

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабин С. П., Зотов Ю. М. // Тез. докл. Всесоюзн. науч. конф. «Физика диэлектриков и новые области ее применения». Караганда, 1978. С. 38.
2. Kitar A., Nath R. // J. Appl. Phys. Sci. 1983. V. 28. № 8. P. 2483.
3. Кабин С. П., Ватаженко С. М. // Тез. докл. конф. «Процессы электропереноса и накопления заряда в диэлектриках». Сер. 6. М., 1988. С. 8.
4. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М., 1973.
5. Грищенко Т. М., Веселовский Р. А., Липатов Ю. С., Нестеров Л. Е. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 273.
6. Hendeleh A. M., Johnson D. J. // Polymer. 1970. V. 11. № 12. P. 666.
7. Geil P. H. // J. Macromol. Sci. 1976. V. 12. № 2. P. 173.
8. Nath R., Kumar A. IEEE Trans. on Electrical Insul. 1986. El-21. № 3. P. 333.
9. Suzuki Y., Hirotaka M., Guo-xiong C., Jeruyoshi M., Masayuki J. // J. Appl. Phys. Japan. 1984. V. 23. № 1. P. 91

Ленинградский политехнический  
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
10.05.89

УДК 541(49+64+182)

© 1990 г. О. В. Листова, В. А. Изумрудов, В. А. Касаикин,  
Н. М. Кабанов, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

Методами тушения люминесценции и аналитической скоростной седиментации изучено взаимодействие низкомолекулярных алкилсульфатов и алкилсульфонатов с водорастворимым нестехиометричным полиэлектролитным комплексом. Показано, что мицеллообразующие поверхности-активные вещества могут конкурировать с полиметакрилат-анионами за связывание с поли-*N*-этил-4-винилпиридиниевыми катионами и вытеснять полианионы из частиц комплекса в раствор. В результате такой реакции образуются растворимые быстро седиментирующие частицы полимер-коллоидного комплекса, содержащие все три компонента.

Известно, что водорастворимые нестехиометричные полиэлектролитные комплексы (**НПЭК**) способны участвовать в интерполиэлектролитных реакциях, сопровождающихся переносом полианионов. В работе [1] показано, в частности, что сульфат- и сульфонатсодержащие полианионы замещают поликарбоксилат-анионы в их интерполиэлектролитных комплексах с поликатионами.

Недавно мы обнаружили, что мицеллообразующие низкомолекулярные алкилсульфаты и алкилсульфонаты также могут вытеснять полиметакрилат-анионы из поликомплексов, образованных полиметакрилатом натрия (**ПМА-На**) и поли-*N*-этил-4-винилпиридиний бромидом (**ПЭВПБ**) [2]. В данной работе приведены результаты изучения взаимодействия поверхности-активных алкилсульфонатов и алкилсульфатов с НПЭК (**ПМА-На — ПЭВПБ**) в водных растворах.

В качестве объектов исследования использовали алкилсульфонаты натрия ( $\text{Alk}-\text{SO}_3\text{Na}$ ) фирмы «Serva» (ФРГ), содержащие 3, 4, 6, 8, 10 и 12 атомов углерода в алкильном фрагменте, а также додецилсульфат натрия (**ДДС**). Первые два гомолога не способны образовывать мицеллы в водных растворах. Остальные относятся к классу мицеллообразующих ПАВ. Синтез, фракционирование и определение сред-

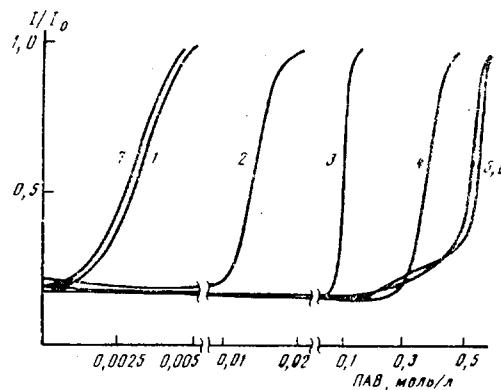


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности люминесценции  $I/I_0$  смесей растворов НПЭК\* и алкилсульфонатов от концентрации Alk= $\text{SO}_3\text{Na}$ . Alk= $\text{C}_{12}(1)$ ,  $\text{C}_{10}(2)$ ,  $\text{C}_8(3)$ ,  $\text{C}_6(4)$ ,  $\text{C}_4(5)$ ,  $\text{C}_3(6)$ . 7 — смесь НПЭК\* и ДДС. Здесь и на рис. 2: pH=10, [NaCl]=0,03 моль/л, 25°

Рис. 2. Седиментограммы водно-солевых растворов ПМА-Na (I), НПЭК (II) и смесей растворов НПЭК и ДДС, содержащих ДДС в количестве 0,001 (III), 0,0025 (IV), 0,005 (V) и 0,01 моль/л (VI). Скорость вращения ротора 56 000 (A) и 30 000 об/мин (B)

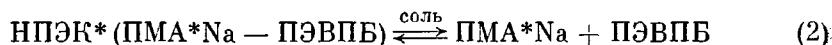
невесовой степени полимеризации ПМА-Na и ПЭВПБ проводили как описано в работе [3]. Люминесцентно меченный ПМА\* Na получали реакцией пиренилдиазометана с фракцией ПМА-Na [4]. В работе использовали ПМА-Na с  $P_w=4100$  (лиофилизирующий полиэлектролит), содержащий в среднем 11 пиренилметилметакрилатных звеньев в макромолекуле, и фракцию ПЭВПБ с  $P_w=200$  (блокирующий полиэлектролит). НПЭК (ПМА-Na — ПЭВПБ) и НПЭК\* (ПМА\* Na — ПЭВПБ) получали смешением растворов полиэлектролитов по методике [3]. Порции раствора ПАВ через равные промежутки времени (5 мин) добавляли в раствор НПЭК\* и измеряли интенсивность люминесценции реакционной смеси на спектрофлуориметре «JY-3CS» (Франция) при длинах волн возбуждения и регистрации соответственно равных 342 нм и 395 нм.

Образование продуктов взаимодействия ПАВ и НПЭК регистрировали методом скоростной седиментации на аналитической ультрацентрифуге «Spinco-E» фирмы «Beckman» (США).

В всех экспериментах концентрация ПЭВПБ была постоянной и равной 0,004 осново-моль/л, состав НПЭК и НПЭК\*, выраженный как отношение концентраций звеньев полимеров, составлял  $\varphi=[\text{ПЭВПБ}]/[\text{ПМА-Na}]=[\text{ПЭВПБ}]/[\text{ПМА*Na}]=0,33$ . Опыты проводили в 0,03 М NaCl при pH=10 и температуре 25°.

Использование в качестве лиофилизирующего полиэлектролита люминесцентного меченого полианиона ПМА-Na, а в качестве блокирующего полиэлектролита — поликатиона ПЭВПБ, звенья которого являются эффективными тушителями люминесценции, позволяет следить за реакцией.

$\text{НПЭК*}(\text{ПМА*Na} - \text{ПЭВПБ}) + \text{ПАВ} \rightleftharpoons \text{ПМА*Na} + (\text{ПАВ} - \text{ПЭВПБ}) \quad (1)$   
по изменению интенсивности люминесценции реакционной системы [5]. Однако нарастание интенсивности люминесценции может происходить также и при диссоциации НПЭК\*



На рис. 1 приведены равновесные значения относительной интенсивности люминесценции  $I/I_0$  (где  $I_0$  — интенсивность люминесценции раствора свободного ПМА-Na), полученные при титровании растворов НПЭК\* растворами различных Alk- $\text{SO}_3\text{Na}$ . Видно, что во всех случаях после достижения некоторой концентрации каждого ПАВ начинается резкое возрастание  $I/I_0$ . Это может происходить как в результате реакции (1) при смещении равновесия слева направо, так и в результате

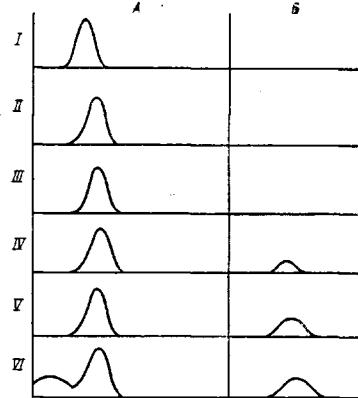


Рис. 2

реакции (2). В обоих случаях люминесцентные группы, входящие в состав ПМА<sup>\*</sup>Na, освобождаются от контакта со звеньями ПЭВПБ, которые тускали их люминесценцию в исходном поликомплексе.

Результаты седиментационного анализа изучаемых растворов позволяют дискриминировать оба варианта. В смешанных растворах НПЭК и низших алкилсульфонатов ( $C_3$ ,  $C_4$ ), при концентрациях солей, меньших 0,6 моль/л, на седиментограммах обнаруживается единственный пик. При дальнейшем увеличении концентрации алкилсульфонатов, когда судя по данным флуориметрии, ПМА<sup>\*</sup>Na полностью освобождается от контакта с ПЭВПБ (рис. 1, кривые 5, 6), на седиментограммах отчетливо выявляются два относительно медленно седиментирующих пика. Их коэффициенты седиментации практически совпадают с коэффициентами седиментации отдельных полионов, включенных в НПЭК. Следовательно, в этом случае мы имеем дело с диссоциацией НПЭК\*, обусловленной простым уменьшением ионной силы раствора.

Другая картина наблюдается в смесях растворов НПЭК и высших алкилсульфонатов. На рис. 2 в качестве примера приведены результаты седиментационного исследования системы НПЭК – додецилсульфат натрия. В растворах малой концентрации ДДС также наблюдается только один пик (рис. 2, III). Его коэффициент седиментации  $S_c$  лишь незначительно превышает  $S_c$  исходного НПЭК (рис. 2, II), близкий к  $S_c$  свободного ПМА-Na (рис. 2, I). При концентрации ДДС  $> 0,005$  моль/л, т. е. в условиях, при которых в этой смеси начинается резкое нарастание флуоресценции (рис. 1, кривая 7), на седиментограммах (рис. 2, IV, V) появляется быстро седиментирующий пик. Эти вновь образовавшиеся частицы, которые разумно отнести к продукту реакции (1) – полимер-коллоидному комплексу ПЭВПБ – ДДС, регистрируются при пониженной скорости вращения ротора (30 000 об/мин).

Помимо этих частиц в растворах обнаруживаются также и медленно седиментирующие частицы. По мере увеличения концентрации ПАВ площадь быстро седиментирующего пика растет, а медленно седиментирующего пика – падает. Это означает, что при добавлении ДДС в реакционную систему все возрастающие количества поликатиона переходят из частиц исходного НПЭК в быстро седиментирующие частицы полимер-коллоидного комплекса. Судя по данным флуориметрии, реакция (1) протекает практически до конца, однако образующийся полимер-коллоидный комплекс, в отличие от продукта взаимодействия мицеллярных ПАВ и противоположно заряженных полионов [6], не выделяется в осадок, а находится в реакционной смеси в виде высокодисперсных коллоидных частиц. Можно думать, что в условиях реакции замещения (1) полимер-коллоидный комплекс стабилизирован полианионами ПМА-Na. Подобная стабилизация полианионами ПМА-Na продукта реакции интерполиэлектролитного замещения в растворах того же НПЭК и поливинилсульфата калия наблюдалась ранее в работе [7].

Дальнейшее увеличение концентрации ДДС в реакционных смесях приводит к появлению и накоплению в растворе мицелл ДДС, которые сосуществуют с продуктами реакции (1). На седиментограммах таких растворов появляется еще один медленно седиментирующий пик (рис. 2, VI) с коэффициентом седиментации, практически совпадающим с  $S_c$  водно-солевого раствора ДДС при концентрации выше ККМ.

Из зависимостей 1–4 рис. 1 следует, что мицеллообразующие алкилсульфонаты натрия по способности замещать ПМА-анионы в НПЭК располагаются в ряд  $C_{12} > C_{10} > C_8 > C_6$ , совпадающий с рядом возрастания их ККМ [8]. Аналогичные ряды характерны и для образования комплексов ПАВ с противоположно заряженными линейными полиэлектролитами [9].

Замещение звеньев ПМА<sup>\*</sup>Na в НПЭК\* ионами алкилсульфонатов имеет кооперативный характер и, как видно, происходит лишь при до-

стижении некоторых критических концентраций ПАВ в растворе. Эти концентрации тем ниже, чем длиннее углеводородный фрагмент ПАВ. Последнее указывает на существенный вклад гидрофобного взаимодействия в стабилизацию образующихся полимер-коллоидных комплексов. Однако критические концентрации замещения значительно выше (на 1–2 порядка), чем концентрации, при которых соответствующие ПАВ связываются в полимер-коллоидные комплексы со свободным ПЭВПБ [6]. Надо полагать, что избыточные звенья лиофилизирующего ПМА-аниона, придающие частице НПЭК отрицательный заряд, экранируют включенные в ее состав ПЭВПБ-катионы, затрудняя взаимодействие с одноименно заряженными ионами алкилсульфонатов.

В растворах НПЭК<sup>\*</sup> и алкилсульфонатов натрия с небольшим числом атомов С в углеводородном фрагменте, которые не образуют мицелл в водных растворах, реакция конкурентного замещения ионами ПАВ не протекает. В смесях пропил- и бутилсульфонатов и НПЭК<sup>\*</sup> возрастание интенсивности люминесценции происходит при одинаковой относительной высокой концентрации этих алкилсульфонатов натрия (рис. 1, кривые 5, 6). В последнем случае мы имеем дело с диссоциацией НПЭК<sup>\*</sup> на отдельные полиэлектролиты, обусловленной обычным электростатическим экранированием взаимодействия противоположно заряженных ПМА- и ПЭВП-полионов. При той же концентрации низкомолекулярной соли (NaCl) происходит диссоциация НПЭК(ПМА-Na – ПЭВПБ) на отдельные полионы [3].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изумрудов В. А., Бронич Т. К., Новикова М. Е., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 339.
2. Листова О. В., Изумрудов В. А., Касаикин В. А., Кабанов Н. М., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 244.
3. Изумрудов В. А., Савицкий А. П., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1724.
4. Краковяк М. Г., Ануфриева Е. В., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2499.
5. Izumrudov V. A., Savitski A. P., Bakeev K. N., Zezin A. B., Kabanov V. A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. B. 5. S. 709.
6. Satake I., Hayakawa K., Komaki M., Maeda T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. № 10. P 2995.
7. Изумрудов В. А., Бронич Т. К., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1224.
8. Поверхностно-активные вещества. Справочник под ред. Абрамзона А. А. Л., 1979.
9. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Семисотнов Г. В., Соколовский М. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1329.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
07.09.89