

УДК 541.64:547.29

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ И СОЛЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ОТ С₁₁ до С₁₇ С ГЕЛЕМ ПОЛИДИАЛЛИДИМЕТИЛАММОНИЙБРОМИДА

© 1993 г. Ле Минь Тхань, Е. Е. Махаева, С. Г. Стародубцев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 18.06.92 г.

Изучено влияние природы анионного ПАВ, а также длины углеводородного заместителя n ($n = 11 - 17$) ПАВ на основе солей карбоновых кислот на взаимодействие с гелем полидиаллидиметиламмонийбромида в водной среде. Показано, что в области комнатных температур увеличение n резко замедляет процесс коллапса геля, индуцированного взаимодействием с ПАВ. При повышении температуры это различие уменьшается, что обусловлено увеличением растворимости ПАВ с высокими n . При равновесии максимальное сжатие сетки наблюдается для соли миристиновой кислоты ($n = 13$). Как увеличение, так и уменьшение n приводят к возрастанию равновесного объема геля.

Заряженные полимерные сетки образуют полиэлектролитные комплексы (ПЭК) с противоположно заряженными мицеллообразующими ПАВ. Взаимодействие ионов ПАВ с сеткой сопровождается их агрегацией. В результате взаимодействия происходит коллапс гелей [1 - 4]. Исследование кинетики образования и свойств указанных ПЭК представляет значительный интерес в связи с их способностью абсорбировать различные органические соединения, растворенные или диспергированные в воде. Исследования в области взаимодействия заряженных ПАВ с гидрогелями начаты недавно и их результаты описаны главным образом в материалах различных конференций [1, 2, 5 - 13]. Теоретическое описание взаимодействия ПАВ с полиэлектролитными сетками дано в работе [14]. Исследование структуры агрегатов ионов ПАВ в заряженных сетках было проведено в работе [15].

Особенностью ионов ПАВ является наличие у них достаточно гидрофобного фрагмента, который обуславливает ассоциацию ионов в водных средах. Цель настоящей работы – изучение влияния длины гидрофобного заместителя (ПАВ) и природы иона на кинетику взаимодействия и равновесные свойства комплексов, образованных ПАВ с противоположно заряженными полиэлектролитными сетками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили калиевые соли карбоновых кислот общей формулы С _{n} Н_{2 n +1}СООК, где $n = 11, 13, 15$ и 17 , т.е. соли лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот. Наряду с указанными солями ис-

следовали взаимодействие додецилсульфата натрия (ДДСН) с гелями.

Гели получали радикальной полимеризацией диаллидиметиламмонийбромида (I) в 60%-ном водном растворе в присутствии сшивателя – N,N'-метилен-бисакриламида (1 молекула на 200 мономерных звеньев). В качестве инициатора использовали редокс-систему персульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин в эквимолярном соотношении (4.4×10^{-3} моль/л). Полимеризацию осуществляли в цилиндрических трубках диаметром 4 мм при комнатной температуре в течение 24 ч. После завершения полимеризации гель промывали в дистиллированной воде в течение одного месяца. Благосодержание набухшего до равновесия геля составляло 99.8%.

Полученные цилиндрические образцы разрезали на диски одинаковой толщины, помещали в закрытые сосуды, содержащие рассчитанные количества ПАВ и воды, и выдерживали в термостате при заданной температуре до достижения постоянной массы. Масса исходных набухших образцов равна 0.25 ± 0.02 г. Объем воды в сосудах составлял 4×10^5 мл в расчете на 1 моль заряженных звеньев сетки. Калиевые соли карбоновых кислот получали нейтрализацией реактивов кислот квалификации ч.д.а. при 70°C в 30%-ном избытке KOH. Концентрация водных растворов кислот после нейтрализации была 5×10^{-2} , 3.3×10^{-2} , 1.2×10^{-2} и 1.06×10^{-2} моль/л для кислот с $n = 11, 13, 15$ и 17 соответственно. В работе использовали додецилсульфат натрия фирмы "Merck". Степень набухания образцов характеризовали величиной отношения m/m_0 , где m – текущее значение массы образца, m_0 – исходное значение после набухания в воде.

Эффективность абсорбции фенолов комплексами сетки с ПАВ характеризовали величиной доли поглощенного фенола (%), а также коэффициентом распределения $K = C_g / C_s$, где C_g и C_s – концентрации фенолов в фазе геля и раствора соответственно. Значения K рассчитывали по формуле: $K = (M - DV_s \varepsilon^{-1}) \varepsilon / V_s D$, где M – количество молей фенола в системе, ε – коэффициент экстинкции в максимуме поглощения, V_s – объем раствора, D – оптическая плотность раствора при равновесии. Оптическую плотность определяли на спектрофотометре "Hitachi 150-20 T".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ранее проведенных исследованиях было показано, что насыщение анионной сетки катионами ПАВ сопровождается переходом гелей в сколлапсированное состояние [1 - 4]. Аналогичное явление наблюдается при помещении катионной сетки на основе соединения I в раствор, содержащий лаурат калия или ДДСН. На рис. 1 приведены зависимости равновесной относительной массы образцов m/m_0 от соотношения между ионами ПАВ и сетки θ (моль/осново-моль). В области значений $\theta < 50$ наблюдаются лишь незначительные изменения объема гелей. Дальнейшее введение ПАВ в систему сопровождается резким (в десятки раз) уменьшением объема образцов. После перехода в сколлапсированное состояние объем геля практически перестает зависеть от добавления новых порций ПАВ.

Явление коллапса гелей, индуцированное их взаимодействием с ионогенными ПАВ, подробно рассмотрено в работах [3, 14]. Ионы ПАВ концентрируются в полизлектролитной сетке вследствие ионного обмена. В результате гидрофобных взаимодействий они агрегируют, причем их агрегация в геле облегчается благодаря тому, что заряды агрегатов (будем называть их в дальнейшем мицеллами) нейтрализуются изначально иммобилизованными зарядами сетки, в то время как в растворе образование мицелл сопровождается связыванием большого количества противоионов (из-за большой плотности заряда на поверхности мицелл). Ионы ПАВ в мицеллах иммобилизованы, поэтому при замене исходных подвижных противоионов сетки на мицеллы падает осмотическое давление внутри геля и уменьшается его степень набухания. Дополнительный фактор, уменьшающий степень набухания сетки, – электростатическое связывание зарядов геля с поверхностью мицелл, эквивалентное сильному сшиванию сетки.

При увеличении длины углеводородного заместителя иона ПАВ n характер взаимодействия сетки с ПАВ существенно изменяется. При помещении образцов катионного геля в раствор пальмитината калия при 20°C объем геля уменьшается слабо, а для стеарата калия через месяц наблю-

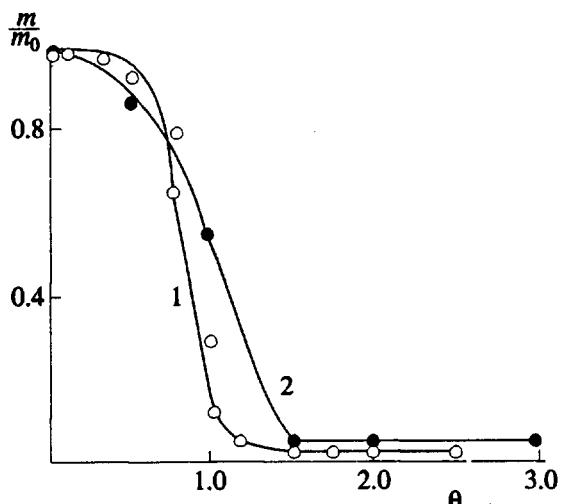


Рис. 1. Зависимости равновесной относительной массы образцов m/m_0 от исходного соотношения между ионами ПАВ и сетки. $T = 20^\circ\text{C}$. 1 – $C_{11}H_{23}\text{COOK}$, 2 – ДДСН.

дений объем геля уменьшается лишь на 3% (рис. 2а, кривые 3 и 4).

Можно предполагать, что фактором, препятствующим взаимодействию геля с ПАВ ($n = 15$ и 17), является образование на поверхности геля слоя очень прочного комплекса, препятствующего диффузии новых порций ПАВ в сетку. В пользу указанного предположения свидетельствует тот факт, что в растворах ПАВ с $n = 15$ и 17 по истечении 2 - 3 недель образцы заметно мутнеют с поверхности.

Для проверки указанного предположения образец, находившийся в течение месяца в растворе стеарата калия, поместили в раствор миристината. Как следует из данных, приведенных на рис. 2а (кривая 5), после этого наблюдается быстрый коллапс геля. Таким образом, образование ПЭК на поверхности катионного геля не препятствует диффузии ионов ПАВ в сетку.

Другой причиной отсутствия коллапса гелей в растворах солей с $n = 15$ и 17 может быть значительное понижение растворимости указанных ПАВ в воде с ростом n , проявляющееся в образовании осадков соответствующих солей при понижении температуры от 70°C (температура нейтрализации кислот) до 20°C.

На рис. 2б представлены зависимости параметра, m/m_0 от времени для образцов геля в растворах стеарата калия при 60°C. Из приведенных данных следует, что повышение температуры раствора действительно очень сильно (в десятки раз) ускоряет процесс коллапса сетки в растворах солей с большим n . Если раствор с образцом геля, сколлапсированного при 60°C, охладить, то через месяц наблюдений при комнатной температуре не наблюдается какого-либо замет-

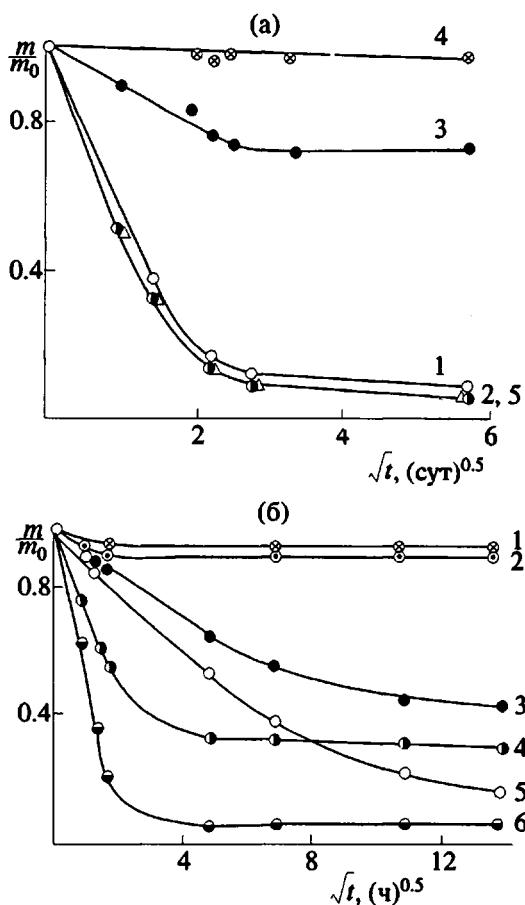


Рис. 2. Кинетика изменения относительной массы образцов геля на основе соединения I m / m_0 при взаимодействии с ПАВ. а: 20°C. 1 – $C_{11}H_{23}COOK$; 2 – $C_{13}H_{27}COOK$; 3 – $C_{15}H_{31}COOK$; 4 – $C_{17}H_{35}COOK$; 5 – $C_{13}H_{27}COOK$ (после $C_{17}H_{35}COOK$); б: 60°C. 1, 3, 5 – $C_{17}H_{35}COOK$; 2, 4, 6 – $C_{11}H_{23}COOK$; $\theta = 0.5$ (1, 2); 1.0 (3, 4) и 1.5 (5, 6).

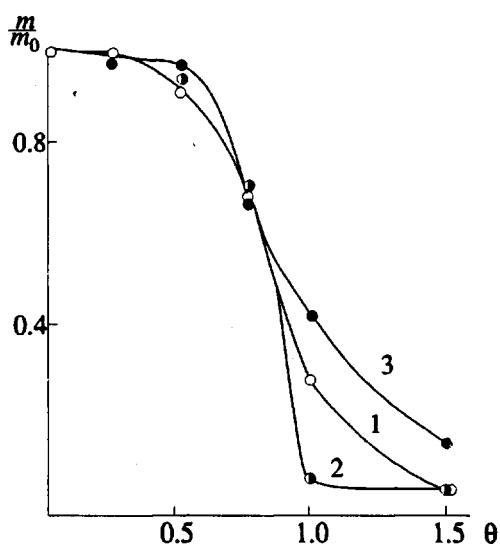


Рис. 3. Зависимости равновесных значений параметра m / m_0 при 60°C от θ при взаимодействии геля I с $C_{11}H_{23}COOK$ (1), $C_{13}H_{27}COOK$ (2) и $C_{17}H_{35}COOK$ (3).

ного набухания геля. Таким образом, отсутствие контракции геля в растворах ПАВ с высокими значениями n можно объяснить очень малой скоростью достижения равновесия, которая, по-видимому, обусловлена низкой концентрацией ионов ПАВ в растворе.

Чтобы выявить влияние длины углеводородного заместителя n на набухание ПЭК в условиях, когда все ПАВ находятся в растворенном состоянии, были проведены исследования зависимостей m / m_0 от θ при повышенных температурах (60°C).

Можно ожидать, что с ростом n из-за усиливающейся тенденции к ассоциации ионов ПАВ в геле контракция и коллапс сетки будут происходить при меньшем содержании ПАВ в системе. На рис. 3 приведены зависимости m / m_0 от θ для солей с $n = 11, 13$ и 17 при 60°C. Из полученных данных следует, что при увеличении n от 13 до 17 величина набухания сеток незначительно повышается с ростом n . Наблюдаемый эффект не имеет однозначной интерпретации и требует дальнейшего изучения. В частности, можно предполагать, что увеличение степени ассоциации ионов ПАВ в геле с ростом n затрудняет их нейтрализацию зарядами сетки из-за того, что требует "подстройки" большего числа структурных элементов сетки.

Сравнение набухания геля в солях с $n = 11$ и 13 показывает, что при 60°C набухание геля в растворах миристината несколько ниже, чем в растворах лаурата, т.е. в данном случае увеличение длины бокового заместителя n от 11 до 13 и усиление гидрофобных взаимодействий между ионами ПАВ в геле действительно может способствовать коллапсу.

На рис. 2б сравниваются зависимости параметра m / m_0 от времени для солей с $n = 11$ и 17 при 60°C. Возрастание n от 11 до 17 приводит к заметному падению скорости коллапса. В то же время сравнение аналогичных зависимостей для лаурата и миристината при 20 и 60°C (рис. 4а), показывает, что изменение n от 11 от 13 практически не влияет на скорость контракции гелей. Поскольку при 60°C стеарат находится в растворе, можно полагать, что замедление коллапса при переходе n от 11, 13 до 17 обусловлено увеличением доли агрегированного ПАВ в системе. Очевидно, что скорость диффузии агрегатов ПАВ в сетку должна быть существенно ниже, чем мономерных ионов.

Влияние концентрации ПАВ на скорость коллапса иллюстрируется данными, полученными для геля в растворах лаурата в области концентраций ниже ККМ (рис. 4б). Начальная скорость коллапса (в качестве которой можно взять величину производной параметра m / m_0 по времени) возрастает в десятки раз при увеличении начальной концентрации ПАВ в растворе.

Из данных рис. 4б следует еще одна особенность коллапса гелей, индуцированного взаимодействием с ПАВ. Скорость достижения равновесного значения объема гелей существенно уменьшается при промежуточных соотношениях зарядов сетки и ионов ПАВ в системе $\theta = 1.2$. Указанное замедление наблюдается в случае перехода образцов в сколлапсированное состояние при минимальных значениях концентраций ПАВ, при которых этот переход может наблюдаться. В то же время при меньших концентрациях ПАВ ($\theta < 0.75$), при которых конечное состояние является относительно набухшим, равновесная степень набухания достигается существенно быстрее. Быстрое достижение равновесия наблюдается также в тех случаях, когда движущая сила коллапса велика, т.е. имеется значительный избыток ПАВ в системе. Указанная закономерность была отмечена для всех исследованных температур (20, 50, 60 и 70°C), а также и для ПАВ с другими n .

Влияние температуры на скорость контракции гелей в условиях, когда ПАВ находится в растворе ($n = 11, 13$), иллюстрируется данными, приведенными на рис. 4а. Из сравнения зависимостей параметра m/m_0 от времени при 20 и при 60°C, видно, что повышение температуры существенно ускоряет скорость перехода гелей в сжатое состояние.

Важным вопросом является обратимость процессов образования комплексов между полиэлектролитными гелями и противоположно заряженными ионами ПАВ. В работе [4] на примере взаимодействия анионных сеток полиметакрилата натрия с цетилпиридинийбромидом было показано, что при недостатке ПАВ может наблюдаться диспропорционирование ПАВ как в объеме геля, так и между образцами одного геля, находящимися в одном и том же объеме.

В настоящей работе обратимость связывания ПАВ была проверена для гелей ДДСН и гелей с $n = 11$ и 13. С этой целью сколлапсированные образцы, имеющие форму пленок и находившиеся в растворе в условиях $\theta = 2$, помещали в водные растворы с образцами исходного геля так, чтобы среднее конечное значение θ лежало в пределах 0.6, т.е. соответствовало набухшему состоянию комплексов. Проведенные эксперименты показали, что по истечении длительного времени (4 - 6 месяцев) наблюдается практически полное выравнивание степени набухания образцов и, следовательно, концентрации ПАВ в гелях. При этом у сколлапсированного геля сначала начинают набухать области вблизи ребер на пересечениях поверхностей разреза и лишь затем центральные части образцов. Приведение набухшего и сколлапсированного гелей в прямой контакт вызывало ускорение переноса ПАВ в зоне контакта, что легко наблюдалось визуально по локальному набуханию сколлапсированного образца. Таким образом, в водной среде для ПАВ с

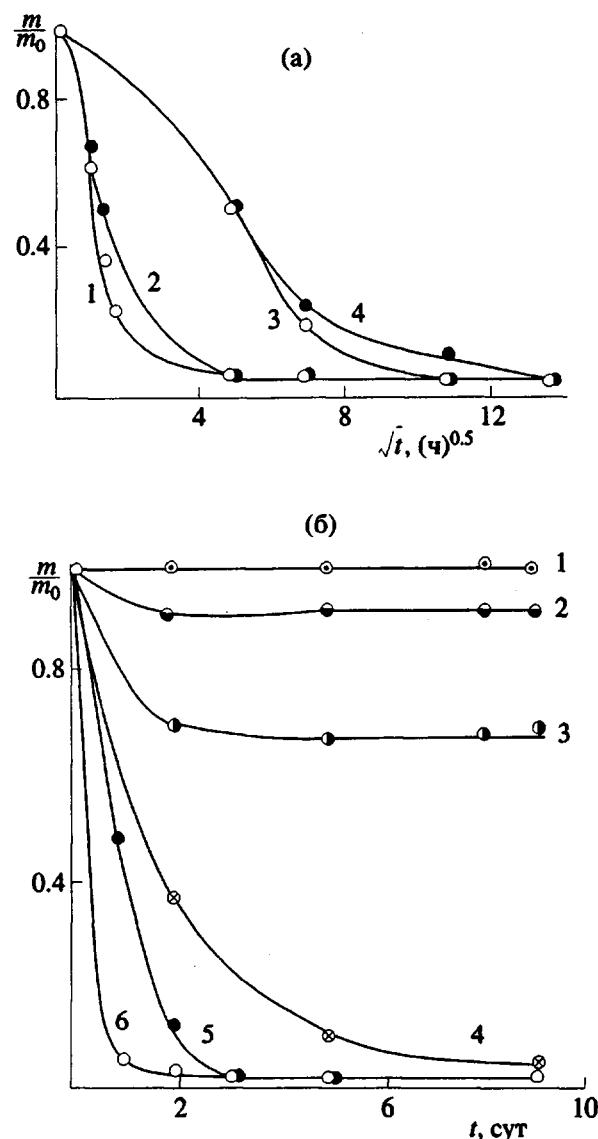


Рис. 4. Кинетика изменения относительной массы образцов геля I m/m_0 при взаимодействии с ПАВ. а: 1, 3 – $C_{11}H_{23}COOK$, 2, 4 – $C_{13}H_{27}COOK$; $T = 60$ (1, 2) и 20°C (3, 4); б: лаурат калия при 20°C и значениях $\theta = 0.2$ (1); 0.5 (2); 0.75 (3); 1.2 (4); 1.5 (5) и 2.5 (6).

относительно короткими углеводородными заместителями $n = 11 - 13$ процесс образования комплексов с полиэлектролитными сетками является обратимым.

В заключение рассмотрим абсорбционные свойства исследованных комплексов по отношению к типичным загрязнителям воды – фенолам. В табл. 1 сопоставлены количество поглощенных фенолов и константа K распределения гель – вода для комплексов сетка – ПАВ с различным n , полученных при $\theta = 1$. Из приведенных данных следует, что эти комплексы являются весьма эффективными абсорбентами и поглощают от 70 до

Таблица 1. Доля поглощенного фенола и константа распределения K гель – вода для комплексов I – ПАВ с различными n при $\theta = 1$

Значение n в ПАВ	Доля поглощенного вещества, %				Значения K			
	пирогаллол	галловая кислота	тетрахлорвяжакол	α -нафтол ($\theta = 0.75$)	пирогаллол	галловая кислота	тетрахлорвяжакол	α -нафтол ($\theta = 0.75$)
11	93	99	86	–	1040	13000	220	–
13	92	99	69	72	450	3200	50	210
17	96	99	80	75	800	2800	130	80

99% загрязнителей. В то же время на основании данных табл. 1 нельзя сделать однозначных выводов о влиянии длины углеводородного заместителя n на абсорбционные свойства комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Стародубцев С.Г., Рябина В.Р., Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров. Звенигород, 1988. С. 164.
- Большунов А.В., Калинкин А.В., Рябина В.Р., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Интерполимерные комплексы". Рига, 1989. С. 110.
- Стародубцев С.Г., Рябина В.Р., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.
- Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 925.
- Зезин А.Б. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах" Л., 1990. Т. 2. С. 61.
- Крамаренко Е.Ю., Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах". Л., 1990. Т. 2. С. 44.
- Рогачева В.Б., Чупятов А.М., Хандурина Ю.В., Зезин А.Б. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах". Л., 1990. Т. 2. С. 91.
- Bisenbaev A.K., Makhaeva E.E., Saletsky A.M., Starodubtsev S.G. // Network 91. Conference "Polymer Networks: Synthesis, Structure and Properties". Moscow, 1991. P. 51.
- Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Philipova O.E., Starodubtsev S.G. // Network 91. Conference "Polymer Networks: Synthesis, Structure and Properties". Moscow, 1991. P. 55.
- Rogacheva V.B., Chandurina Yu.V., Zelin A.B. // Network 91. Conference "Polymer Networks: Synthesis, Structure and Properties". Moscow, 1991. P. 49.
- Махаева У.У., Стародубцев С.Г., Ситникова Н.Л. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. "Водорастворимые полимеры и их применение". Иркутск, 1991. С. 175.
- Khandurina Yu.V. // Modern Problems of Physical Chemistry of Macromolecules. International School-Seminar. USSR, Puschino, 1991. P. 119.
- Kramarenko E.Yu., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R. // Modern Problems of Physical Chemistry of Macromolecules. International School-Seminar. USSR, Puschino, 1991. P. 124.
- Василевская В.В., Крамаренко Е.Ю., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1062.
- Бисенбаев А.К., Махаева Е.Е., Салецкий А.М., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 92.

Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate and Salts of C₁₁ - C₁₇ Carboxylic Acids with Poly(diallyldimethylammonium Bromide) Gel

Le Minh Thanh, E. E. Makhaeva, and S. G. Starodubtsev

Lomonosov Moscow State University, Moscow, 199899 Russia

Abstract – The effects of both nature and chain length (number of carbon atoms n is between 11 and 17) of anionic surfactants on surfactant interaction with poly(diallyldimethylammonium bromide) hydrogel were studied. At room temperatures, an increase in n was shown to drastically slow the surfactant-induced gel collapse. The difference decreases as temperature rises due to solubility enhancement in surfactants with higher n . The maximum contraction of the polymer network was detected where the salt of myristic acid ($n = 13$) was used as surfactant. Both an increase and a decrease of n result in higher equilibrium gel volumes.