

УДК 541(64+49).547.82

СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНОГО КОМПЛЕКСА, ОБРАЗОВАННОГО КАТИОНАМИ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ И ПОЛИАКРИЛАТИОНАМИ¹

© 1997 г. А. Б. Бобров*, Е. Е. Скорикова*, С. Н. Сульянов**, В. Б. Рогачева*,
А. Б. Зезин*, В. А. Кабанов*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

**Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук
117333 Москва, Ленинский пр., 59

Поступила в редакцию 03.06.96 г.
Принята в печать 17.06.96 г.

Изучены структура и сорбционные свойства стехиометричного полимер-коллоидного комплекса, который образован полиакрилатами и катионами цетилпиридиния и фактически представляет собой цетилпиридиниевую соль полиакриловой кислоты. Показано, что комплекс построен из положительно заряженных ламелей катионов ПАВ, связанных солевыми связями с полиакрилатом, причем алифатические радикалы цетилпиридиния внутри ламелей образуют кристаллическую гексагональную упаковку. Амфи菲尔ный по своей природе полимер-коллоидный комплекс способен ограниченно набухать в воде и в различных по полярности органических растворителях. Набухание в воде и малополярных органических веществах сопровождается глубокой перестройкой структуры комплекса. Обнаружено, что при совместной сорбции насыщенных паров воды и малополярных органических веществ равновесная степень набухания комплекса заметно возрастает по сравнению с аддитивной.

К настоящему времени опубликовано значительное число оригинальных и обзорных работ, посвященных амфи菲尔ным полимер-коллоидным комплексам (ПКК) – продуктам взаимодействия полиэлектролитов и мицеллообразующих ПАВ [1–4]. Такие комплексы образуются в результате конденсации амфи菲尔ных ионов ПАВ на противоположно заряженных полионах при концентрациях ПАВ значительно ниже ККМ. Интерес к ПКК обусловлен широкими возможностями их практического применения, например, в качестве эффективных флокулянтов [5]. ПКК оказались также весьма эффективными средствами для извлечения из водных сред растворенных или диспергированных в них органических веществ различной природы [6]. Сегодня прикладные исследования заметно опережают в развитии фундаментальные исследования, направленные на выяснение структуры и физико-химических свойств ПКК. Настоящая работа посвящена изучению структуры и сорбционных свойств в водно-органических средах типичного ПКК – продукта взаимодействия полиакрилата натрия (ПА-На) и цетилпиридиний бромида (ЦПБ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ПКК использовали ПА-На, полученный нейтрализацией ПАК (опытный завод НИИ полимеров, г. Дзержинск, $\bar{M}_w = 2 \times 10^5$) на триевой щелочью до $\text{pH} \sim 8.5$, и ЦПБ фирмы "Serva" (ФРГ). ПКК получали путем смешения водных растворов, содержащих эквимольные количества ПА-На и ЦПБ: раствор ЦПБ добавляли по каплям при интенсивном перемешивании к 0.1 М раствору ПА-На при 60°C. Полученный мелкодисперсный осадок несколько раз промывали дистиллированной водой, фильтровали на капроновом фильтре, сушили сначала на воздухе, а затем в вакууме при 20°C до постоянного веса. Состав наосадочной жидкости контролировали методами потенциометрического титрования и спектрофотометрически. Потенциометрическое титрование и измерение pH растворов проводили на универсальном pH-метре pH 83 Autocal pH Meter (Дания). Концентрацию ЦПБ определяли на спектрофотометре "Hitachi 150-20" (Япония) по интенсивности поглощения пиридиниевой группы при длине волны $\lambda = 259$ нм (коэффициент экстинкции 4100 л/моль см). Во всех опытах использовали дистиллированную воду и органические вещества квалификации х. ч.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32214а).

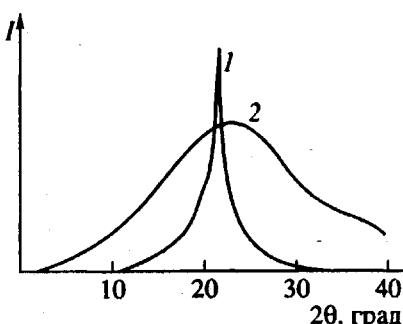


Рис. 1. Дифрактограммы сухого (1) и набухшего в воде (2) образцов ПКК (ПА-ЦП), полученные при 20°C.

Равновесную степень набухания ПКК $H = (m_2 - m_1)/m_1 \times 100\%$ (m_1 – масса сухого, а m_2 – масса набухшего полимера) определяли весовым методом при комнатной температуре. Калориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler TA 4000" (Швейцария) при постоянной скорости сканирования 10 град/мин. Рентгенографические измерения в малых и больших углах осуществляли на автоматическом дифрактометре с двумерным детектором высокого разрешения КАРД-б, используя излучение СиК α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) и графитовый монохроматор, при комнатной температуре. Дифрактограммы получали методом "на просвет"; зависимость интенсивности I от угла дифракции 2θ находили по методике [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При смешении водных растворов, содержащих эквимольные количества ПА-На и ЦПБ, образуется осадок. После его отделения в надосадочной жидкости не остается ни полиакрилатионов, ни цетилпиридиниевых катионов. Это означает, что осадок представляет собой стехиометрический ПКК (ПА-ЦП) или, иными словами, водонерастворимую цетилпиридиниевую соль ПАК. Соответствующая реакция показана на схеме

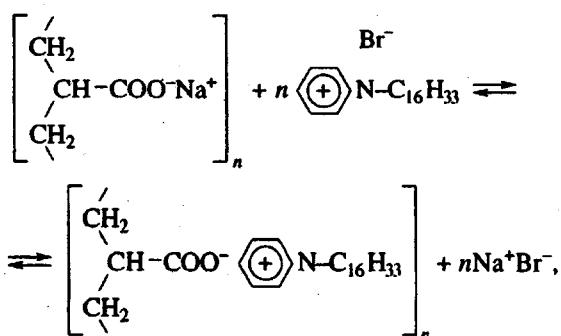


Схема 1.

Структура полученного ПКК изучена методами малоуглового и широкоуглового рентгеновского рассеяния и ДСК.

В нашей предыдущей работе [8] приведены результаты исследования структуры ПКК, образованных слабосшитым ПА-На и различными катионными ПАВ (алкилпиридиний- и алкилтриметиламмоний галогенидами). Показано, что такие комплексы построены из положительно заряженных ламелей ионов ПАВ, электростатически связанных с отрицательно заряженными фрагментами полиэлектролитной сетки. Катионы ПАВ в ПКК располагаются перпендикулярно цепочке полианиона, при этом углеводородные радикалы ПАВ в ламелях частично перекрываются, как показано на схеме

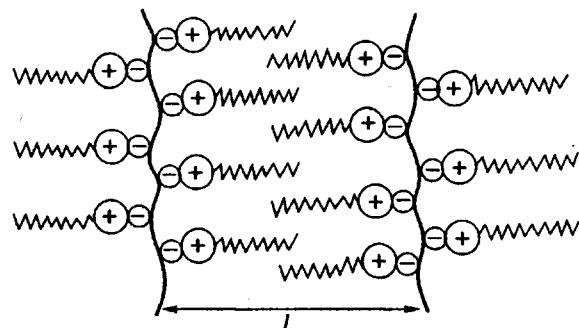


Схема 2.

Алифатические радикалы ПАВ при достаточной длине углеводородной цепи (16 атомов углерода и более) внутри ламеллярных агрегатов образуют кристаллическую гексагональную структуру. Существенно, что параметры структуры в случае линейных полианионов и их слабосшитых сетчатых аналогов практически не различаются.

По данным малоуглового рентгеновского рассеяния период ламеллярной структуры l (схема (2)) для сухого образца ПКК (ПА-ЦП) составляет 33 Å и совпадает со значением l для ПКК, образованного слабосшитым или линейным ПА-На и цетилтриметиламмоний бромидом [8]. На широкоугловом рентгеновской дифрактограмме сухого образца ПКК (ПА-ЦП) (рис. 1, кривая 1) имеется кристаллический пик с параметром Вульфа-Брэгга $d = 4.2 \text{ \AA}$. Это свидетельствует о регулярной гексагональной упаковке алифатических радикалов цетилпиридиния в ламелях. На термограмме ДСК сухого ПКК (ПА-ЦП) (рис. 2) наблюдается пик при температуре около 40°C, соответствующий плавлению кристаллических ламелей ПКК, и отсутствует пик плавления свободного ЦПБ при 70°C. Это означает, что ПКК представляет собой индивидуальное соединение. Его энталпия плавления $\Delta H_{\text{пп}}$ составляет 35–40 Дж/г. Найденные значения температуры и теплоты плавления ПКК (ПА-ЦП) практически совпадают с таковыми для ранее изученных ПКК, образованных

слабосшитым ПА-Na и цетилтриметиламмоний бромидом и цетилпиридиний бромидом [8].

Полученный нами стехиометричный ПКК способен сорбировать как полярные, так и неполярные вещества. Это отражает его амфи菲尔ную природу: полярные участки ПКК включают ионогенные группы полиэлектролита и ПАВ, связанные друг с другом солевыми связями, а неполярные образованы гидрофобными алифатическими радикалами ПАВ, встроенными в ламелярные мицеллы. На рис. 3 приведены кинетические кривые сорбции насыщенных паров воды и различных малополярных органических веществ образцами ПКК (ПА-ЦП). Равновесная степень набухания H этих образцов в насыщенных парах воды и органических веществ представлена в табл. 1 вместе со значениями диэлектрической проницаемости сорбатов. Интересно, что между величиной H и диэлектрической проницаемостью растворителей ϵ нет простой корреляции. Так, значения H для насыщенных паров гептана ($\epsilon = 1.8$) и ацетона ($\epsilon = 21.5$) совпадают, хотя диэлектрические проницаемости этих соединений различаются более, чем на порядок. Из табл. 1 видно, что ПКК (ПА-ЦП) хорошо набухает в хлороформе, четыреххлористом углероде и диэтиловом эфире, имеющих низкие значения ϵ . В работе [9] также не было обнаружено корреляции между растворимостью широкого круга аналогичных ПКК и диэлектрической проницаемостью органических растворителей. Изученные ПКК хорошо растворялись лишь в растворителях, способных сольватировать как неполярные, так и полярные участки ПКК.

Вместе с тем очевидно, что вода и малополярные органические растворители преимущественно сольватируют различные по полярности области ПКК. Органические вещества сорбируются главным образом внутренней неполярной частью ламелярных мицелл ПАВ, а вода – полярными областями ПКК, включающими ионогенные группы полиэлектролита и ПАВ.

Из табл. 1 видно, что равновесная степень набухания ПКК (ПА-ЦП) при сорбции насыщенных паров воды составляет 65%. При этом на каждую пару ионов, образующих солевую связь в ПКК, приходится в среднем 14 молекул воды. Молекулы воды не только гидратируют ионогенные группы, но также проникают в гидрофобные области ПКК [8]. Последнее приводит к разрыванию мицеллярной фазы и, в конечном счете, к полному разрушению гексагональной упаковки алифатических радикалов ПАВ и аморфизацию ламелей, включенных в ПКК. Соответственно на широкоугловой рентгеновской дифрактометрии набухшего в воде образца ПКК (ПА-ЦП) обнаруживается диффузное гало (рис. 1, кривая 2), а на термограмме ДСК исчезает пик плавления кристаллических ламелей. Сорбция органических растворителей также способствует разупорядочению структуры ПКК. Это проявляется в уширении или в полном исчезновении пика плавления ламелей на термограммах ДСК образцов ПКК, набухших, например, в толуоле или эфире.

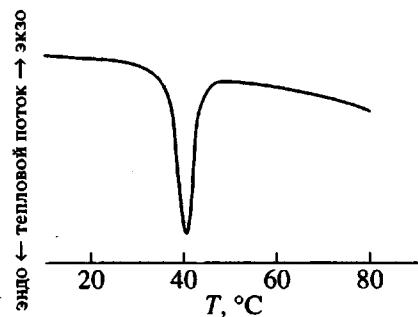


Рис. 2. Термограмма ДСК сухого ПКК (ПА-ЦП).

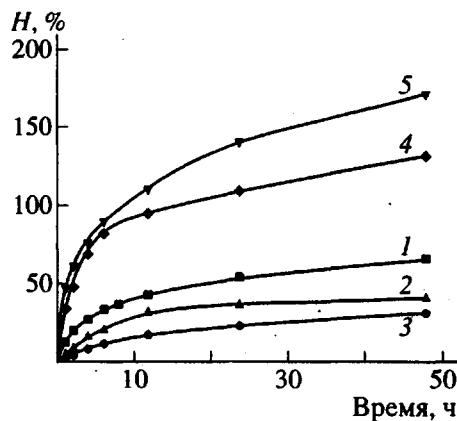


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции образцами ПКК (ПА-ЦП) насыщенных паров воды (1), толуола (2), диоксана (3), четыреххлористого углерода (4) и хлороформа (5). $T = 20^\circ\text{C}$.

также способствует разупорядочению структуры ПКК. Это проявляется в уширении или в полном исчезновении пика плавления ламелей на термограммах ДСК образцов ПКК, набухших, например, в толуоле или эфире.

Таблица 1. Равновесные значения степени набухания стехиометричного ПКК (ПА-ЦП) в насыщенных парах воды и органических растворителях*

Сорбат	ϵ	H , мас. %
Вода	81	65
Толуол	2.4	40
Гептан	1.8	40
Ацетон	21.5	40
1,4-Диоксан	2.2	30
Диэтиловый эфир	4.3	140
Четыреххлористый углерод	2.2	130
Хлороформ	4.8	170

* При 20°C

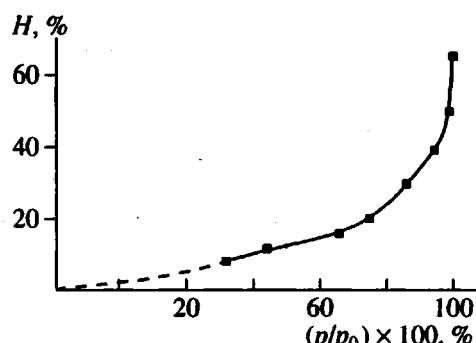


Рис. 4. Изотерма сорбции паров воды комплексом (ПА-ЦП). $T = 20^\circ\text{C}$.

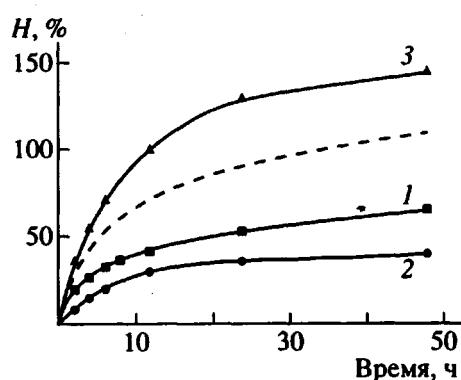


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции насыщенных паров воды (1), толуола (2) и их смеси (3) образцом ПКК (ПА-ЦП). Штриховая линия – аддитивная кривая. $T = 20^\circ\text{C}$.

Разрушение кристаллической структуры ПКК в результате сорбции паров различных растворителей проявляется также и на изотермах сорбции. В качестве примера на рис. 4 приведена изотерма сорбции паров воды образцом ПКК (ПА-ЦП). Видно, что она вогнута, и равновесное содержание сорбированной воды остается сравнительно небольшим вплоть до значений $p/p_0 \sim 0.8$. На этом участке кривой молекулы воды связываются пре-

имущественно ионными парами, включенными в упорядоченные области, а также ионогенными группами, расположенными в дефектных областях структуры ПКК. При относительной влажности воздуха $p/p_0 > 0.9$ масса сорбированной воды резко увеличивается, что, по-видимому, обусловлено разрушением кристаллической упаковки мицелл ПКК (ПА-ЦП).

Тем не менее, как видно из табл. 1, равновесные степени набухания образцов ПКК (ПА-ЦП) в насыщенных парах воды не очень велики. Это, вероятно, объясняется сохранением сегрегации алифатических радикалов ПАВ в водной среде. Набухание ПКК в парах органических растворителей, напротив, ограничивается благодаря сохранению более или менее жесткого, в зависимости от полярности сорбата, каркаса из ионогенных групп. В связи с этим представляло интерес изучить совместную сорбцию образцом ПКК паров воды и малополярного органического растворителя. Сухие образцы ПКК (ПА-ЦП) помещали в экскаторы, в которых одновременно находились соответствующие органические жидкости и дистиллированная вода. Оказалось, что в случае несмешивающихся с водой органических веществ, таких как гептан или толуол, степень набухания ПКК возрастала по сравнению с аддитивной. На рис. 5 представлены кинетические кривые сорбции насыщенных паров воды, толуола и смеси насыщенных паров воды и толуола. Для сравнения приведена также аддитивная кривая (штриховая линия), полученная суммированием ординат кривых 1 и 2. Видно, что равновесная степень набухания ПКК при совместной сорбции на ~30% превышает аддитивное значение.

Мы изучили также растворимость стехиометрического ПКК (ПА-ЦП) в различных органических растворителях. Полученные данные приведены в табл. 2, из которой видно, что ПКК растворим только в хлороформе. Следует отметить, что ПКК (ПА-ЦП) легко растворяется в смесях воды и полярных органических веществах, таких как азеотропная смесь этанол–вода (96 : 4 об. %), ацетон–вода (9 : 1 об. %), диоксан–вода (9 : 1 об. %).

Таблица 2. Растворимость стехиометрического ПКК (ПА-ЦП) в воде и в органических растворителях (концентрация ПКК 1.5×10^{-6} осново-моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$)

Растворитель	Растворимость ЦПБ	Растворимость ПКК
Вода	Растворим ниже ККМ	Нерастворим
Ацетон	Растворим	Набухает
Хлороформ	»	Растворим при нагревании
Диэтиловый эфир	Нерастворим	Сильно набухает
Толуол	»	Набухает
Гептан	»	»
1,4-Диоксан	»	»
Четыреххлористый углерод	»	Сильно набухает

Здесь особенно ярко проявляется синергизм действия воды и органических растворителей, смешивающихся с водой. Поведение различных ПКК в смесях воды и полярных органических веществ подробно изучено в работе [10]. Хорошая растворимость ПКК в таких системах объяснена практически полной диссоциацией комплексов на поликононы и ионы ПАВ, т.е. разрушением ПКК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schirahama K., Sugimoto S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. V. 54. № 2. P. 377.
2. Goddard E.D. // Colloids Surf. 1986. V. 19. P. 301.
3. Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins / Ed. by Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. Boca Raton: CPC Press, 1993.
4. Зезин А.Б., Фельдштейн М.М. // Молек. биология. 1974. Т. 8. № 1. С. 142.
5. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касацкин В.А., Ярославов А.А., Топчев Д.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 595.
6. Касацкин В.А., Бородулина Т.А., Кабанов Н.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 803.
7. Sulyanov S.N., Popov A.N., Kheiker D.M. // J. Appl. Cryst. 1994. V. 27. P. 934.
8. Хандуриня Ю.В., Дембо А.Т., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 2. С. 235.
9. Бакеев К.Н., Ян Мин Шу, Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 4. С. 450.
10. Абилов Ж.К., Шестернин С.Л., Мусабеков К.Б., Бондарев В.В. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1991. № 5. С. 56.

The Structure and Sorption Properties of a Polymer–Colloid Complex Formed by Cetylpyridinium Cations and Polyacrylate Anions

A. B. Bobrov*, E. E. Skorikova*, S. N. Sul'yanov**, V. B. Rogacheva*,
A. B. Zezin*, and V. A. Kabanov*

* Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

** Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 59, Moscow, 117333 Russia

Abstract—The structure and sorption properties of a stoichiometric polymer–colloid complex, formed by polyacrylate anions and cetylpyridinium cations, were studied. The complex is essentially a cetylpyridinium salt of polyacrylic acid and comprises positively charged surfactant lamellae linked by salt bonds to polyacrylate anions. The aliphatic radicals of cetylpyridinium form a crystalline hexagonal packing inside the lamellae. The polymer–colloid complex has an amphiphilic character and is capable of limited swelling in water and organic solvents of various polarities. The swelling in water and low-polarity organic substances is accompanied by strong modification of the complex structure. During the co-adsorption of saturated vapors of water and low-polarity organic substances, the equilibrium degree of swelling was markedly greater as compared to that following from the additive model.