

УДК 541(64+18)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛАБОСШИТОГО АНИОННОГО ГЕЛЯ С ЭМУЛЬГАТОРОМ ПОЛИСТИРОЛЬНОГО ЛАТЕКСА¹

© 1995 г. Н. Л. Ситникова*, Е. Е. Махаева*, С. Г. Стародубцев*, Н. И. Прокопов**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899 Москва, Ленинские горы

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 26.04.94 г.

Исследовано взаимодействие слабосшитого анионного геля на основе полиметакрилата натрия с цетилпиридиний хлоридом – эмульгатором полистирольного латекса. Анионный гель эффективно поглощает эмульгатор латекса, что приводит к коллапсу геля и коагуляции латекса. Зависимость массы геля от концентрации ПАВ, вводимого в систему вместе с латексом, аналогична таковой для ПАВ, непосредственно вводимого в водный раствор.

В последние годы новым направлением исследований полимеров является теоретическое и экспериментальное исследование физики и химии гидрогелей, синтезированных в условиях большого разбавления [1]. В этом аспекте особенно интересны полиэлектролитные сетки (ПЭС). Слабосшитые ПЭС взаимодействуют с линейными нейтральными и заряженными макромолекулами, противоположно заряженными мицеллообразующими ПАВ [2 - 9]. В водной среде набухшие ПЭС эффективно поглощают противоположно заряженные ПАВ, образуя комплексы. Взаимодействие ионов ПАВ с сеткой сопровождается их агрегацией в геле. Явление эффективной сорбции ПАВ противоположно заряженными ПЭС открывает новую возможность регулирования стабильности коллоидных дисперсий, стабилизованных ионогенными ПАВ.

Одним из распространенных способов получения полимеров является эмульсионная полимеризация. В качестве дисперсионной среды чаще всего используют воду, а для стабилизации эмульсии – мыла. При этом в ряде случаев возникают проблемы, связанные с очисткой конечного продукта от эмульгатора и коагуляцией латекса. С практической точки зрения важно регулировать стабильность коллоидных дисперсий латекса.

В связи с изложенным выше представляет интерес взаимодействие слабосшитых ПЭС с эмульгаторами коллоидных дисперсий. Цель настоящей работы – исследовать взаимодействие ПЭС на основе полиметакрилата натрия с полистирольным латексом, стабилизированным ионогенным ПАВ.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4187) и Международного научного фонда (грант № MGT000).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гели получали радикальной полимеризацией метакриловой кислоты (МАК) (30%) и акриламида (70%) в присутствии эквимолярного по отношению к МАК количества NaOH в 10%-ном водном растворе и спивателя N,N'-метиленбисакриламида (1 и 200 звеньев мономера). В качестве инициатора использовали редокс-систему персульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтлендиамин в эквимолярном соотношении (4.4×10^{-3} моль/л). Полимеризацию проводили 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. Влагосодержание набухшего до равновесия геля составляло 98.2%.

Полученные цилиндрические образцы разрезали на диски одинаковой толщины (масса 0.25 ± 0.02 г), помещали в закрытые сосуды, содержащие рассчитанные количества латекса, ПАВ и воды, и выдерживали в термостате при заданной температуре до достижения постоянной массы. Объем воды в сосудах составлял 4×10^5 мл в расчете на 1 моль заряженных звеньев сетки. Степень набухания образцов характеризовали отношением m/m_0 , где m – текущая масса образца, m_0 – исходная масса равновесно набухшего в воде геля.

В работе использовали полистирольный латекс, полученный методом эмульсионной полимеризации. Соотношение объемов фаз мономер : вода составляло 1 : 10, концентрация инициатора ДАК в среде мономера 0.05 моль/л, концентрация эмульгатора цетилпиридиний хлорида (ЦПХ) – 1 мас. % в расчете на водную фазу. Полимеризацию проводили при 60°C, контроль степени пре-

вращения мономера осуществляли методом дилатометрии.

Эффективность поглощения ЦПХ гелем характеризовали эффективным коэффициентом распределения $K = C_g/C_s$, где C_g и C_s – концентрации ЦПХ в фазе геля и раствора соответственно. Значения K рассчитывали по формуле

$$K = (M - DV_s \varepsilon^{-1}) \varepsilon / (VD),$$

где M – количество молей ЦПХ в системе, ε – коэффициент экстинкции в максимуме поглощения, V – равновесный объем геля, V_s – объем раствора, D – оптическая плотность раствора при равновесии. Оптическую плотность определяли на спектрофотометре "Hitachi 150-20".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ранее проведенных исследованиях было показано, что насыщение анионной сетки катионными ПАВ сопровождается переходом гелей в сколлапсированное состояние [6]. Аналогичное явление наблюдается при помещении анионного геля на основе сополимера ПМАК–Na и акриламида в раствор полистирольного латекса. На рис. 1 приведены зависимости равновесной относительной массы образцов m/m_0 от соотношения концентраций ионов ПАВ и сетки в системе при добавлении ЦПХ (кривая 1) и латекса (кривая 2). Наблюдаемые зависимости типичны для систем ПЭС–противоположно заряженное ПАВ. В обеих системах в области значений θ (отношение количества ионов ЦПХ к общему числу заряженных звеньев сетки) менее 0.5 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 изменяться при добавлении новых порций ПАВ или латекса. Полученные данные свидетельствуют о поглощении гелем ЦПХ из раствора латекса.

Эффективность поглощения ЦПХ гелем характеризуется его коэффициентом распределения в системе гель–вода. На рис. 2 представлена зависимость эффективной константы распределения K от количества ПАВ в системе. Зависимость имеет ярко выраженный максимум при $\theta = 1.0$. При этом значении θ концентрация катионов детергента в геле в 10^3 раз выше, чем в окружающем растворе. Таким образом, эффективность поглощения ЦПХ гелем высока. Увеличение значений K при небольших концентрациях ПАВ есть результат значительного уменьшения объема геля. При высоких значениях $\theta > 1$ наблюдается насыщение анионной сетки катионами ЦПХ и значение K резко уменьшается.

Важным вопросом при рассмотрении данных систем является кинетика коллапса геля, индуци-

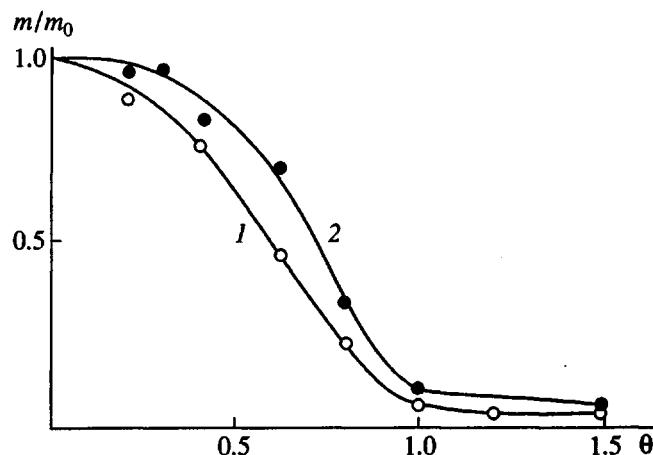


Рис. 1. Зависимость равновесной относительной массы геля m/m_0 от θ – отношения количества ионов ЦПХ к общему числу заряженных звеньев сетки в водном растворе (1) и в растворе латекса (2).

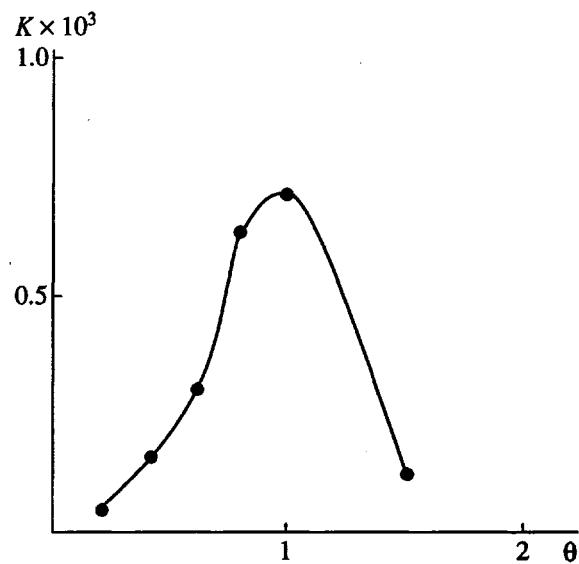


Рис. 2. Зависимость от θ эффективной константы распределения ЦПХ K в системе гель–вода.

рованного взаимодействием геля с ЦПХ, стабилизирующим латекс. В связи с этим было изучено влияние исходной концентрации латекса на погложение ЦПХ анионным гелем. На рис. 3 представлены кривые изменения относительной массы образцов геля ПМАК–Na в процессе взаимодействия с латексом (кривые 1, 3, 5) и с ЦПХ (кривые 2, 4, 6). Увеличение концентрации ЦПХ приводит к заметному возрастанию скорости коллапса. Начальная скорость коллапса (производная отношения m/m_0 по времени) возрастает в десятки раз при увеличении начальной концентрации ПАВ в растворе. Из сравнения кинетичес-

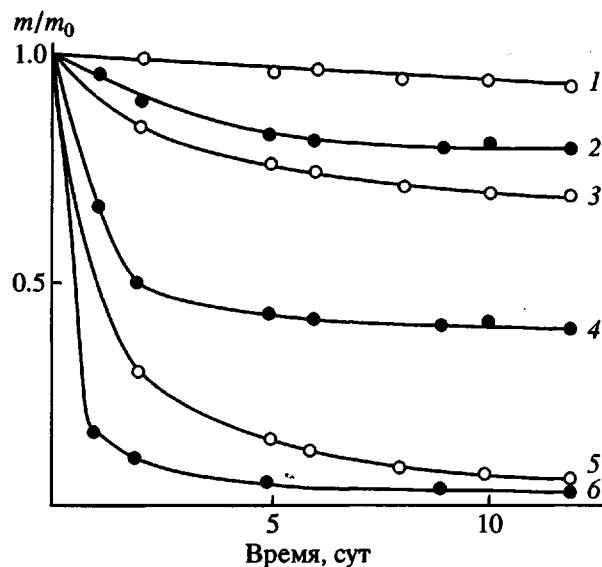


Рис. 3. Кинетика изменения относительной массы геля m/m_0 при взаимодействии с латексом (1, 3, 5) и ЦПХ (2, 4, 6). $\theta = 0.2$ (1, 2), 0.6 (3, 4) и 1.5 (5, 6).

ких кривых коллапса геля, индуцированного взаимодействием с ЦПХ и с латексом, следует, что при всех исследованных концентрациях ПАВ переход в сколлапсованное равновесное состояние в случае с латексом происходит несколько медленнее. Это, вероятно, можно объяснить тем, что часть ионов ЦПХ связана с латексом и, следовательно, не принимает участия в процессе взаимодействия с гелем.

Полученные результаты представляют интерес с практической точки зрения. Так, при $\theta = 0.2$ в рассматриваемой системе в результате взаимодействия анионного геля на основе полиметакрилата натрия с эмульгатором полистирольного ла-

текса наблюдается коагуляция латекса. Причиной коагуляции является сорбция дегергента гелем ПМАК-На. Здесь следует отметить, что на основании проведенных исследований можно оценить количество дегергента, поглощенного гелем из раствора латекса, и оценить состав латекса. Это можно сделать, зная изменение массы геля – зависимость m/m_0 от θ (рис. 1) и зависимость эффективной константы распределения K от θ (рис. 2). Таким образом, полиэлектролитные сетки можно использовать в качестве регуляторов концентрации ПАВ на поверхности латексных частиц, что дает возможность управлять стабильностью латексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Khokhlov A.R., Starodubtsev S.G., Vasilevskaya V.V. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 123.
- Рябина В.Р., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.
- Карильянц Н.С., Стародубцев С.Г., Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 403.
- 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.
- Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 184.
- Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtsev S.G. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 4779.
- Василевская В.В., Крамаренко Е.Ю., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1062.
- Филиппова О.Е., Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 82.
- Ле Минь Тхань, Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 408.

Interaction of Lightly Cross-Linked Anionic Gel with Emulsifier of Polystyrene Latex

N. L. Sitnikova*, E. E. Makhaeva*, S. G. Starodubtsev*, and N. I. Prokopov**

* Moscow State University, Moscow, 119899 Russia

** Lomonosov Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract – Interaction of lightly cross-linked sodium poly(methacrylate) gel with cetylpyridinium chloride- an emulsifier of the polystyrene latex was studied. Anionic gel absorbs latex emulsifier effectively resulting in gel collapse and latex coagulation. The dependence of gel mass on surfactant concentration added into the system with latex similar to that when surfactant added directly in the aqueous solution.