

УДК 541(183.12+64)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫМИ ПОВЕРХНОСТЬНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ¹

© 1994 г. Ю. В. Хандурина, В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 19.04.93 г.

Исследованы кооперативные реакции слабосшитой полиакриловой кислоты с катионными мицеллообразующими ПАВ, приводящие к образованию полимер-коллоидного комплекса, стабилизированного электростатическими и гидрофобными взаимодействиями. Показано, что такие реакции представляют собой перенос ионов ПАВ из окружающего гель раствора внутрь сетки против градиента концентрации ПАВ. Взаимодействие между сеткой и противоположно заряженными ионами ПАВ сопровождается неравномерным распределением ПАВ в заряженном геле, т.е. протекает как фронтально распространяющаяся гетерогенная реакция образования поликомплекса сетчатый полиэлектролит-ПАВ. Методом потенциометрического титрования изучено равновесие реакций. Показано, что состав поликомплекса определяется степенью ионизации поликислоты. При этом в широком интервале pH среды практически все ионы ПАВ, включенные в поликомплекс, электростатически связаны со звеньями сетки.

За последние десятилетия опубликовано значительное число работ [1 - 4], посвященных кооперативным взаимодействиям между полимерами (ПЭЛ) и противоположно заряженными ионами ПАВ. Исследованы равновесия таких реакций, строение и свойства образующихся продуктов – полимер-коллоидных комплексов (ПКК). Показано, в частности, что ПКК (ПЭЛ-ПАВ) представляют собой новый класс полимер-коллоидных соединений, характеризующихся определенным составом и ММ. Исследование реакций ПЭЛ-ПАВ и свойств образующихся ПКК расширяет представления о растворах полимеров и коллоидных системах и имеет непосредственное отношение к решению ряда практически важных задач, например очистке промышленных стоков от ПАВ и других органических веществ, растворенных или диспергированных в водных средах [3, 4]. Существенной частью этой проблемы является изучение взаимодействия сетчатых ПЭЛ (СПЭЛ) с противоположно заряженными ПАВ. Использование полимерных гелей открывает новые возможности в исследовании структуры ПКК(ПЭЛ-ПАВ), а также новые пути их практического применения. К настоящему времени уже имеется ряд публикаций, посвященных реакциям заряженных гелей с ионогенными ПАВ [5 - 8], в которых показано, что СПЭЛ в определенных условиях способны сорбировать противоположно заря-

женные ПАВ из водных растворов. Основное внимание в этих публикациях уделено изучению конформационных изменений СПЭЛ при их взаимодействии с ПАВ.

В настоящей работе изучено взаимодействие между противоположно заряженными полимерными гелями и дифильными ионами на примере слабосшитой полиакриловой кислоты (СПАК) и катионных ПАВ – алкилпиридиний и алкилтриметиламмоний галогенидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гель СПАК получали радикальной сополимеризацией свежеперегнанной акриловой кислоты (АК) с N,N-метилен-бис-акриламидом (при массовом соотношении сомономеров 100 : 1) в 10%-ном водном растворе. Реакцию инициировали персульфатом аммония и метабисульфитом натрия (0.2% от массы АК) и проводили в течение 1 сут при 40°C. Полученный гель СПАК оттитровывали NaOH до необходимой степени нейтрализации. Гель СПАК представляет собой прозрачный однородный эластичный монолит. Концентрация групп $-COO^-Na^+$ в равновесно набухшем полностью ионизованном геле, сетчатом полиакрилате натрия (СПА-На), составляет $\sim 10^{-2}$ осново-моль/л. Исследовали набухшие образцы кубической формы, массу которых варьировали в пределах от 1 до 10 г.

В качестве ПАВ использовали додецилпиридиний хлорид (ДПХ), додецилтриметиламмоний бромид (ДТМАБ), цетилпиридиний бромид

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5999).

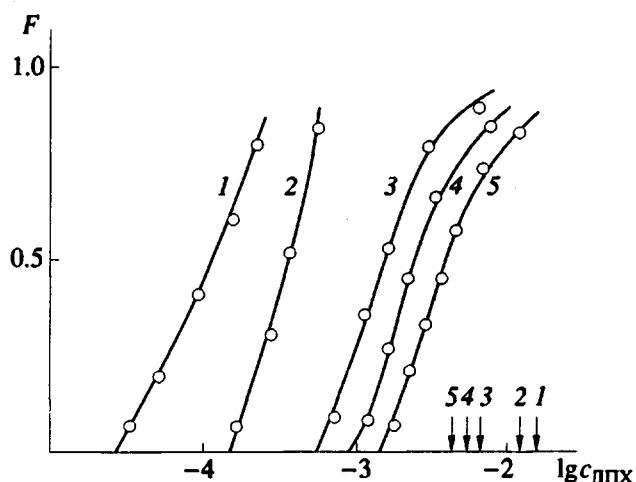


Рис. 1. Изотермы сорбции ДПХ гелем СПА-На при концентрации NaCl в растворе 0 (1); 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4) и 0.2 моль/л (5). Значения ККМ в соответствующих водно-солевых растворах указаны стрелками [11]. Использовали образцы геля кубической формы массой $m \sim 3$ г, рН 8, $T = 20^\circ\text{C}$.

(ЦПБ) ("Serva"), которые перекристаллизовывали из смеси этанола с ацетоном (15 : 85). Концентрацию ДПХ, содержащего пиридиниевые группы, определяли спектрофотометрически по интенсивности поглощения при длине волны $\lambda = 259$ нм ($\epsilon = 4100$). Измерения проводили на спектрофотометре "Hitachi 150-20" (Япония). Потенциометрическое титрование осуществляли на рН-метре "Radiometer pHM-83" (Дания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При погружении образца набухшего геля СПА-На в водный раствор ПАВ на поверхности геля практически мгновенно образуется тонкая радужная пленка ПКК, которая постепенно утолщается и становится матовой. Процесс сорбции ПАВ и образования ПКК протекает подобно фронтальным гетерогенным реакциям в твердых телах. Внешне наблюдаемые явления очень похожи на изученные нами ранее процессы поглощения линейных полионов противоположно заряженными СПЭЛ, особенности и механизм которых рассмотрены в работах [9, 10]. По мере протекания процесса образец значительно уменьшается в объеме и в конечном счете превращается в непрозрачный компактный ПКК, объем которого оказывается на 3 порядка меньше объема образца исходного геля СПА-На. Степень набухания $H = (m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}})/m_{\text{сух}} = 1$ ($m_{\text{наб}}$ и $m_{\text{сух}}$ – массы образца в набухшем и сухом состояниях соответственно) исходного полностью ионизованного геля имеет порядок 10^3 , а для результирующего ПКК – порядок 1.

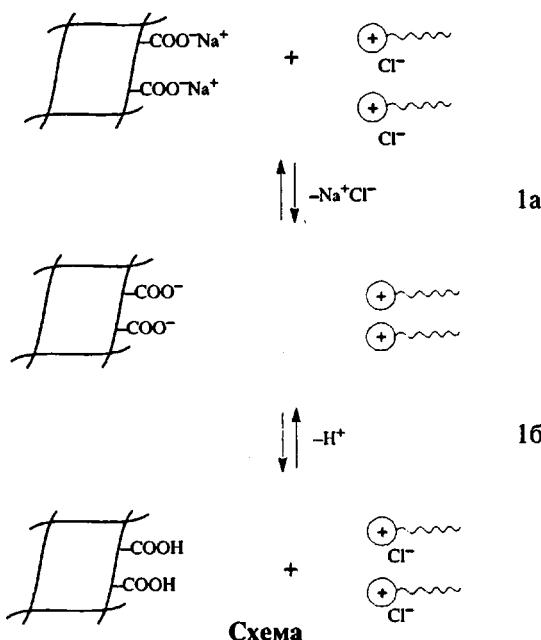
Изучение взаимодействия СПЭЛ и ПАВ традиционными методами (построение изотерм связывания ПАВ и потенциометрическое титрование) показало, что основные закономерности, выявленные ранее при изучении взаимодействия линейных ПЭЛ и ПАВ [1, 2], выполняются и для СПЭЛ. В то же время системы заряженная сетка–ПАВ обнаруживают целый ряд существенных особенностей. Прежде всего рассмотрим изотермы сорбции ПАВ противоположно заряженной сеткой. На рис. 1 в качестве примера приведены изотермы сорбции катионов ДПХ гелем СПА-На, погруженным в нейтральный разбавленный раствор ДПХ. Данные представлены в форме зависимостей степени завершенности процесса сорбции $F = N_{\text{DPh}}/N_{\text{SPA-На}}$ (N_{DPh} – количество молей ДПХ, поглощенного сеткой, а $N_{\text{SPA-На}}$ – общее количество осново-молей СПА-На в образце геля) от логарифма равновесной концентрации ДПХ в растворе, $\lg c_{\text{DPh}}$. Резкое возрастание F в узком интервале изменения $\lg c_{\text{DPh}}$ отражает кооперативный характер сорбции катионов ПАВ отрицательно заряженной сеткой, обусловленный образованием мицеллоподобных кластеров ПАВ, стабилизованных неполярными взаимодействиями между алифатическими группами катионов ДПХ, электростатически связанными с сетчатым полианионом. О наличии мицеллярной фазы в ПКК (ПЭЛ–ПАВ) свидетельствует их способность солюбилизировать различные органические соединения, например красители [3, 5].

Из того же рис. 1 видно, что процесс сорбции завершается при концентрациях ПАВ на 1–2 порядка ниже ККМ. Так, например, сорбция ДПХ в бессолевом растворе (рис. 1, кривая 1) происходит в интервале концентраций ДПХ 10^{-5} – 10^{-4} моль/л, тогда как критическая концентрация мицеллообразования ДПХ в этих условиях составляет 1.5×10^{-2} моль/л. Аналогичные закономерности характерны и для реакций СПА-На с ЦПБ. Так, сорбция ЦПБ гелем СПА-На в бессолевом растворе протекает при концентрациях ЦПБ 10^{-6} – 10^{-5} моль/л, а ККМ ЦПБ в этих условиях – 6×10^{-4} .

Добавление низкомолекулярного электролита заметно сдвигает изотермы сорбции ПАВ в область более высоких концентраций ПАВ (рис. 1, кривые 2–5), что указывает на существенный вклад электростатических взаимодействий в стабилизацию образующихся ПКК. Приведенные данные весьма сходны с результатами исследований реакций между ПАВ и линейными ПЭЛ [1, 2], а также ПАВ и сетчатыми сополимерами метакриловой кислоты с акриламидом [5–7].

Сорбцию катионных ПАВ гелем СПАК можно рассматривать как кооперативную реакцию, сопровождающуюся образованием ПКК в фазе геля. Эту реакцию можно провести между полностью заряженной сеткой, взятой, например, в форме поликарбоната натрия, и ПАВ, как показа-

но на схеме 1а. Равновесие этой реакции изучено нами методом сорбции катионов ПАВ. Синтез того же ПКК может быть проведен также по реакции, изображенной на схеме 1б, которая отражает процесс заряжения сетчатой СПАК в присутствии катионов ПАВ. В результате реакции 1б в окружающий раствор выделяются протоны, и равновесие такой реакции можно исследовать не только методом сорбции ПАВ, но и методом потенциометрического титрования, что позволяет получить дополнительные сведения об особенностях этого процесса.



На рис. 2 приведены кривая потенциометрического титрования смеси СПАК и ДПХ (кривая 2), а также кривая титрования СПАК (кривая 1), полученная в тех же условиях. Точки на кривой 2 отвечают равновесным значениям pH и получены в результате следующей процедуры. Образцы неионизованной СПАК одинаковой массы помещали в одинаковый объем воды. К каждому из образцов добавляли рассчитанное количество NaOH и дождались установления постоянного значения pH в окружающем растворе. Таким образом, были приготовлены образцы СПАК с различными заданными значениями степени нейтрализации карбоксильных групп α , которые изменялись в интервале $\alpha = 0 - 1.0$. Затем в каждый раствор, содержащий гель СПАК, добавляли одно и то же количество ДПХ так, чтобы молярное соотношение $Z = N_{\text{ДПХ}}/N_{\text{СПАК}} = 1$. При этом начальная концентрация ДПХ в реакционной системе составляла $\sim 10^{-2}$ моль/л. Спустя сутки (время, достаточное для установления равновесия в системе) измеряли значение pH в окружающем растворе, а также равновесную концентрацию ДПХ. Из рис. 2 видно, что кривая титрования смеси СПАК-ДПХ располагается левее кривой титрования геля СПАК, т.е. лежит в области более низких значений pH. Это отражает протекание

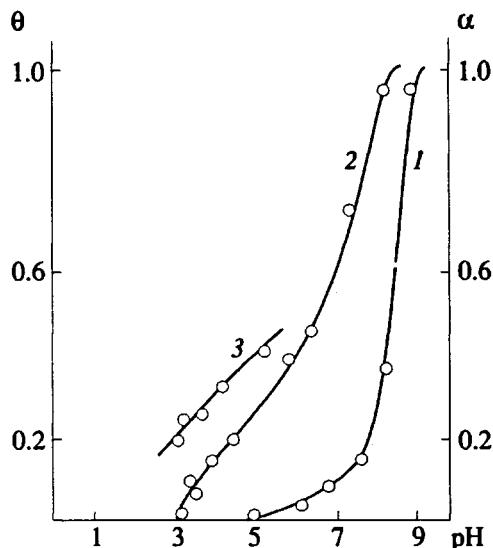


Рис. 2. Зависимость степени ионизации α СПАК (1), СПАК в смеси с ДПХ (2), глубины превращения θ в реакции между СПАК и ДПХ (3) от pH среды. $T = 20^\circ\text{C}$. Условия эксперимента приведены в тексте.

реакции 1б, сопровождающейся выделением в реакционную среду H^+ -ионов. Из данных потенциометрического титрования рассчитывали глубину превращения $\theta = N_{+-}/N_{\text{СПАК}}(N_{+-} - \text{количество солевых связей, образованных звенями поликислоты и ионами ПАВ в комплексе})$ в реакции 1б при различных значениях pH. Расчет θ проводили, как описано в работе [12], полагая, что все заряженные группы COO^- сетки образуют солевые связи с ионами ПАВ. Зависимость θ от pH описывается кривой 3 на рис. 3. Видно, что θ резко возрастает в интервале pH 3 - 5, что также свидетельствует о кооперативном характере реакции между СПЭЛ и противоположно заряженными ионами ПАВ.

В таблице приведены значения $\theta = N_{+-}/N_{\text{СПАК}}$ при различных pH, а также независимо измеренные составы $\Phi = (N_{\text{ДПХ}}/N_{\text{СПАК}})_{\text{ПКК}}$ образующихся ПКК(СПАК-ДПХ). Видно, что Φ , как и θ , определяется значением pH среды. Измеренные при одних и тех же pH значения θ и Φ практически совпадают. Из независимо измеренных величин θ и Φ можно рассчитать значения $\theta_{\text{ДПХ}} = \theta/\Phi$, показывающие, какая часть поглощенных сеткой ионов ДПХ электростатически связана со звенями сетки. Эти данные приведены в последней графе таблицы. Видно, что в широком интервале pH $\theta_{\text{ДПХ}}$ близко к единице, т.е. практически все ионы ДПХ, сорбированные сеткой, электростатически связаны со звенями сетки. Это значительно отличает рассматриваемые ПКК от комплексов линейных ПЭЛ с противоположно заряженными ПАВ [2, 13]. В последнем случае частицы ПКК наряду с ионами ПАВ, электростатически связанными с полионом, могут включать дополнитель-

Зависимость состава поликомплексов Φ и глубины превращения θ в реакции между СПАК и ДПХ от состава реакционной смеси Z и pH ($c_{\text{ДПХ}} = 10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{NaCl}} = 0$, $T = 20^\circ\text{C}$)

pH	$\Phi = \left(\frac{N_{\text{ДПХ}}}{N_{\text{СПАК}}} \right)_{\text{ПКК}}$	$Z = \left(\frac{N_{\text{ДПХ}}}{N_{\text{СПАК}}} \right)_{\text{СМ}}$	$\theta = \frac{N_{+-}}{N_{\text{СПАК}}}$	$\theta_{\text{ДПХ}} = \frac{\theta}{\Phi} = \frac{N_{+-}}{N_{\text{ДПХ}}}$
3.0	0.21	1.0	0.19	0.90
3.15	0.23	1.0	0.21	0.91
3.5	0.23	1.0	0.22	0.96
3.9	0.31	1.0	0.28	0.90
5.0	0.40	1.0	0.39	0.97
5.9	0.55	1.0	-*	-
7.0	0.77	1.0	-	-
7.8	0.92	1.0	-	-
7.8	0.95	1.5	-	-
7.8	0.93	2.0	-	-

* При pH > 5 расчет θ по данным потенциометрического титрования не проводили, поскольку в этой области pH невозможно корректно учесть вклад ионизации свободной СПАК.

ное количество ионов ПАВ, которые удерживаются в частице ПКК за счет гидрофобных взаимодействий между углеводородными радикалами дифильных ионов. Это дополнительное гидрофобное связывание ПАВ приводит к перезарядке и растворению дисперсий ПКК. Поликомплексы, образованные СПЭЛ, не способны дополнитель но сорбировать ПАВ даже при значительных избытках последних в окружающей среде. Это иллюстрируют две последние строки таблицы. Максимальное количество ионов ПАВ, которое способна поглотить полностью ионизованная

сетка СПА-На, соответствует эквимолярному соотношению компонентов.

Изучение характера распределения ионов ПАВ в продуктах незавершенных реакций между СПЭЛ и ПАВ имеет фундаментальное значение для понимания механизма переноса ионов ПАВ в заряженных сетках и установления структуры образующихся ПКК. В образце геля, лишь частично заселенного ионами ПАВ, что соответствует $F < 1$ (рис. 1), легко различить наружный плотный слой ПКК и внутреннюю прозрачную часть сильно набухшего геля. Эти две зоны можно отделить друг от друга механически и исследовать их порозность. По данным элементного анализа, состав наружного слоя совпадает с составом продуктов полного превращения Φ при данном pH среды, приведенным в таблице, тогда как внутренняя часть геля содержит лишь следовые количества ПАВ. При длительном (более 2 месяцев) выдерживании такого образца в небольшом объеме воды не наблюдается сколько-нибудь заметного размывания границы между этими слоями, остается неизменным и состав сосуществующих слоев. В то же время добавление в воду новых порций ПАВ приводит к возобновлению реакции и, соответственно, к утолщению внешнего слоя ПКК за счет уменьшения объема внутренней непревращенной части геля. Такое поведение характерно для всех изученных нами систем СПЭЛ-ПАВ: СПА-На-ДПХ, СПА-На-ДТМАБ, СПА-На-ЦПБ. Таким образом, реакция между заряженным СПЭЛ и противоположно заряженным ПАВ сопровождается ярко выраженным макроскопическим диспропорционированием, т.е. макроскопически неравномерным распределением ПАВ в образце частично превращенного геля. Описанные превращения схематически изображены на рис. 3. Это явление внешне ничем не

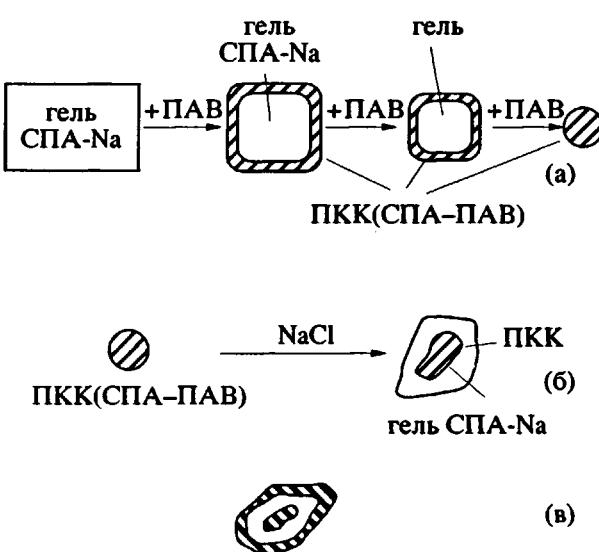


Рис. 3. Схематическое изображение процессов сорбции ПАВ гелем СПА-На (а) и десорбции ПАВ из ПКК в водно-солевых средах (б), а также возобновления сорбции после частичной десорбции (в).

отличается от реакций полиэлектролитных сеток с противоположно заряженными линейными полионами, и, можно думать, данные явления имеют общие причины, рассмотренные в работах [9, 10].

Неравномерное распределение ПАВ в фазе геля, отчетливо проявляется и при десорбции ПАВ из компактного образца ПКК в окружающий раствор. Так, если образец ПКК(СПА-ПАВ) поместить в большой объем разбавленного водного раствора соли ($c_{\text{NaCl}} = 0.1 - 0.3 \text{ моль/л}$), в котором равновесие реакции 1а сдвинуто влево, т.е. ПКК диссоциирует, на поверхности образца появляется сильно набухший прозрачный слой, а внутри сохраняется плотное непрозрачное ядро. Схематически это показано на рис. 3б. Если процесс десорбции ПАВ прервать, поместив образец, изображенный в правой части схемы на рис. 3б, в небольшой объем воды, такое состояние сохраняется в течение длительного времени (несколько месяцев). Данные элементного анализа показывают, что ядро образца состоит из ПКК, состав которого совпадает с составом исходного ПКК, а концентрация ПАВ в наружном набухшем слое практически совпадает с концентрацией ПАВ в окружающем растворе. Увеличение объема окружающего раствора и(или) повышение концентрации соли сопровождается увеличением толщины внешнего сильно набухшего слоя СПА-На и уменьшением плотного ядра. Однако, если образец, изображенный в правой части схемы на рис. 3б, перенести в среду, из которой он способен вновь сорбировать ПАВ, например, повысив в ней концентрацию последнего и(или) понизив концентрацию соли, реакция образования ПКК будет наблюдаться на его внешней поверхности. В результате образец представляет собой своеобразный сандвич, в котором плотное ядро и плотная внешняя оболочка оказываются отделенными друг от друга слоем сильно набухшего геля СПА-На, как показано на рис. 3в.

Некоторые заключения относительно механизма переноса ПАВ в фазе геля могут быть получены из кинетики сорбции ПАВ гелем. Кривая 1 на рис. 4 изображает кинетику сорбции ДПХ гелем СПА-На. Для сравнения на том же рисунке приведена кинетика сорбции макромолекул полимыла (кривая 2). В качестве полимыла выбран сополимер поли-*N*-этил-4-винилпиридиний бромида (ПЭВПБ) и поли-*N*-додецил-4-винилпиридиний-бромида (ПДВПБ) (ПЭВПБ : ПДВПБ = 70 : 30), макромолекулы которого в водном растворе находятся в форме компактных положительно заряженных частиц, имеющих диаметр 70 Å, т.е. имеют приблизительно тот же размер, что и сферические мицеллы ДПХ [14]. Видно, что скорость сорбции компактных поликатионов полимыла гораздо ниже скорости сорбции ПАВ. Это, по-видимому, отражает тот факт, что проникновение ПАВ внутрь геля осуществляется посредством

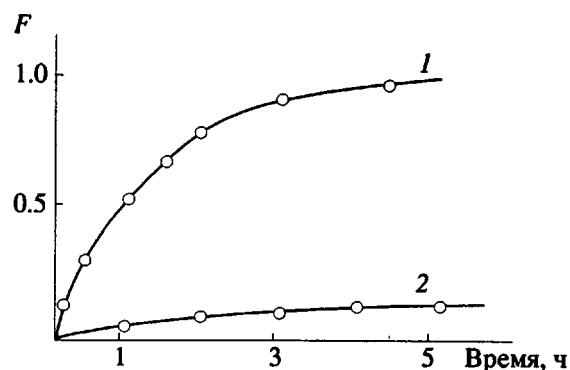


Рис. 4. Кинетические кривые поглощения ДПХ (1) и сополимера ПЭВПБ : ПДВПБ = 70 : 30 (2) гелем СПА-На. Использовали образцы геля кубической формы $m = 1 \text{ г}$. Исходная концентрация ДПХ и полимыла составляла $3 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $\text{pH } 8$, $T = 20^\circ\text{C}$.

переноса отдельных ионов ПАВ или их малых кластеров, и что в этом процессе не принимают участие крупные агрегаты, имеющие размер порядка мицеллы. Это находит подтверждение при исследовании сорбции смесей ПАВ.

Так, установлено, что близкие по коллоидно-химическим свойствам ПАВ при последовательном введении их в гель способны перемещиваться и равномерно распределяться по всему объему образца. Это показано на примере реакции СПА-На со смесями четвертичных аммонийных солей ДПХ и ДТМАБ, имеющих одинаковый углеводородный радикал из 12 углеродных атомов и близкие значения ККМ. Гель СПА-На сначала погружали в водный раствор ДПХ так, чтобы около половины массы геля превратилось в ПКК (СПА-ДП). Затем такой образец переносили в раствор ДТМАБ, чтобы весь гель превратился в ПКК. В полученном таким образом образце ПКК анализировали состав внутренней зоны и поверхностного слоя. Результаты свидетельствуют об одинаковом содержании ионов додецилпиридиния в обоих слоях и, следовательно, о практически равномерном его распределении по всему объему образца смешанного ПКК. Можно поступить иначе, например, продукт завершенной реакции ПКК (СПА-ДТМА) выдержать в течение некоторого времени в растворе ДПХ (от нескольких часов до нескольких суток в зависимости от выбранной концентрации ДПХ). В результате устанавливается равномерное распределение обоих ПАВ между ПКК и окружающим раствором. Таким образом, в фазе ПКК осуществляется обмен между ионами ПАВ, скорость которого сопоставима со скоростью реакции образования ПКК.

Это существенно отличает поведение систем типа сетка-ПАВ от систем типа сетка-линейный ПЭЛ. В работах [9, 10] показано, что перенос линейных полионов внутрь геля осуществляется

через непрерывно повторяющуюся интерполи-электролитную реакцию обмена, т.е. как послойное вытеснение линейных полионов в направлении от периферии к центру образца геля без перемешивания линейных полионов в радиальном направлении. Благодаря этому удается получать многослойные композиции, образованные заряженной сеткой и противоположно заряженными линейными ПЭЛ различной химической природы [10].

Рассмотренные в настоящей работе особенности взаимодействия ПАВ–СПЭЛ имеют важное значение для понимания природы явлений самоорганизации в таких системах. Полученные результаты открывают новые возможности дизайна организованных систем, включающих электростатически иммобилизованную мицеллярную фазу. Они также полезны для понимания строения и свойств широко распространенных в природе комплексов, включающих липиды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goddard E.D. // *Colloids and Surfaces*. 1986. V. 19. P. 301.
2. Ибрагимова З.Х., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А., // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1640.
3. Касаикин В.А., Бородулина Т.А., Кабанов Н.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 803.
4. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаикин В.А., Ярославов А.А., Топчев Д.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 595.
5. Рябина В.Р., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.
6. Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 925.
7. Василевская В.В., Крамаренко Е.Ю., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1062.
8. Musabekov K., Abilov Zh., Beisebekov M. // *Makromol. Chem.* 1984. В. 185. № 7. S. 1403.
9. Рогачева В.Б., Превыш В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2120.
10. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Превыш В.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 2. С. 399.
11. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Справочник. Л.: Химия, 1979.
12. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. // Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973. С. 3.
13. Фельдштейн М.М., Зезин А.Б. // Молекулярная биология. 1974. Т. 8. № 1. С. 142.
14. Павлова Н.В. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. "Водорастворимые полимеры и их применение". Иркутск, 1987. С. 79.

Interaction of Net Polyelectrolytes with Oppositely Charged Surfactants

Yu. V. Khandurina, V. B. Rogacheva, A. B. Zezin, and V. A. Kabanov

*Moscow State University
Moscow, 119899 Russia*

Abstract – Cooperative reactions of low cross-linked poly(acrylic acid) with cation surfactants able to form micelles giving rise to polymer–colloid complex stabilized by hydrophobic interactions were studied. The reactions were shown to be a transport of surfactant ions from solution surrounding gel into the network opposite to surfactant concentration gradient. Interaction between the network and oppositely charged surfactant ions is accompanied by nonuniform surfactant distribution in charged gel, i.e. it proceeds as a frontal heterogeneous reaction of net polyelectrolyte–surfactant polycomplex formation. Reaction equilibria were studied by means of potentiometric titration technique. Composition of the polycomplex was shown to be determined by the degree of ionization of polyacid, essentially all surfactant ions incorporated into the polycomplex being bound with network links electrostatically over a wide range of medium pH.