

УДК 541(64+183)

## РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ СЕТЧАТЫЙ ПОЛИАНИОН-ЛИНЕЙНЫЙ ПОЛИКАТИОНАНИОННОЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО<sup>1</sup>

© 1997 г. О. А. Новосольцева, Т. В. Крупенина, С. Н. Сульянов, Н. Н. Бельченко,  
В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов

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

Поступила в редакцию 08.12.96 г.  
Принята в печать 18.02.97 г.

Изучено взаимодействие между стехиометрическими интерполиэлектролитными комплексами (сетчатый поликарилат натрия–линейный полиамин) и анионными поверхностно-активными веществами. Впервые установлено, что поликомплексные гели способны эффективно сорбировать анионные поверхностно-активные вещества. Движущей силой процесса является реакция замещения, приводящая к образованию полимер-коллоидного комплекса (линейный полiamин-анионное поверхность-активное вещество) в объеме сетчатой матрицы. Методами рентгенографии в больших и малых углах и ДСК исследована структура продуктов реакции. Показано, что сетчатая матрица не препятствует формированию ламеллярной структуры мицеллярной фазы, характерной для полимер-коллоидных комплексов.

К настоящему времени достаточно подробно изучено взаимодействие в двойных системах, включающих либо линейный (ЛПЭ), либо сетчатый (СПЭ) полиэлектролит и противоположно заряженные амфи菲尔ные ионы поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1–3]. В литературе описаны также конкурентные реакции, протекающие в тройных системах, включающих интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК) противоположно заряженных линейных полионов и анионные ПАВ [4, 5]. Было показано, в частности, что мицеллообразующие сульфо- и карбоксилатодержащие ПАВ при достижении некоторых критических концентраций в водном растворе способны вытеснять полиметакрилат-анионы из нестехиометрического ИПЭК, образованного полиметакрилатом натрия и поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом (ПВПЭБ) [5].

Настоящая работа представляет собой следующий шаг в указанном направлении. Она посвящена исследованию конкурентных взаимодействий в тройных системах СПЭ–ЛПЭ–анионный мицеллообразующий ПАВ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ЛПЭ использовали фракцию ПВПЭБ со средневесовой степенью полимеризации  $\bar{P}_w = 700$  ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.2$ ); полиэтиленимин

(ПЭИ) фирмы “Tokio Kasei” (Япония) и поли-N,N'-диметиламиноэтилметакрилат (ПАЭМ),  $\bar{P}_w = 640$ .

Гель слабосшитого поликарилата натрия (СПА-На) получали радикальной сополимеризацией акриловой кислоты с N,N'-метиленбисакриламидом (1% от массы мономера) в 10%-ном водном растворе, используя в качестве инициаторов персульфат аммония и метабисульфит натрия (по 0.2% от массы мономера) [3]. Полученный гель нейтрализовали эквимольным количеством раствора NaOH. Равновесно набухший полностью ионизованный гель имеет степень набухания  $H = (m_n - m_c)/m_c \approx 1500$  ( $m_n$  и  $m_c$  – массы набухшего и сухого образца).

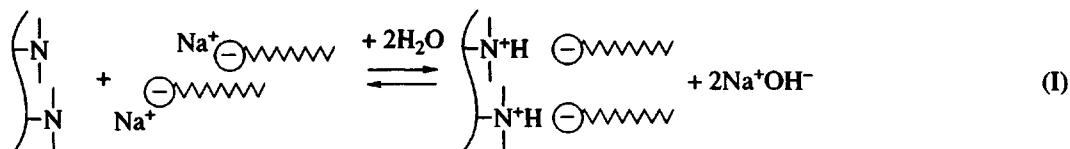
В работе использовали сульфосодержащие ПАВ: додецилсульфат натрия (ДДС-На), цетилсульфат натрия (ЦС-На), тетрадецилсульфонат натрия (ТДС-На) фирмы “Serva” (Германия) и додецилбензосульфонат натрия (ДДБС-На) фирмы “Tokio Kasei” без дополнительной очистки. Каприлат и капринат натрия получали из соответствующих карбоновых кислот квалификации ч. д. а. по методике [5].

Концентрацию ДДБС-На и ПВПЭБ в растворах определяли спектрофотометрически по интенсивности поглощения при  $\lambda = 260$  нм ( $\epsilon = 420$ ) и  $\lambda = 257$  нм ( $\epsilon = 2700$ ) соответственно. Для измерений использовали спектрофотометр “Hitachi 150-20” (Япония). Концентрацию каприлата и каприната натрия определяли потенциометрическим титрованием на pH-метре “Radiometer

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

рНМ-83" (Дания). Точность измерений  $\pm 0.02$  ед. рН.

Концентрацию ДДС-На определяли по специально разработанной методике потенциометрического титрования смеси ДДС-На с избытком



На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования водного раствора свободного ПАЭМ, эквимольной смеси ПАЭМ и ДДС-На, а также их смеси состава [ПАЭМ] : [ДДС-На] = 2 : 1. Как видно из рис. 1, кривые титрования смесей ДДС-На и ПАЭМ располагаются при рН значительно более высоких, чем кривые титрования свободного полиамина, что обусловлено протеканием реакции (I) и образованием устойчивого комплекса ПАЭМ-ДДС. Первый скачок A на кривой титрования смеси ДДС-На с двукратным избытком ПАЭМ при рН 7.5–7.8 соответствует завершению реакции (I). Количество образовавшихся при этом ионных пар  $\text{---N}^+ \text{---H} \text{---}$  совпадает с количеством ПАВ в растворе. Второй скачок B в кислой среде при рН 4–4.5 отвечает оттитровыванию свободного ПАЭМ, введенного в двукратном избытке в смесь. Предложенный метод титрования является универсальным и может быть использован для определения концентраций различных ионогенных ПАВ.

При построении изотерм связывания ДДС-На с полионами равновесные концентрации ПАВ определяли при помощи ион-селективного электрода. Пластифицированную пленочную мембрану электрода готовили по методике [6] путем растворения ПВХ, пластификатора (*o*-нитрофенил-октилового эфира) и электродно-активного компонента – *tris*-[(2-(2-дифенилфосфенил)фенокси)этил]амина в ТГФ. Содержание последнего составляло 5 мас. %, соотношение ПВХ : пластификатор = 1 : 2. Полученный ион-селективный электрод кондиционировали в  $5 \times 10^{-3}$  моль/л растворе ДДС-На в течение 1 суток. В качестве внешнего электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод ЭВЛ-1М3. Измерения проводили, используя иономер И-130 (Россия).

Рентгеновские измерения осуществляли на автоматическом дифрактометре с двумерным детектором высокого разрешения (Институт кристаллографии РАН) с использованием монохроматизированного излучения  $\text{CuK}_\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ . Для получения зависимости интенсивности от угла рассеяния использовали методику усреднения по дифракционным конусам [7]. Температуры плавления образцов ПАВ и поликомплексов определяли на дифференциальном сканирующем кало-

риметре "Mettler TA4000" (Швейцария) при скорости нагревания 10 град/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе изучали реакции в тройных системах, включающих СПА-На, ЛПЭ (ПВПЭБ или ПЭИ·HCl) и анионный сульфо- или карбоксилсодержащий мицеллообразующий ПАВ. Исходными объектами служили стехиометрические ИПЭК (СИПЭК). Их получали, помешая образцы равновесно набухшего геля СПА-На (масса 2–5 г), в раствор ПВПЭБ или ПЭИ, предварительно ионизованного добавлением HCl. Оказалось, что при комнатной температуре для полного превращения изначально прозрачного геля в компактный плотный образец СИПЭК со степенью набухания около 2 [8] достаточно 10 суток. Здесь и далее СИПЭК, образованные сетчатым полиакрилат анионом (СПА) и линейным поливинилпиридиниевым катионом (ПВПЭ) или катионом протонированного полиэтиленимина (ПЭИ·H), будем

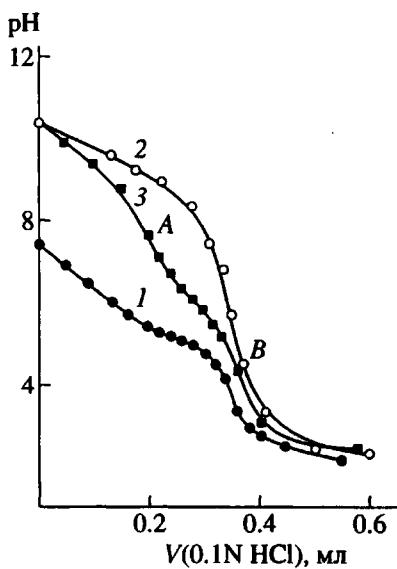


Рис. 1. Кривые потенциометрических титрования: 1 – ПАЭМ,  $c = 0.01$  моль/л; 2 – эквимольная смесь ПАЭМ-ДДС-На,  $c = 0.01$  моль/л; 3 – смесь состава [ПАЭМ] : [ДДС-На] = 2 : 1,  $c_{\text{ДДС-На}} = 0.005$ ,  $c_{\text{ПАЭМ}} = 0.01$  моль/л;  $T = 20^\circ\text{C}$ .

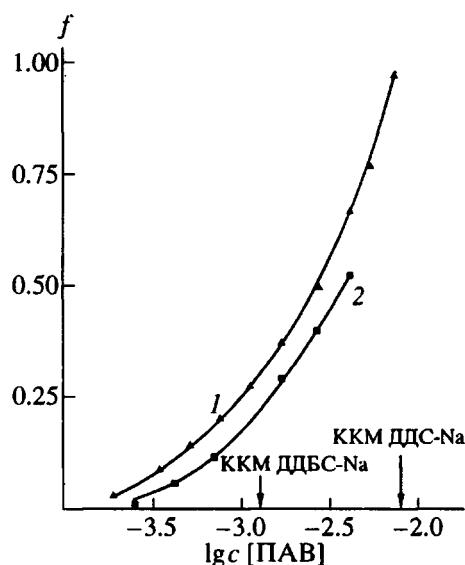


Рис. 2. Изотермы сорбции: 1 – ДДС-На образцом СИПЭК (СПА-ПВПЭ); 2 – ДДБС-На образцом СИПЭК (СПА-ПЭИ-Н); температура 20°C;  $m_{\text{силик}} = 0.02$  г, рН 8.

обозначать как СИПЭК (СПА-ПВПЭ) и СИПЭК (СПА-ПЭИ-Н) соответственно.

Далее образцы полученных СИПЭК массой 20–30 мг помещали в водные растворы анионных ПАВ и через заданные промежутки времени измеряли концентрации ПАВ и ЛПЭ в окружающем растворе, а также массу образцов. Оказалось, что СИПЭК эффективно поглощает анионы ПАВ. Это сопровождается изменением внешнего вида образца: при погружении слабо набухшего геля СИПЭК в раствор анионного ПАВ на поверхности исходного образца вначале образуется белый налет, затем образец постепенно увеличивается в объеме и становится равномерно белым. В конце концов слабо набухающий матовый СИПЭК превращается в сильно набухший продукт четко выраженного белого цвета. При этом конечный объем образца в несколько десятков раз выше по сравнению с исходным. Существенно, что в отличие от эластичных СИПЭК, способных претерпевать большие обратимые деформации, продукты их взаимодействия с ПАВ хрупко разрушаются уже при действии относительно малых нагрузок.

На рис. 2 приведены изотермы сорбции анионов ПАВ образцами СИПЭК для систем {СИПЭК (СПА-ПВПЭ) + ДДС-На} и {СИПЭК (СПА-ПЭИ-Н) + ДДБС-На}. Данные представлены в форме зависимостей степени завершенности процесса сорбции,  $f = N_{\text{ПАВ}}/N_{\text{СИПЭК}}$  ( $N_{\text{ПАВ}}$  – количество молей анионного ПАВ, поглощенного образцом СИПЭК,  $N_{\text{СИПЭК}}$  – количество молей звеньев любого из полиэлектролитов, включенных в СИПЭК) от логарифма равновесной кон-

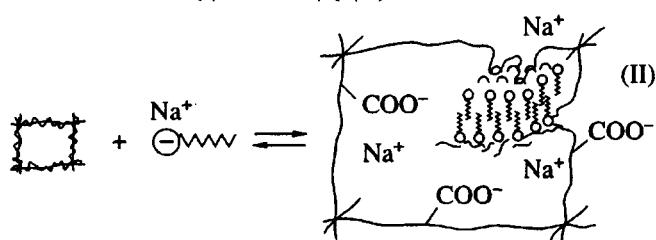
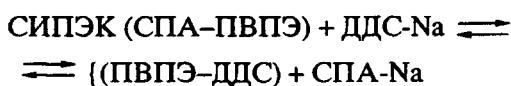
центрации ионов ПАВ в окружающем растворе,  $\lg C_{\text{ПАВ}}$  (моль/л). Количество сорбированного ПАВ рассчитывали по убыли  $C_{\text{ПАВ}}$  в растворе, определяя равновесные концентрации ПАВ при помощи ион-селективного электрода (для ДДС-На) или спектрофотометрически (для ДДБС-На), как описано в экспериментальной части.

Из рис. 2 следует, что эффективная сорбция ПАВ гелями СИПЭК наблюдается уже при концентрациях ПАВ в растворе на два порядка ниже критической концентрации мицеллообразования ПАВ в водном растворе ( $\text{КМ}_{\text{ДДС-На}} = 8.5 \times 10^{-3}$  моль/л [9],  $\text{КМ}_{\text{ДДБС-На}} = 1.4 \times 10^{-3}$  моль/л [10]). Вместе с тем изотермы связывания ПАВ гелями СИПЭК в условиях конкуренции анионов ПАВ и звеньев полианионной сетки за связывание со звеньями линейного поликатиона располагаются в области более высоких концентраций ПАВ по сравнению с изотермами связывания тех же ионов ПАВ теми же линейными поликатионами, но в двойных системах, т.е. в отсутствие конкурирующего сетчатого поликатиона. Так, равновесная концентрация ПАВ, соответствующая продукту завершенной реакции между ДДС-На и свободным ПВПЭБ, составляет  $2.4 \times 10^{-3}$  моль/л, вместо  $7.5 \times 10^{-3}$  моль/л в условиях конкуренции. Исследования сорбции ПАВ образцами СИПЭК из растворов, содержащих избыточные количества ПАВ, показали, что предельное количество ПАВ, которое способен связывать СИПЭК, практически соответствует эквимольному соотношению анионов ПАВ и звеньев линейного поликатиона в образце СИПЭК. При этом связывание ДДС-На, каприлата и каприната натрия образцами СИПЭК (массой около 0.02 г) завершается за 1–2 суток; ДДБС-На, ЦС-На и ТДС-На – за 1–2 недели. Таким образом, сорбция анионов ПАВ образцами СИПЭК является относительно медленным процессом по сравнению со связыванием ПАВ линейными поликатионами или поликарбонатной сеткой [3] в двойных системах. Однако, поскольку в процессе сорбции ПАВ наблюдается охрупчивание и как следствие этого растрескивание образцов, качественный анализ кинетики связывания ПАВ гелями СИПЭК затруднен.

Существенно, что линейные поликатионы, освобождающиеся при поглощении ионов ПАВ гелями СИПЭК, не выделяются в окружающий раствор. Это было установлено для систем {СИПЭК (СПА-ПВПЭ) + ДДС-На}, {СИПЭК (СПА-ПЭИ-Н) + ДДБС-На}, {СИПЭК (СПА-ПВПЭ) + + каприлат натрия}, {СИПЭК (СПА-ПВПЭ) + + капринат натрия}. В перечисленных системах независимо определяли концентрацию ионов ПАВ в растворе (каприлата и каприната натрия – методом потенциометрического титрования, ДДБС-На – спектрофотометрически, ДДС-На – потенциомет-

рическим титрованием в присутствии ПАЭМ, как описано в экспериментальной части), а также концентрацию линейных поликатионов (ПВПЭБ спектрофотометрически и ПЭИ в форме комплексов с  $\text{Cu}^{2+}$  [11]). Проведенные измерения показали, что в системах с ПВПЭБ окружающий равновесный раствор не обнаруживает заметного поглощения света при  $\lambda = 257$  нм, характерного для ПВПЭБ, в течение всего процесса сорбции ПАВ, вплоть до его полного завершения. В случае ПЭИ добавление раствора  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  также не приводит к синему окрашиванию окружающего раствора, характерного для образования комплексов ПЭИ с  $\text{Cu}^{2+}$ .

Совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что в системах СПЭ-ЛПЭ-анионные ПАВ фактически протекает реакция ионного обмена, сопровождающаяся образованием стехиометричного полимер-коллоидного комплекса (ПКК) линейный поликатион-ПАВ, который остается в объеме сетчатой матрицы в виде новой фазы. Такая реакция на примере тройной системы {СИПЭК (СПА-ПВПЭ) + ДДС-На} может быть представлена следующей схемой:



При этом звенья полианионной сетки утрачивают ионные контакты со звеньями поликатиона, а катионы  $\text{Na}^+$ , введенные в систему в составе ПАВ, становятся противоионами, нейтрализующими ее отрицательный заряд. Реакция (II), как уже было отмечено, сопровождается значительным ростом степени набухания образцов. Поскольку набухаемость образующихся в результате реакции (II) ПКК преенебрежимо мала ( $H \approx 1$ ) [3], т.е. еще ниже, чем набухаемость исходных СИПЭК, это увеличение обусловлено дополнительным поглощением воды освобожденной сеткой. Иными словами, дополнительное набухание образцов геля в ходе реакции (II) в основном характеризует вклад противоионов  $\text{Na}^+$  в осмотическое давление СПА-На. В табл. 1 представлены значения степени набухания  $H$  исходного геля СПА-На, СИПЭК (СПА-линейный поликатион) и продуктов реакции (II) для всех изученных систем, а также значения  $m/m_0$  ( $m_0$  – масса исходного образца СИПЭК,  $m$  – масса продукта завершенной реакции (II)), характеризующие увеличение массы образцов в результате реакции (II).

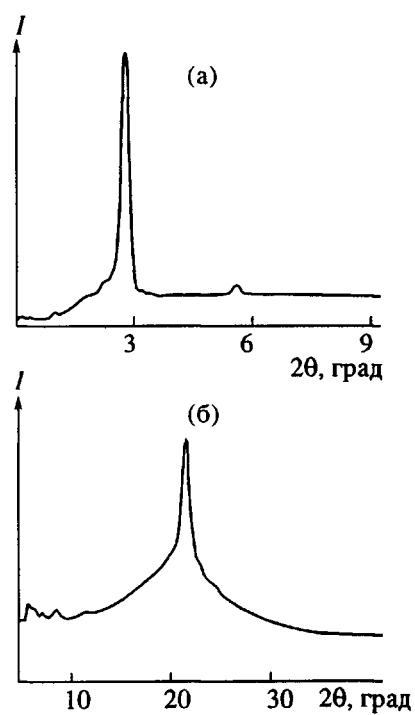


Рис. 3. Малоугловая (а) и широкоугловая (б) рентгеновские дифрактограммы продукта завершенной реакции в системе {СИПЭК (СПА-ПВПЭ) + ТДС-На} в сухом состоянии;  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Из табл. 1 видно, что степень набухания продуктов реакции (II) в различных системах на 1–2 порядка превосходит степень набухания исходных СИПЭК. Соответственно увеличивается масса исследованных образцов. В то же время из таблицы следует, что набухаемость освобожденной сетки все же остается существенно меньше по сравнению с набухаемостью исходного слабо-сшитого геля СПА-На. По-видимому, твердые частицы ПКК, образующиеся в объеме сетчатой матрицы, сохраняют некоторое число зацеплений с поликарблатной сеткой, т.е. играют роль активного наполнителя, создающего дополнительные сшивки, которые понижают способность СПА-На набухать в воде.

Таблица 1. Степень набухания  $H$  и значения отношений  $m/m_0$  для исходных сетчатых образцов и продуктов реакции (II)

Образец	$H$	$m/m_0$
СПА-На	1500	–
СИПЭК (СПА-ПВПЭ)	3	–
СИПЭК (СПА-ПЭИ-Н)	3	–
{ПКК (ПВПЭ-ДДС) + СПА-На}	70	60
{ПКК (ПЭИ-Н-ДДБС) + СПА-На}	60	80
{ПКК (ПВПЭ-каприлат) + СПА-На}	8	10
{ПКК (ПВПЭ-капринат) + СПА-На}	30	20

Таблица 2. Значения межплоскостных расстояний для продуктов реакции (II) (малые углы рассеяния)

Образец	Межплоскостные расстояния, Å		
	$d_1$	$d_2$	$d_3$
{ПКК (ПВПЭ-каприлат) + СПА-Na}	22.8	11.4	7.6
{ПКК (ПЭИ·Н-капринат) + СПА-Na}	29.0	14.9	
{ПКК (ПАЭМ·Н-капринат) + СПА-Na}	27.0	13.4	9.0
{ПКК (ПВПЭ-ДДС) + СПА-Na}	34.6	17.3	
{ПКК (ПВПЭ-ДДС)}	33.6	18.1	
{ПКК (ПАЭМ·Н-ДДБС) + СПА-Na}	31.6		
{ПКК (ПВПЭ-ТДС) + СПА-Na}	31.4	15.7	10.5
{ПКК (ПЭИ·Н-ЦС) + СПА-Na}	33.2	16.6	

Полученные данные свидетельствуют о том, что все исследованные нами анионные мицеллообразующие ПАВ (алкилсульфонаты, алкилсульфаты, соли высших карбоновых кислот) в водных средах способны эффективно вытеснять сегменты полиионной сетки из СИПЭК. Это качественно согласуется с результатами, которые были получены ранее при исследовании подобных реакций с участием ИПЭК, образованных линейными противоположно заряженными полиэлектролитами [4, 5].

Известно, что в комплексах ПАВ с противоположно заряженными ЛПЭ и СПЭ ионы ПАВ образуют ламелярные мицеллы [12]. Изучение структуры продуктов реакции (II) методом малоуглового рентгеновского рассеяния показало, что в этих системах в объеме геля также возникают ламелярные мицеллы. На это указывает наличие на малоугловых рентгеновских дифрактограммах двух максимумов с соотношением межплоскостных расстояний  $d_1/d_2 \approx 2$ . На рис. 3а в качестве примера приведена малоугловая рентгеновская дифрактограмма продукта завершенной реакции (II) между СИПЭК (СПА-ПЭИ·Н) и ТДС-Na. В табл. 2 представлены рассчитанные по уравнению Вульфа-Брэгга значения межплоскостных расстояний для продуктов реакции (II) в

тройных системах, а также для ПКК (ПВПЭ-ДДС), полученного в двойной системе. Видно, что межплоскостные расстояния для ПКК, полученных в двойных и тройных системах, практически совпадают, т.е. в объеме сетчатой матрицы формируются ламели той же толщины, что и в двойных системах. В то же время результаты исследования внутренней структуры ламелей продуктов реакции (II) методом рентгеновского рассеяния в больших углах и ДСК свидетельствуют об относительно низкой упорядоченности алифатических радикалов ПАВ по сравнению с наблюдавшейся для комплексов тех же ПАВ с теми же линейными поликатионами, но полученными в двойных системах. В частности, кристаллический пик на дифрактограмме, приведенной на рис. 3б, просматривается на фоне диффузного аморфного гало. Температура плавления продукта завершенной реакции в тройной системе {СИПЭК (СПА-ПЭИ·Н) + ЦС-Na}, определенная методом ДСК (рис. 4), равна 50°C, в то время как температура плавления комплекса, образованного ЦС-Na и свободным ПЭИ·НCl, составляет 58°C. Надо думать, что сетчатая полиионная матрица создает дефекты в кристаллической упаковке анионов ПАВ, связанных с линейными поликатионами. Такими дефектами могут быть упомянутые выше зацепления полиионной сетки с частицами ПКК, ответственные за понижение набухаемости СПА-Na.

Таким образом, конкурентная сорбция анионных поверхностно-активных веществ СИПЭК (СПА-линейный поликатион) приводит к образованию гелей СПА-Na, наполненных частицами ПКК (линейный поликатион-ПАВ) ламелярной структуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goddard E.D. Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins. Boca Raton, Florida: CRC Press., 1993.
2. Бобров А.Е., Скорикова Е.Е., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5.

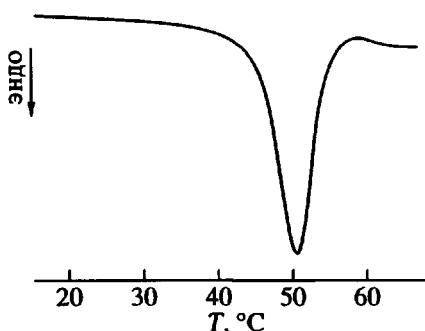


Рис. 4. Кривая ДСК сухого продукта завершенной реакции в системе {СИПЭК(СПА-ПЭИ·Н) + ЦС-Na}. Скорость нагревания 10 град/мин.

3. Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 2. С. 229.
4. Листова О.В., Изумрудов В.А., Касаикин В.А., Кабанов Н.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 244.
5. Коробко Т.А., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 2. С. 223.
6. Камман К. Работа с ион-селективными электродами. М.: Мир, 1980.
7. Заневский Ю.В., Донец Д.Е., Иванов А.Б., Мовчан С.А., Островной А.И., Черненко С.П., Хейкер Д.М., Андрианова М.Е., Попов А.Н., Сульянов С.Н. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 2. С. 252.
8. Рогачева В.Б., Превыш В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2120.
9. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под. ред. Абрамзона А.А. Л.: Химия, 1979. Ч. 1. Гл. 4.
10. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхности-активные вещества. М.: Мир, 1966.
11. Зезин А.Б., Кабанов Н.М., Кокорин А.И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 118.
12. Хандурина Ю.В., Дембо А.Т., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 2. С. 235.

## Substitution Reactions Occurring in Cross-Linked Polyanion–Linear Polycation–Anionic Surfactant Triple Systems

O. A. Novskol'tseva, T. V. Krupenina, S. N. Sul'yanov, N. N. Bel'chenko,  
V. B. Rogacheva, A. B. Zezin, and V. A. Kabanov

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

The interaction between stoichiometric interpolyelectrolyte complexes (cross-linked poly(sodium acrylate) – linear polyamine) and anionic surfactants has been investigated. It was first stated that the polyelectrolyte gels can sorb effectively anionic surfactants. The driving force of the process is the substitution reaction which results in the polymer-colloidal complex (linear polyamine-anionic surfactant) formation within cross-linked matrix. The structure of the reaction products was studied by means of wideangle and small-angle X-ray scattering and differential scanning calorimetry. It was shown that cross-linked matrix does not prevent from forming lamellar structure of the micellar phase characterizing for polymer-colloidal complexes.