

УДК 541(183.12+49+64)

СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ СЕТЧАТЫЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ-ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО В ВОДНО-СОЛЕВЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ¹

© 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 02.07.93 г.

Изучена стабильность полимер-коллоидных комплексов сетчатого полиакрилата натрия с различными катионными поверхностью-активными веществами в водно-солевых и водно-органических средах. Показано, что при небольших концентрациях низкомолекулярного электролита устойчивость таких комплексов определяется концентрацией молекулярно-дисперсного ПАВ в окружающей среде, а при высоких концентрациях солей (порядка 0.45 моль/л) разрушение полимер-коллоидного комплекса представляет собой кооперативный процесс отделения мицеллярных кластеров ПАВ от сегментов противоположно заряженной сетки. Установлено, что введение органического растворителя (спирта) приводит к разрушению комплексов, что сопровождается резким увеличением набухаемости поликомплексных гелей.

В последнее время внимание исследователей привлекают полимер-коллоидные комплексы (ПКК), образованные в результате взаимодействия полионов с противоположно заряженными ионами мицеллообразующих ПАВ. По существу, эти соединения представляют собой полиэлектролиты, в роли противоионов которых выступают ионы ПАВ. В целом ряде недавних исследований их справедливо рассматривают как новый класс дифильных полимерных веществ, строение и свойства которых решающим образом зависят от соотношения компонентов [1 - 6]. В недавних публикациях [1, 3, 7] убедительно продемонстрированы широкие возможности практического использования таких веществ, например, в качестве эффективных флокулянтов, а также систем, способных извлекать из водных сред растворенные или диспергированные органические соединения различной природы. Очевидно, что возможность и эффективность применения ПКК прямо связаны с устойчивостью этих соединений, т.е. со способностью комплексных полиэлектролитов диссоциировать в водных, водно-солевых и водно-органических средах.

Настоящая работа посвящена изучению поведения и устойчивости ПКК, образованных слабо-сшитой полиакриловой кислотой (СПАК) и катионами типичных ПАВ — алкилtrimетиламмоний и алкилпиридиний катионами. В дальнейшем будем использовать аббревиатуру ПКК(СПА-ПАВ), где в скобках обозначены

названия соответствующих полианиона и катиона ПАВ.

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 суток при 40°C. Гель СПАК полностью нейтрализовали NaOH. Полученные образцы сшитого полиакрилата натрия (СПА-На) представляют собой прозрачные однородные эластичные монолиты. Концентрация групп $-COONa$ в равновесно набухшем полностью ионизованном СПА-На составляет около 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), цетилпиридиний бромид (ЦПБ), додецилtrimетиламмоний бромид (ДТМАБ), тетрадецилtrimетиламмоний бромид (ТТМАБ), цетилtrimетиламмоний бромид (ЦТМАБ), которые перекристаллизовывали из смеси этанола с ацетоном (15 : 85). Кроме того, использовали солянокислые цетиламин и удециламин. Концентрацию ПАВ, содержащих пиридиневые группы (ЦПБ и ДПХ), определяли спектрофотометрически по интенсивности поглощения при длине волны $\lambda = 259$ нм ($\epsilon = 4100$). Измерения проводили на спектрофотометре "Hitachi 150-20" (Япония).

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

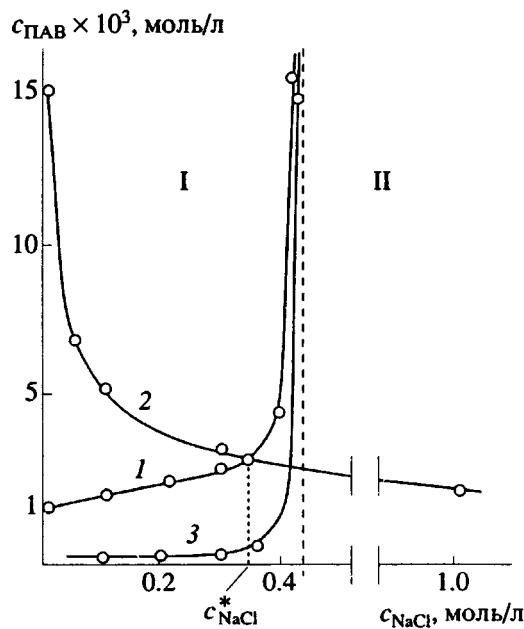
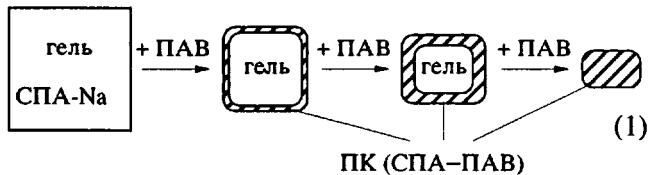


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации $c_{\text{ПАВ}}$ ДПХ (1), ЦПБ (3) и критической концентрации мицеллообразования ДПХ по данным работы [11] (2) от c_{NaCl} . Соотношение объемов фаз ПКК геля и окружающего раствора $V_{\text{раствора}}/V_{\text{ПКК}} > 10$. 1, 2 – 20°C, 3 – 40°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили ПКК (СПА–ПАВ), которые синтезировали, помещая образец геля СПА-На в водный раствор соответствующего ПАВ. Процесс образования ПКК (СПА–ПАВ) описан нами ранее [8, 9]. Внешне он выглядит как фронтальная гетерогенная реакция, сопровождающаяся продвижением от периферии образца к центру резкой границы, разделяющей внешний плотный слабо набухающий в воде слой ПКК и сильно набухшую внутреннюю часть непревращенного геля, как показано на схеме.

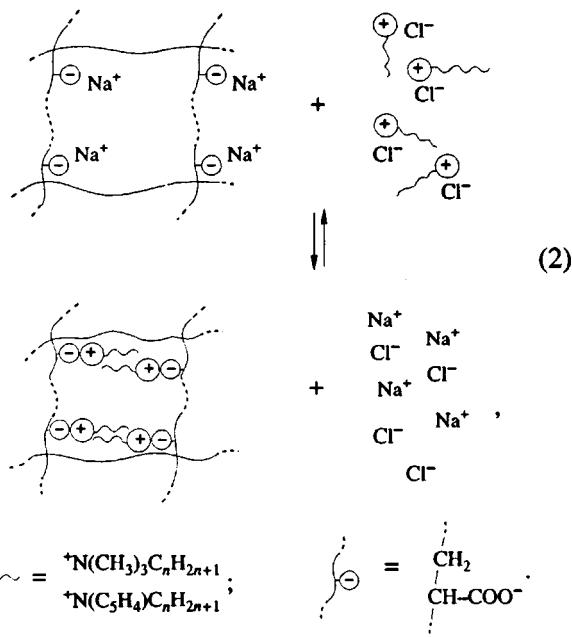


Процесс завершается превращением исходного геля СПА-На, имеющего степень набухания $H \approx 1000$ ($H = m_{\text{наб}}/m_{\text{сух}}$, где $m_{\text{наб}}$ и $m_{\text{сух}}$ – массы набухшего и сухого образцов соответственно), в ПКК (СПА–ПАВ) с $H \approx 1$, в котором практически все противоионы Na^+ замещены противоионами ПАВ^+ .

Полученные нами предварительные результаты рентгенографического исследования таких набухших в воде ПКК свидетельствуют о наличии в

них ламелярной мицеллярной фазы, включенной в сетку из полимерных анионов [10]. Именно благодаря наличию этой органической фазы такие поликомплексы способны солюбилизировать различные органические вещества [3, 8].

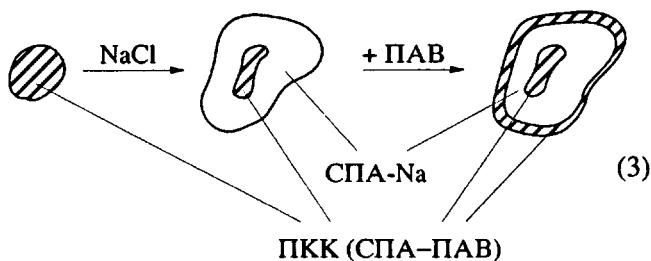
Реакция, приводящая к образованию ПКК (СПА–ПАВ), по существу представляет собой ионный обмен



Однако гидрофобные взаимодействия между алифатическими радикалами ПАВ определяют ярко выраженный кооперативный характер процесса и способствуют стабилизации ПКК. Из общих соображений следует, что равновесие реакции (2) можно сместить вправо (влево), увеличивая (уменьшая) концентрацию ПАВ и(или) уменьшая (увеличивая) концентрацию NaCl в растворе, окружающем гель. На равновесие этой реакции должно влиять добавление смещающихся с водой органических веществ, таких как спирты, ослабляющих или отменяющих гидрофобные взаимодействия.

Влияние солей на равновесие (2) ранее было выявлено при анализе изотерм сорбции ПАВ сетчатыми полианионами из водных растворов солей [8, 9]. В данной работе мы изучили обратную реакцию – обмен катионов ПАВ на катионы Na^+ в средах, содержащих достаточно высокие концентрации низкомолекулярного электролита, что соответствует условиям протекания реакции (2) справа налево. Для этого одинаковые по массе, $m_{\text{наб}} = 0.03$ г, равновесно набухшие в воде образцы заранее полученного ПКК (СПА–ДП) помещали в 3 см³ растворов NaCl различной концентрации, выдерживали при перемешивании в течение нескольких дней до установления равновесия и измеряли спектрофотометрически равновесную концентрацию ДПХ, выделившегося в окружаю-

щий раствор в результате реакции (2). Результаты эксперимента представлены кривой 1 на рис. 1 в форме зависимости равновесной концентрации ДПХ $c_{\text{ДПХ}}$ от концентрации соли в исходном растворе c_{NaCl} . Здесь же приведена зависимость ККМ ДПХ от c_{NaCl} в отсутствие геля (кривая 2), взятая из работы [11]. Из рис. 1 видно, что в широком интервале $c_{\text{NaCl}} = 0 - 0.4$ моль/л (область I на рис. 1), $c_{\text{ДПХ}}$ повышается с ростом c_{NaCl} , оставаясь ниже ККМ. Таким образом, в этой области концентраций соли ламеллярные мицеллы ДП, иммобилизованные в полизелектролитной сетке, находятся в равновесии с истинно растворенным ПАВ. Замечательно, что частичная десорбция ДПХ из ПКК (СПА-ДП) сопровождается ярко выраженным диспропорционированием, т.е. ПАВ, оставшийся в полизелектролитном геле, оказывается макроскопически неравномерно распределен.



ПКК (СПА-ПАВ)

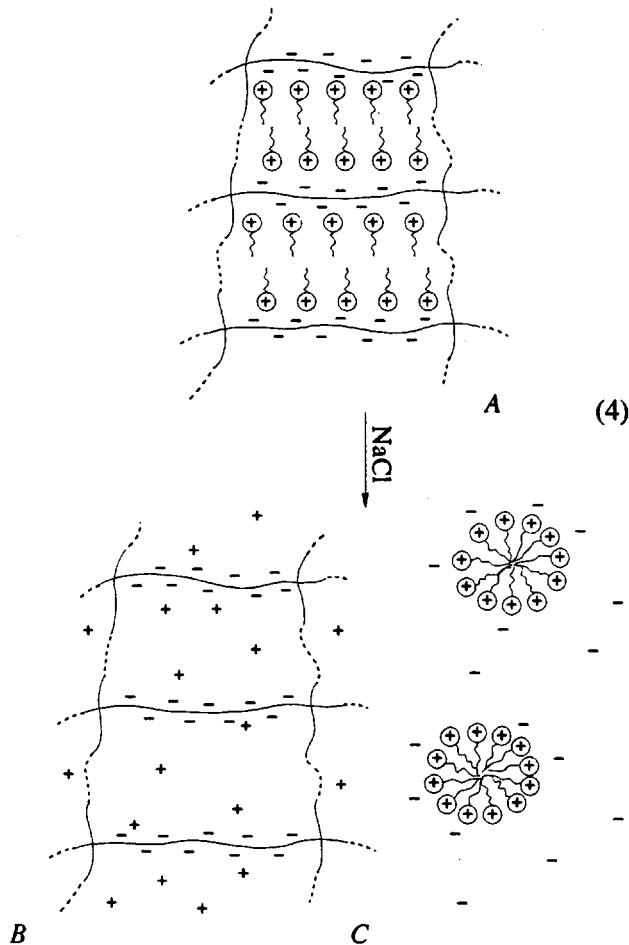
При десорбции ДПХ из ПКК (СПА-ДП) наблюдается возникновение наружного сильно набухшего прозрачного слоя СПА⁻ геля, содержащего противоионы Na^+ , который отделен резкой границей от внутреннего плотного непрозрачного ядра. Состав ядра совпадает с составом исходного ПКК. После установления равновесия такое состояние сохраняется в течение длительного времени (несколько месяцев).

Так, например, при погружении образца ПКК (СПА-ДП) ($m_{\text{наб}} = 0.03$ г) в 20 мл 0.2 М NaCl в растворе устанавливается равновесная концентрация ДПХ (2×10^{-3} моль/л), что соответствует выделению приблизительно половины количества ДПХ от содержащегося в исходном ПКК. Добавление в эту систему дополнительных количеств ПАВ приводит к возобновлению сорбции и появлению плотного слоя поликомплекса на внешней поверхности образца, как это показано на схеме (3). Таким образом, для образцов комплексных гелей в водно-солевых средах характерно макроскопически неоднородное распределение конкурирующих противоионов: в сильно набухшей части геля находятся Na^+ ионы, а в плотной – катионы ПАВ.

Ситуация существенно меняется при переходе к более концентрированным растворам низкомолекулярных солей. При $c_{\text{NaCl}} > 0.4$ моль/л и выше (область II на рис. 1) весь образец ПКК (СПА-ПАВ) становится однородным и прозрачным, и ПАВ, выделившийся в раствор, равномерно распределяется по всему объему системы. Граница между областями I и II определяется абсцис-

сой точки пересечения кривых 1 и 2 на рис. 1 (c_{NaCl}^*). Ордината точки пересечения ($c_{\text{ПАВ}}^*$) отвечает совпадению значений ККМ в водно-солевом растворе, окружающем гель, со значением ККМ для того же ПАВ в водно-солевом растворе в отсутствие геля. В свою очередь это условие означает, что при $c_{\text{NaCl}} > c_{\text{NaCl}}^*$ конденсация ионов ПАВ на сегментах сетки, сопровождающаяся образованием мицеллярной фазы внутри геля, не происходит [16].

Процесс разрушения ПКК в области II происходит в узком интервале концентрации соли и сопровождается переходом ПАВ из геля в окружающую среду:



Из данных по изучению коллоидно-химических свойств водно-солевых растворов соответствующих ПАВ следует, что в этих условиях молекулы ПАВ существуют в виде сферических мицелл со сравнительно невысокими числами агрегации, порядка 10^2 [12, 13]. Таким образом, процесс кооперативного разрушения ПКК весьма похож на диссоциацию интерполизелектролитных комплексов, образованных противоположно заряженными сетчатыми и линейными полизелектролитами [14, 15], и может быть представлен как диспергирование ламелей ПАВ, иммобилизованных в сетке полизелектролита, и их превращение

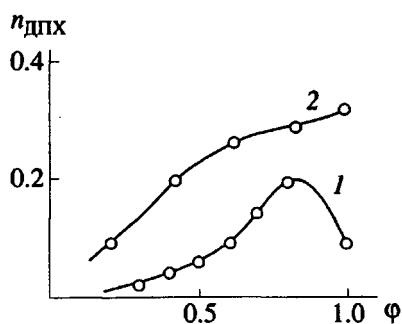


Рис. 2. Зависимость относительного количества ДПХ, вышедшего из ПКК (СПА-ДП) в окружающий раствор, от объемной доли в растворе ϕ этанола (1) и изопропанола (2). $m_{\text{сух}} \text{ ПКК} \approx 0.02 \text{ г}; V_{\text{раствора}} = 15 \text{ мл}; T = 20^\circ\text{C}$.

в малые сферические мицеллы. Последнее подтверждается отсутствием сколько-нибудь заметной опалесценции как в окружающей гель жидкости, так и в самом геле после разрушения ПКК.

Как и следует ожидать, концентрация соли, при которой наблюдается диссоциация ПКК, не зависит от концентрации ПАВ в окружающей среде, если $c_{\text{ПАВ}} \geq \text{ККМ}$. Так, например, разрушение ПКК (СПА-ДП) происходит при одной и той же концентрации NaCl, равной 0.45 моль/л, независимо от концентрации ДПХ в интервале $10^{-3} - 10^{-1}$ моль/л. При этой же концентрации NaCl происходит и диссоциация ПКК, образованных гомологичными ПАВ, в частности ПКК (СПА-ДП) и ПКК (СПА-ЦП) (в последнем случае исследование стабильности ПКК (СПА-ЦП) проводили при 40°C из-за низкой растворимости ЦПБ в водно-солевых средах).

Полученные данные согласуются с высказанным выше представлением о том, что распад поликомплекса происходит в результате коопера-

тивной десорбции сегментов заряженной сетки с поверхности противоположно заряженных ламелей – состояние В на схеме (4). Понятно, что этот процесс контролируется характером распределения заряда на поверхности ламелей, и в первую очередь поверхностной плотностью заряда, а не толщиной ламелей, которая зависит от длины алифатического радикала ПАВ. Очевидно, что плотность заряда на поверхности ламелей определяется строением ионной группы ПАВ. Действительно, мы обнаружили, что ПКК, образованные СПА-На и протонированными жирными первичными аминами – цетил- и ундециламином, значительно более устойчивы в растворах NaCl, чем ПКК, образованные четвертичными алкилпиридиний и алкилтриметиламмоний катионами. Так, если ПКК (СПА-ДП), ПКК (СПА-ДТМА), ПКК (СПА-ЦП), ПКК (СПА-ЦТМА) разрушаются в 0.45 M NaCl, то ПКК (СПА-цетиламин) и ПКК (СПАК-ундециламин) сохраняют устойчивость вплоть до $c_{\text{NaCl}} \approx 1.5$ моль/л. Высокая стабильность последних, по-видимому, обусловлена более плотной упаковкой ионогенных групп на поверхности ламелей по сравнению с упаковкой более объемистых четвертичных пиридиниевых и триметиламмонийных катионов.

Таким образом, устойчивость изученных нами полимер-коллоидных комплексов в водно-солевых средах при небольших ионных силах, когда ККМ свободного ПАВ выше его концентрации в растворе, определяется концентрацией растворенного ПАВ. При высоких концентрациях солей в условиях, когда критическая концентрация мицеллообразования ПАВ становится ниже его концентрации в растворе, устойчивость ПКК перестает зависеть от концентрации ПАВ. В этих условиях в качестве партнера в равновесии с ПКК выступают мицеллярные кластеры ПАВ (схема (4)).

Как уже отмечено, существенный вклад в стабилизацию ПКК в водных средах вносит гидро-

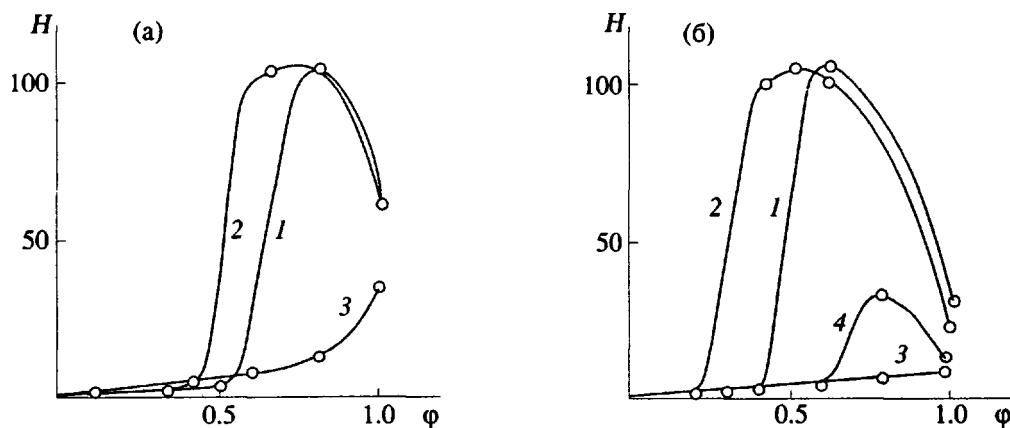
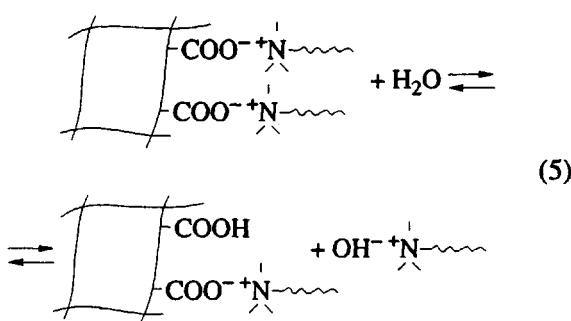


Рис. 3. Зависимость степени набухания H ПКК (СПА-ДП) (1, 2) и ПКК (СПА-ЦП) (3, 4) от объемной доли в растворе этанола (а) и изопропанола (б). 1, 3 – 20°C , 2, 4 – 50°C .

фобное взаимодействие алифатических радикалов ПАВ. Следует ожидать, что при переходе от водных к водно-органическим средам ослабление гидрофобных контактов в частицах ПКК будет способствовать разрушению комплекса. Действительно, мы обнаружили, что гель СПА-На теряет способность сорбировать катионы ДПХ из водно-спиртовых растворов при содержаниях этанола и изопропанола в воде соответственно 50 и 40 об. %. Мы изучили зависимость устойчивости ПКК (СПА-ПАВ) в водно-этанольной и водно-изопропанольной средах. Для этого образцы заранее приготовленных ПКК(СПА-ДП), ПКК(СПА-ДТМА) и ПКК(СПА-ЦП) помещали в относительно большой объем (на порядок больший объема образца поликомплекса) растворителя заданного состава и выдерживали при определенной температуре в течение нескольких суток. Затем спектрофотометрически определяли содержание ионов ПАВ (ДП и ЦП) в водно-спиртовом растворе.

На рис. 2 приведены зависимости относительного содержания ПАВ в окружающем поликомплекс растворе $n_{\text{ПАВ}}$ от состава водно-спиртовой смеси ($n_{\text{ПАВ}}$ – отношение количества ПАВ, выделившегося в раствор, к общему количеству ПАВ в исходном поликомплексе). Видно, что при увеличении концентрации спирта количество ПАВ в окружающем растворе возрастает. Это свидетельствует о понижении стабильности и прогрессирующем разрушении комплекса. Следует подчеркнуть, что эксперимент проводили в бессолевых средах, т.е. в условиях, когда высвобождение ПАВ не связано с экранированием противоположных зарядов, а происходит в результате гидролиза солевых связей в ПКК.



Действительно, при погружении образцов ПКК в водно-спиртовые смеси повышается pH (в интервале от 7 до 10), что указывает на протекание реакции (5). Равновесие этой реакции можно практически нацело сместить вправо, т.е. разрушить комплекс, увеличивая объем окружающей гель жидкости. Иными словами, добавление органического растворителя, разрушающего гидрофобные связи, переводит систему из режима кооперативного многоточечного взаимодействия между полианионными фрагментами сетки и мицеллярными кластерами к обычному взаимодействию

сетчатого полиона с малыми противоионами ПАВ. Добавление низкомолекулярной соли (NaCl) в водно-спиртовые смеси дополнительно дестабилизирует ПКК и приводит в конечном счете к их полному разрушению и выделению ионов ПАВ в окружающий раствор.

Диссоциация ПКК (СПА-ПАВ) в водно-спиртовых средах сопровождается резким увеличением степени набухания комплексов H – на порядок и более. На рис. 3 представлены зависимости H для ПКК (СПА-ДП) (кривые 1 и 2) и ПКК (СПА-ЦП) (кривые 3 и 4) от состава смесей вода-этанол и вода-изопропанол. Существенное увеличение набухаемости комплексов естественно связать с разрушением мицелл ПАВ, иммобилизованных в сетчатом полизелектролите, которое сопровождается появлением осмотически активных подвижных противоионов ПАВ. Из приведенных на рис. 3 данных видно, что объемная доля спирта в смеси, при которой наблюдается скачкообразное увеличение H , зависит от длины алифатических радикалов ПАВ, природы спирта и температуры. Чем длиннее углеводородный фрагмент ПАВ, тем стабильнее ПКК и тем при более высокой концентрации спирта происходит резкое увеличение степени набухания ПКК.

Из рис. 3 видно, что зависимости степени набухания ПКК от состава смесей вода-спирт имеют экстремальный характер. Уменьшение степени набухания при переходе к средам, содержащим малые количества воды, по-видимому, обусловлено понижением диэлектрической постоянной среды и соответственно увеличением степени связывания противоионов ПАВ.

Следует отметить сильное влияние температуры на устойчивость поликомплексов и их способность набухать в водно-спиртовых средах. С ростом температуры кривые набухания смещаются в область меньших концентраций спирта (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3б и 3б, а также кривые 3 и 4 на рис. 3б). Таким образом, повышение температуры приводит к деколлапсу поликомплексных гелей, причем процесс коллапс-деколлапс обратим и многократно воспроизводится при периодическом изменении температуры. Обнаруженное нами влияние температуры на степень набухания таких систем может представить интерес для создания и моделирования термочувствительных механохимических систем.

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. Musabekov K., Abilov Zh., Beisebekov M. // Makromol. Chem. 1984. B. 185. № 7. S. 1403.
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. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаикин В.А., Ярославов А.А., Топчиев Д.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 595.
8. Хандурин Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // М., 1992. 26 с. Деп. в ВИНИТИ 11.12.92. № 3500.
9. Rogacheva V.B., Chandurina Yu.V., Zezin A.B. // Network 91. Conference "Polymer Network: Synthsis, Stracture and Properties". Moscow, 1991. P. 49.
10. Khandurina Yu.V., Agamalyan M.M., Alexeev V.L., Evtmenenko G.A., Dembo A.T., Rogacheva V.B., Zezin A.B. // Preprint № 1745 of Leningrad Nuclear Phisics Institute. Leningrad, 1991.
11. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Справочник. Л.: Химия, 1979.
12. Крюкова Г.Н., Синева А.В., Касаикин В.А., Маркина З.Н. // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 3. С. 457.
13. Крюкова Г.Н., Синева А.В., Касаикин В.А., Маркина З.Н. // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 4. С. 660.
14. Рогачева В.Б., Превыш В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2120.
15. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Превыш В.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 2. С. 399.
16. Василевская В.В., Крамаренко Е.Ю., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1062.

Stability of Polycomplexes of Network Polyelectrolytes with Surface-Active Substances in Aqueous-Salt and Aqueous-Organic Media

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

*Moscow State University
Moscow, 119899 Russia*

Abstract – The stability of polymer-colloid complexes of network sodium polyacrylate with various cationic surface-active substances in aqueous-salt and aqueous-organic media was studied. The stability of such complexes at small concentrations of a low-molecular electrolyte is determined by the concentration of a molecular-disperse surface-active substance in the medium. At large electrolyte concentrations (of the order of 0.45 mol/l), the destruction of the polymer-colloid complexes represents a cooperative process of detachment of the micellar clusters of the surface-active substance from segments of the oppositely-charged network. The introduction of an organic solvent (alcohol) in the system produces destruction of the complexes, which is accompanied by a sharp increase in the swelling ability of polycomplex gels.