиться; помещая на поверхность геля частицы нерастворимого в воде красителя (Судан-1, Судан-3). При контакте с гелем краситель солюбилизируется, окрашивая образец, причем окрашивание происходит равномерно по всему объему геля. В то же время солюбилизация красителя раствором не имеет места, т. е. в растворе агрегаты ПАВ (мицеллы) не образуются.

Отметим, что по мере связывания ионов ПАВ гелем изменяется структура комплекса сетка – ПАВ. Это проявляется, в частности в том, что в области больших γ гели теряют прозрачность.

Из рис. 1 можно также видеть, что взаимодействие с ПАВ приводит к резкому уменьшению объема гелей. Это уменьшение естественно отождествить с явлением коллапса полимерной сетки [1–3, 8], которое в данном случае обусловлено тем, что перенос катионов ЦПБ в гель и образование там агрегатов сопровождается выделением эквимольного количества ионов Na^+ (противоионов по отношению к зарядам на цепях сетки) во внешний раствор. Тем самым осмотическое давление «газа» противоионов внутри сетки уменьшается (ионы ПАВ в агрегатах иммобилизованы), и сетка коллапсирует за счет объемных взаимодействий цетильных групп.

Явление коллапса сеток при взаимодействии с противоположно заря-

¹ Вопрос о структуре этих агрегатов нуждается в дополнительных исследованиях.

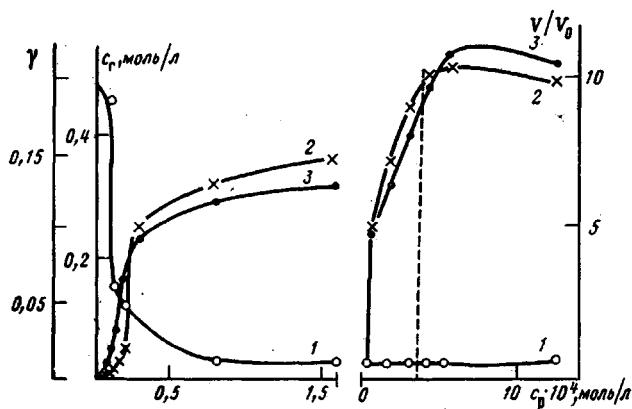


Рис. 1. Зависимости V/V_0 (1), c_r (2) и γ (3) от c_p для сетки 8 (таблица). Штриховой линией показана ККМ в воде

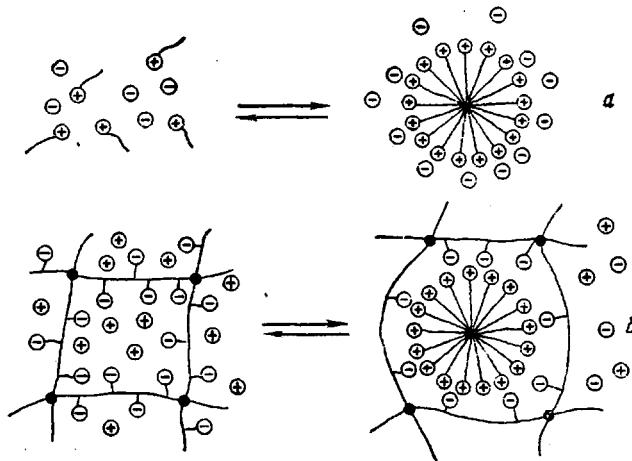


Рис. 2. Схематическое изображение образования мицелл в растворе ПАВ (а) и в геле (б)

женными ПАВ имеет общий характер (рис. 3): при относительно малых значениях γ объем уменьшается очень сильно, и лишь в области высоких значений γ он начинает слабо возрастать из-за интенсивного поглощения объемных ионов ЦПБ сетками.

На рис. 4 представлены зависимости константы распределения гель — вода K от γ для различных типов гелей. Видно, что эти зависимости проходят через максимум, отвечающий наиболее эффективной сорбции молекул ПАВ из раствора. Эффективность сорбции в целом возрастает при увеличении плотности заряженных групп на цепях сетки (рис. 4). Как видно из рис. 3, при этом увеличивается и относительное изменение объема сетки. В то же время эксперименты, поставленные на незаряженных сетках на основе акриламида (таблица, сетка 9), показали, что они практически не сорбируют ПАВ и не изменяют свой объем в его присутствии.

Данные, представленные на рис. 5, подтверждают увеличение эффективности сорбции при росте заряженности цепей сетки. Кроме того, на основе этих данных можно сделать вывод о том, что при одинаковой концентрации ПАВ в растворе сетки, заряды в которых могут мигрировать, поглощают ПАВ более эффективно, чем сетки с фиксированными зарядами. Однако несмотря на различие в структуре и в степени заряженности гелей (включая гели, содержащие всего 4% заряженных групп), для всех них величина K остается много больше единицы, причем это утверждение остается справедливым и для значений c_p выше ККМ (см. рис. 4, где значения ККМ во внешнем растворе отмечены стрелками).

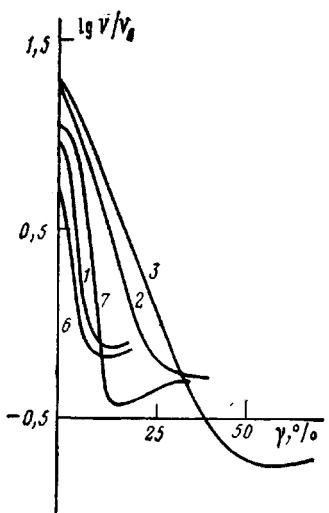


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости V/V_0 от γ для сеток 1–3, 6 и 7 (таблица)

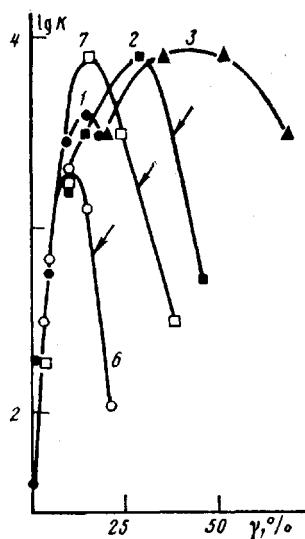


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости $K(\gamma)$ для сеток 1–3, 6 и 7 (таблица). Стрелками обозначены точки, соответствующие ККМ в окружающем растворе

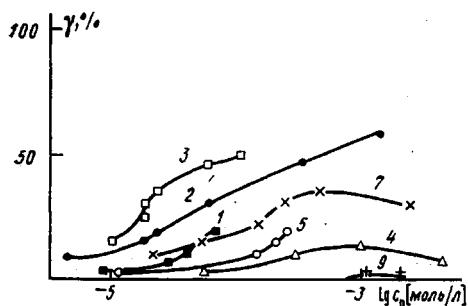


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости $\gamma(c_p)$ для сеток 1–5, 7 и 9 (таблица)

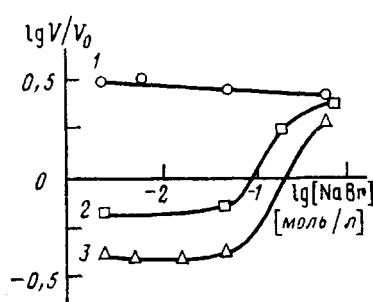


Рис. 6

Рис. 6. Влияние ионной силы раствора на относительный объем V/V_0 сетки 7 (таблица). Степень заполнения $\gamma=0,19$ (1), 0,29 (2) и 0,55 (3)

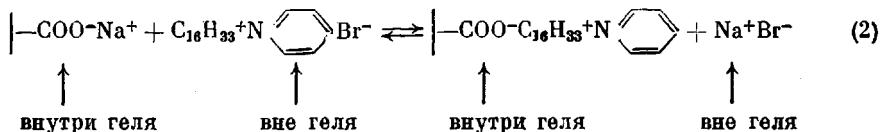
Механическая деформация геля (его сжатие в 3–5 раз) оказывает незначительное влияние на эффективность сорбции ПАВ гелем. Объем геля при этом изменяется не более чем на 15%, величины K и γ примерно на такую же величину.

Рассматриваемое явление интенсивного поглощения ПАВ противоположно заряженными полиэлектролитными гелями с образованием агрегатов ПАВ в сетке и резким сокращением ее объема может происходить лишь при достаточно низкой ионной силе раствора. Увеличение ионной силы (что достигалось добавлением низкомолекулярной соли NaBr) приводит к разрушению комплекса сетка – ПАВ (рис. 6), в то же время ККМ в растворе при увеличении ионной силы значительно понижается.

Когда полиэлектролитный гель помещается в большой объем растворителя, низкомолекулярные ионы по энтропийным причинам (чтобы реализовать максимальную свободу трансляционного движения) стремятся выйти из геля в растворитель. Однако если растворитель не содержит ионов, то такой процесс оказывается невозможным, поскольку гель должен оставаться макроскопически электронейтральным.

Принципиально иная ситуация возникает, если, как в настоящей работе, растворитель содержит ионы (диссоциированный ЦПБ). В этом случае

оказывается возможной реакция ионного обмена между ЦПБ и сеткой, несущей карбоксилат-анионы²



Если концентрация ЦПБ в растворителе существенно ниже концентрации зарядов в геле (такое соотношение выполнялось при не слишком больших c_p), то равновесие в реакции (2) будет практически полностью смещено вправо: по энтропийным причинам ионам Na^+ выгодно равномерно рассредоточиться по всему объему системы, в результате чего их концентрация внутри геля существенно уменьшается, а концентрация ПАВ в геле, напротив, увеличивается (рис. 1).

Дополнительная причина эффективной абсорбции ПАВ гелем состоит в том, что внутри геля образуются агрегаты ПАВ. Интенсивное агрегирование дифильных ионов в геле обусловлено не только тем, что концентрация ПАВ в геле увеличивается и может превысить ККМ. Оказывается, что и само значение ККМ в геле должно быть существенно ниже, чем в растворителе. Действительно, мицеллообразование в растворителе (рис. 2, а) приводит к иммобилизации большого количества противоионов, т. е. к потере ими трансляционной энтропии, и потому является менее выгодным, чем агрегирование в геле (рис. 2, б), когда заряд мицеллы изначально нейтрализуется иммобилизованными зарядами цепей сетки. Предварительные оценки показывают, что значения ККМ в сетке, содержащей 10–50% заряженных звеньев, по крайней мере на порядок ниже, чем значения ККМ для ЦПБ в воде.

В свете изложенного вполне понятными становятся представленные на рис. 6 результаты по разрушению комплекса сетка – ПАВ при увеличении ионной силы раствора. При добавлении низкомолекулярной соли NaBr выигрыш в трансляционной энтропии за счет высвобождения противоионов Na^+ при попадании катионов ЦПБ в сетку уменьшается; уменьшается и проигрыш в энтропии противоионов Br^- при образовании мицелл в растворе. Следствием этого является более равномерное распределение ионов ЦПБ между сеткой и раствором, разрушение комплекса ЦПБ – гель.

Что касается существенного уменьшения объема геля по мере сорбции ЦПБ, то, как уже отмечалось, оно связано с двумя обстоятельствами: уменьшением осмотического давления противоионов в геле, переходящих во внешний раствор, и одновременным накапливанием в геле катионов ЦПБ, агрегированных в результате гидрофобных взаимодействий. В работах [8, 9] показано, что при этом может произойти коллапс сетки, который в зависимости от условий может осуществляться как дискретный (скаккообразный) или непрерывный (хотя и происходящий в узком интервале) конформационный переход. Из рис. 3 видно, что во всех рассматриваемых в данной работе случаях коллапс сеток по мере сорбции ЦПБ носит непрерывный характер.

Поскольку при больших значениях γ гели становятся микрогетерогенными, можно предполагать, что образующиеся агрегаты не являются обычными мицеллами и, возможно, они имеют ламеллярную природу. Дальнейшие структурные исследования в этой области представляют самостоятельный интерес.

Отметим также, что взаимодействие полиэлектролитных сеток с противоположно заряженными ПАВ позволяет осуществлять коллапс сетки в хорошем растворителе, что может приобрести практическое значение.

² Для сеток, в которых имеются протонированные карбоксильные группы, возможно протекание побочной реакции типа (2) с заменой $\text{Na}^+\rightarrow\text{H}^+$. Такая реакция действительно протекает при больших содержаниях ПАВ в системе, однако в условиях, описываемых здесь экспериментов, в ней участвует не более 1–2% звеньев сетки (в чем легко убедиться по изменению pH среды). Поэтому в дальнейших рассуждениях протекание этой реакции учитываться не будет.

Наличие максимума на кривых на рис. 4 объясняется уже упоминавшимися причинами. При малых c_p (и малых γ) идет интенсивная сорбция ЦПБ и агрегация катиона ПАВ внутри геля, приводящая к уменьшению его размеров, в результате $K=c_p/c_r$ растет. Однако по мере увеличения γ рост K замедляется и затем сменяется спадом. Это объясняется тем, что в области степеней заполнения сетки, отвечающих нейтрализации анионов сетки катионами ПАВ, энтропийный выигрыш от высвобождения противоионов Na^+ становится незначительным и большая доля катионов ЦПБ остается в растворителе.

Результаты, представленные на рис. 5, показывают, что при исследовании комплексообразования сетки с противоионами ПАВ необходимо учитывать еще один фактор, а именно наличие упругих напряжений, которые возникают в сетке при образовании агрегатов. Действительно, такие напряжения должны быть более выражены в том случае, когда заряды на сетке фиксированы и не могут мигрировать. В результате для таких систем сорбция катионов ЦПБ должна происходить относительно менее эффективно, что и наблюдается на опыте.

Итак, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты допускают простое качественное объяснение. Для построения количественной теории необходимо учесть, что свободная энергия полимерного геля складывается из свободной энергии упругого набухания геля, свободной энергии объемных взаимодействий звеньев его составляющих, выигрыша в свободной энергии при агрегации (уменьшению этого выигрыша способствуют возникающие при агрегации упругие напряжения). Необходимо также учитывать трансляционную энтропию всех противоионов и молекул ПАВ, не объединенных в агрегаты. Как показано выше, именно последний вклад играет определяющую роль в рассматриваемых эффектах. Что касается свободной энергии собственно кулоновских взаимодействий ионов, то легко показать, что, как и в работах [8, 9], этот вклад пренебрежимо мал по сравнению с другими.

В заключение следует отметить, что изученный в настоящей работе круг явлений интересен как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Заряженные гели могут быть использованы для очистки воды от ПАВ; комплексы гелей с мицеллами ПАВ перспективны как селективные адсорбенты органических соединений; поэтому дальнейшее исследование описанных выше эффектов представляется весьма перспективным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka T., Fillmore D., Sun S.-T., Nishio I., Swislow G., Shah A. // Phys. Rev. Letters. 1980. V. 45. № 20. P. 1636.
2. Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р., Василевская В. В. // Докл. АН ССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 392.
3. Стародубцев С. Г., Павлова Н. Р., Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 485.
4. Ибрагимова З. Х., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1640.
5. Ибрагимова З. Х. Дис.... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988. 137 с.
6. Ющенко А. С., Курдюмов Г. М., Соловьева Т. А., Касаикин В. А., Ибрагимова З. Х., Зезин А. Б., Кабанов В. А. А. с. 1346586 СССР // Б. И. 1987. № 39. 6 с.
7. Pavlyuk M. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 7. P. 782.
8. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Математические методы для исследования полимеров. Пущино, 1982. С. 45.
9. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
02.02.89