

УДК 541.64:532.72

ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ С ИОНОГЕННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПОЛИАКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2005 г. А. В. Билалов, А. А. Бабаев, А. Я. Третьякова,
В. А. Мягченков, В. П. Барабанов

Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 29.09.2004 г.
Принята в печать 29.06.2005 г.

Методами потенциометрии, микроэлектрофореза и вискозиметрии исследовано взаимодействие додецилсульфата натрия с катионными и анионными сополимерами акриламида, а также с негидролизованным поликарбамидом в разбавленных водных растворах. Получены изотермы связывания. Из их анализа установлено, что все исследованные образцы связывают додецилсульфат-ионы. Проанализировано влияние содержания ионогенных групп, знака заряда, молекулярной массы полимеров, а также ионной силы раствора на конформационное и ионизационное состояние ассоциатов полимер-ПАВ.

ВВЕДЕНИЕ

Смеси ПАВ с водорастворимыми полимерами находят широчайшее применение. Совместное присутствие полимеров и ПАВ можно обнаружить в таких разнообразных продуктах производства, как косметика, краски, моющие средства, продукты питания, а также в рецептурах получения водоограничительных материалов, синтеза полимеров, таблетирования лекарств [1–5]. Обычно они используются для достижения различных эффектов: коллоидной стабильности, эмульгирования, флокуляции, структурирующих и сусpenзирующих свойств, реологического контроля [6–8]; в ряде случаев целью смешения является достижение синергического эффекта.

Среди водорастворимых полимеров как по охвату области применения, так и объему производства лидирует поликарбамид (**ПАА**) и его производные. Опыт применения (ко)полимеров акриламида обнаруживает зависимость их эффективности от присутствия в системе активных добавок, в том числе и ПАВ [9].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Академии наук Республики Татарстан (код проекта 03-03-96249).

E-mail: azat_bilalov@pisem.net (Билалов Азат Вагизович).

В настоящей работе рассматривается взаимодействие катионных полимерных флокулянтов – статистических сополимеров акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата, неионогенного поликарбамидом и анионных полимерных флокулянтов – статистических сополимеров акриламида с акрилатом натрия с анионным ПАВ – додецилсульфатом натрия (**ДСН**) в разбавленных водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец негидролизованного ПАА синтезировали радикальной полимеризацией акриламида в водной среде, инициатор – персульфат калия. Условия синтеза подробно описаны в работе [10].

Образцы анионного ПАА, линейные статистические сополимеры акриламида с акрилатом натрия получены щелочным гидролизом поликарбамида в мягких условиях при 60°C, гидролизующий агент NaOH [9]. Образцы катионного ПАА синтезировали радикальной сополимеризацией акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата в водной среде. Для приготовления низкомолекулярных ионогенных сополимеров был применен метод деструкции в мягком режиме по скелетным углеродным ато-

Таблица 1. Основные характеристики использованных (ко)полимеров

Полимер	Структурная формула звеньев	$M_\eta \times 10^{-6}$	$\beta, \%$
Негидролизованный	$\begin{array}{c} -\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\right)_\alpha \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	7.4	0
Анионный	$\begin{array}{c} -\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\right)_\alpha-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\right)_\beta \\ \text{CONH}_2 \quad \text{O}=\text{C}-\text{O}^-\text{Na}^+ \end{array}$	0.766	80
		0.574	80
		0.492	80
		0.263	80
		0.186	80
		5.4	17.4
		3.54	17.4
		1.09	17.4
		0.77	17.4
		0.57	17.4
Катионный	$\begin{array}{c} -\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\right)_\alpha-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\right)_\beta \\ \text{CONH}_2 \quad \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{+}{\text{NH}}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	0.074	17.4
		1.05	62
		0.498	62
		0.403	62
		0.272	62
		1.044	16.3
		0.69	16.3
		0.61	16.3
		0.47	16.3
		0.093	16.3

мам макромолекул под действием радикального инициатора [10].

Для этого в двухлитровую термостатируемую колбу с 0.1%-ным водным раствором вводили расчетное количество инициатора $K_2S_2O_8$ (1% от массы полимера). Момент введения инициатора принимали за начало реакции. На разных стадиях процесса деструкции, проводимого при 50°C, из колбы отбирали пробы с раствором сополимера объемом 0.3–0.4 л. Максимальное время экспозиции составляло 5 ч. ММ сополимеров на разных стадиях деструкции оценивали по вискозиметрическим данным [11]. Значения M_η приведены в табл. 1. Содержание заряженных групп в полученных образцах определяли методом потенциометрического титрования в случае анионного ПАА и с помощью аргентометрии в случае катионного ПАА [10].

Чистоту ДСН марки ГСО 8049-94, изготовленного Научно-производственным акционерным обществом “СинтезПАВ” (г. Щебекино), прове-

ряли по величине ККМ, которая по кондуктометрическим и тензиометрическим данным была равна 8.4 ммоль/л, что соответствует литературным данным [12].

Качество бидистиллированной воды проверяли кондуктометрически (удельная электропроводность 1×10^{-5} См/см).

Равновесную концентрацию ПАВ определяли потенциометрическим методом с использованием модифицированного промышленного гетерогенного мембранных электрода ЭМ-Вг-01, селективного к додецилсульфат-иону. Электродом активным веществом служила алкилсульфатная соль трибутилоктадециламмония. Конструктивно электрод представлял собой трубку из ПВХ диаметром 10 мм, нижний конец которой заклеен электродноактивной мембраной. Электродом сравнения был каломельный электрод фирмы “Crytul” (тип 102). Измерения проводили в термостатируемой ячейке, конструкция которой позволяла одновременно осуществлять потенциомет-

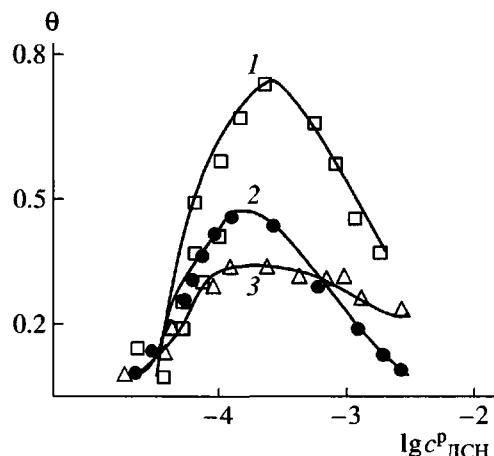


Рис. 1. Зависимость степени заполнения θ ионогенных групп катионного ПАА ($\beta = 62\%$) от логарифма равновесной концентрации ПАВ. Молекулярная масса катионного ПАА $M \times 10^{-6} = 1.05$ (1), 0.403 (2) и 0.272 (3).

рические и вискозиметрические измерения. Подробно свойства электродов и опыт их применения описаны ранее [13].

Поведение противоионов Cl^- в системе ДСН–катионный ПАА изучали потенциометрическим методом с применением хлорид-селективных электродов фирмы "Cytur" (тип 17-27) в паре с каломельным электродом (тип 102). Электродная функция выполнялась в широком интервале концентраций. Все потенциометрические измерения осуществляли на потенциометре М-120 MICROTECHNA с точностью ± 1 мВ при 298 К.

О гидродинамическом состоянии макромолекул в растворе судили по данным вискозиметрии. Вязкость растворов полиэлектролитов и их смесей с ДСН измеряли на капиллярном вискозиметре типа Уббелоде ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0.54 мм. Точность измерения вязкости 0.5%.

Электрофоретические исследования растворов полиэлектролит–ПАВ проводили микроЭлектрофоретическим методом на автоматическом измерительном микроскопе PARMAQUANT-2. Микропроцессор прибора измеряет скорость движения частиц, напряженность электрического поля в кювете и рассчитывает подвижность частиц. Для расчета подвижности определяли время, за которое частица проходит заданное расстояние под влиянием известного электрического поля. Напряженность электрического поля в кюве-

те варьировали в пределах $(2.93\text{--}3.11) \times 10^3$ В/м. Ток фореза 1 мА. Ошибка измерений 1.5%.

Содержание ДСН в растворах варьировали в пределах $10^{-6}\text{--}10^{-2}$ моль/л. Концентрацию полиэлектролита поддерживали постоянной, концентрация мономерных звеньев составляла 10^{-3} моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие ДСН-поликатион

Согласно сложившимся представлениям, связывание полиэлектролитами противоположно заряженных ионов ПАВ происходит как в результате электростатических взаимодействий между заряженными группами, так и вследствие гидрофобных взаимодействий между углеводородными радикалами ПАВ и гидрофобными фрагментами полимерной цепи [14–21].

Использование ПАВ-селективных электродов позволяет получить изотермы связывания додецилсульфат-ионов, представленные здесь в виде следующих зависимостей.

1. Зависимость доли θ ионогенных групп макроиона, заполненных ионами ПАВ, от равновесной концентрации ПАВ в растворе; величина θ определяется как отношение количества связанного ПАВ к общему количеству ионогенных центров связывания полимера:

$$\theta = (c_{\text{ПАВ}} - c_{\text{ПАВ}}^{\text{P}})/c_{\text{иг}},$$

где $c_{\text{ПАВ}}$ – общая концентрация ПАВ в системе; $c_{\text{ПАВ}}^{\text{P}}$ – равновесная концентрация несвязанного (свободного) ПАВ; $c_{\text{иг}}$ – концентрация ионогенных групп катионного ПАА в растворе.

2. Зависимость степени связывания B , определенной как отношение количества связанного ПАВ к его общему количеству, от общей концентрации ПАВ в системе (или от мольного соотношения $n = c_{\text{ПАВ}}/c_{\text{иг}}$); степень связывания задается соотношением

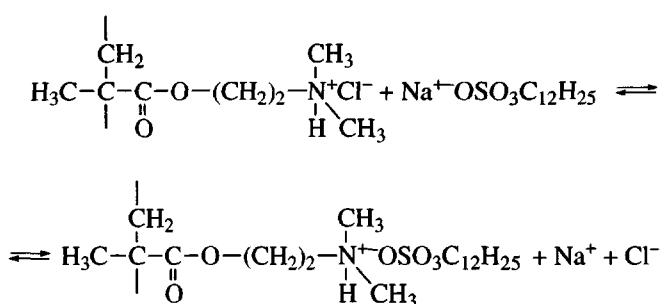
$$B = (c_{\text{ПАВ}} - c_{\text{ПАВ}}^{\text{P}})/c_{\text{ПАВ}}$$

Изотермы первого типа (рис. 1) рассматриваются в теории кооперативного связывания Зимма и Брэгга, позднее развитой Satake и Yang [22] применительно к системе полисоль–детергент, и ви-

зализируют степень кооперативности взаимодействия полиэлектролита с противоположно заряженным ПАВ. Изотерма второго типа (рис. 2, кривая 3) менее чувствительна к проявлению кооперативности связывания, но более уместна для обсуждения систем, где следовало бы отнести количество связанных ионов ПАВ к концентрации гидрофобных центров связывания полимера (анионный ПАА–ДСН, негидролизованный

ПАА–ДСН). Ввиду сложности корректного расчета концентрации гидрофобных центров связывания полиона такие параметры, как константа реакции взаимодействия носят условный характер [15, 21].

Для системы катионный ПАА–ДСН электростатическое связывание может быть представлено реакцией ионного обмена



Вследствие кооперативности процесса связывания равновесие реакции практически полностью смещено вправо.

Выраженный S-образный участок изотерм (рис. 1), характерный для кооперативного процесса [15, 21], отвечает за концентрационную область формирования внутримолекулярных мицеллоподобных кластеров ПАВ, в которой связывание ПАВ усиливает дальнейшую ассоциацию. Гидрофобное взаимодействие между углеводородными радикалами связанных ионов ПАВ способствует образованию устойчивой петли в клубке. Такое представление кластерообразования в системе полион–поверхностно-активный противоион объясняет падение чисел вязкости с увеличением содержания ПАВ в растворе (рис. 3). По мере связывания ПАВ макромолекула гидрофобизируется и компактизируется.

Максимум на изотермах (рис. 1) отвечает насыщению объема макромолекулы ионами ПАВ. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в системе происходит разрушение внутримолекулярных агрегатов (падение значений θ). Наблюдается “выброс” некоторой части ионов ПАВ из комплексов в окружающую среду и их обратное замещение неорганическими противоионами.

Такое изменение в составе раствора наглядно демонстрирует зависимость $B = f(n)$ (рис. 2, кривая 3). Падение степени связывания начинает-

ся при $n = 0.4$. Одновременно в этой же области отчетливо проявляется резкое повышение значений $-\lg c_{\text{Cl}^-}$ (рис. 2, кривая 1). Если при $n < 0.4$ в процессе связывания поверхностно-активных противоионов (додецилсульфат-ионов) происходило замещение неорганических противоионов (хлорид-ионов) и вытеснение последних в объем раствора (падение $-\lg c_{\text{Cl}^-}$), то при достижении некоторой критической концентрации ПАВ наблюдается “всасывание” противоионов Cl^- в объем макромолекулы полиэлектролита (возрастание $-\lg c_{\text{Cl}^-}$). Поскольку конденсация противоионов Cl^- сопровождалась неизменно низкими значениями приведенной вязкости (рис. 2, плато на кривой 2), что типично для поведения системы при коллапсе макромолекулы [23–26], обнаруживается аналогия с литературными данными, посвященными рассмотрению перехода клубок–глобула в аналогичных системах [23–28].

Известно, что при переходе клубок–глобула макромолекула жесткоцепного полимера переходит в глобулярную конформацию резко – объем, занимаемый макромолекулой, при этом изменяется в десятки раз [23]. Для гибких цепей (что характерно для нашего случая) переход происходит более плавно. В исследуемой системе по мере включения ПАВ в объем клубка макромолекула сжимается, ионогенные группы нейтрализуются, суммарная плотность заряда увеличивается, и к

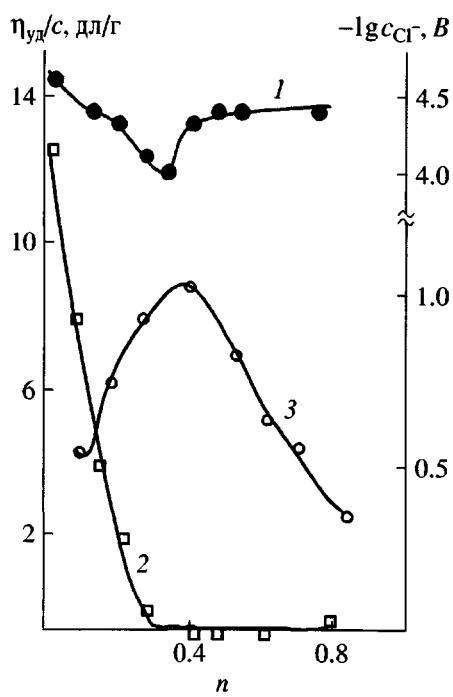
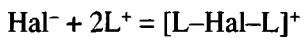


Рис. 2. Зависимости $-lg c_{Cl^-}$ (1), η_{yd}/c (2) и В (3) от отношения n для системы катионный ПАА ($\beta = 62\%$)–ДСН. Молекулярная масса катионного ПАА 0.95×10^6 .

моменту насыщения объема макромолекулы ионами ПАВ полиэлектролит можно считать слабо заряженным и глобулярным. Конденсация противоионов в таком случае является лавинообразным процессом, приводящим к практически полному осаждению противоионов Cl^- на макромолекулах [23]. При достижении некоторой критической плотности заряда макромолекула колапсирует: вытеснявшиеся по мере связывания ПАВ противоионы хлора “всасываются” в глобулизирующийся комплекс. В работе [29] для объяснения данного эффекта была рассмотрена возможность образования комплексов типа



(L – ионогенная группа полимера). Величина ΔG этой реакции для полимера может быть записана в виде

$$\Delta G_n = \Delta G_0 + \Delta G_k,$$

где ΔG_0 – изменение энергии Гиббса для мономерного аналога, ΔG_k – вклад, связанный с изменением конформации цепи при образовании комплекса. Этот вклад имеет энтропийную природу и яв-

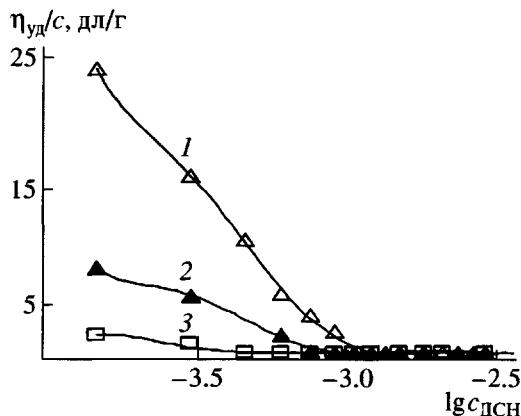


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от логарифма общей концентрации ПАВ в системе катионный ПАА ($\beta = 62\%$)–ДСН. Молекулярная масса катионного ПАА $M \times 10^{-6} = 1.05$ (1), 0.403 (2) и 0.272 (3).

ляется положительным, так как формирование комплекса приводит к возникновению замкнутой петли в клубке, что существенно ограничивает область допустимых состояний для звеньев, лежащих между реагирующими группами. Вклад ΔG_k смещает равновесие в сторону исходных продуктов и затрудняет образование комплексов типа $L^+-Hal^-L^+$. Вместе с тем по мере связывания ПАВ наблюдается сжатие цепи. Молекулы ПАВ играют роль сшивок и глобулизируют макромолекулы. В глобулярном состоянии вклад ΔG_k начинает уменьшаться, что приводит к смещению равновесия вправо и сопровождается ассоциацией галогенид-ионов.

Отличительной особенностью в нашем случае является то, что при коллапсе происходит “выброс” значительной части связанных ионов ПАВ в объем раствора (падение θ на рис. 1). Вопрос о механизме этого эффекта на строгом уровне остается открытым. Ранее [29] на примере системы поли-4-винил-*N*-бутилпиридиний бромид–ДСН было показано, что значительная часть молекул ПАВ связана с полионом лишь электростатически, и по мере уменьшения заряда полимерной цепи за счет ассоциации галогенид-ионов такие молекулы высвобождаются и уходят в раствор. Было высказано предположение, что при коллапсе макромолекулы связанными остаются молекулы ПАВ или кластеры ПАВ, играющие роль сшивющих агентов. В то же время значительная масса молекул ПАВ, втянутых в объем клубка и встроившихся во внутримолекулярные мицеллы, “вы-

жимается". На конечной стадии конформационного превращения макромолекула переходит в состояние плотной глобулы, а перезаряженные ассоциаты катионный полиэлектролит-ДСН при этом представляют собой дисперсию полимера, стабилизированную ПАВ [29].

Для оценки вклада, обусловленного гидрофобными взаимодействиями алкильных радикалов связанных ионов ПАВ, в устойчивость ассоциатов в ходе их формирования, экспериментальные данные анализировали в рамках модели Сатакэ и Янга [22]. В рамках этой модели мерой кооперативного характера связывания является параметр кооперативности U . При $U = 1$ процесс некооперативный. Если $U > 1$, то начальное связывание ПАВ ускоряет последующее связывание. Параметр U определяли из зависимостей степени заполнения ионогенных групп катионного ПАА от равновесной концентрации свободного ПАВ в системе при определенном значении $\theta = 0.3$:

$$\left(\frac{d\theta}{dc_{\text{ПАВ}}^{\text{P}}} \right)_0 = \frac{\sqrt{U}}{4}$$

Из уравнения видно, что параметр U прямо пропорционален квадрату наклона зависимости $\theta = f(c_{\text{ПАВ}}^{\text{P}})$ в S-образной области (рис. 1). Как видно из табл. 2, кооперативный характер связывания усиливается с увеличением ММ катионного ПАА. Для систем полион-поверхностно-активный противоион предполагается прямопропорциональная зависимость U от числа возможных гидрофобных контактов алкильных радикалов связанных ионов ПАВ, играющих роль внутримакромолекулярных мицелл и "сшивок", компактизирующих полимерный клубок. Для всех изученных систем катионный ПАА-ДСН на стадии кооперативного связывания отмечается снижение константы диссоциации K_d и приведенной вязкости растворов с ростом степени связывания B , т.е. устойчивость ассоциатов катионный ПАА-ДСН увеличивается, макромолекула компактизируется.

Устойчивость ассоциатов катионный ПАА-ДСН оценивали по величинам кажущейся равновесной константы диссоциации K_d , рассчитанной по уравнению

$$K_d = \frac{c_{\text{иг}}(n - \theta)(1 - \theta)}{\theta},$$

Таблица 2. Константы диссоциации ассоциатов катионный ПАА-ДСН и параметры кооперативности U

$\beta, \%$	$M \times 10^{-5}$	U	$-\lg K_d (\theta = 0.3)$
62	10.5	3.2	3.8
	4.98	2.5	3.7
	2.72	2.0	3.7
16.3	14.4	1.6	4.0
	6.9	1.6	3.5
	0.93	1.5	3.2

где $n = c_{\text{ПАВ}}/c_{\text{иг}}$ – соотношение мольных концентраций ионов ПАВ и ионогенных групп катионного ПАА в растворе.

Из данных табл. 2 может показаться, что рост устойчивости ассоциатов проявляется для образцов катионного ПАА с небольшим содержанием ионогенных групп ($\beta = 16.3\%$) сильнее, чем для катионного ПАА с $\beta = 62\%$. Однако в случае $\beta = 16.3\%$ диапазон ММ полимера шире. По этому вопросу требуются уточнения. Можно утверждать, что с повышением ММ полимера усиливается кооперативный характер взаимодействия катионный ПАА-ДСН и возрастает устойчивость ассоциатов. С увеличением содержания ионогенных групп в полимере усиливается кооперативность связывания и ее зависимость от ММ.

Ионы ПАВ связываются вплоть до полной компактизации макромолекулы и ее перехода в глобулярное состояние.

В случае слабо заряженного поликатиона ($\beta = 16.3\%$) точка перехода находится при $n = 1$ независимо от ММ (рис. 4, кривые 4–6). Максимальная степень связывания ($B = 0.7$) достигается для катионного ПАА, обладающего наибольшей ММ (рис. 4, кривая 4).

В случае сильно заряженного сополимера ($\beta = 62\%$) в зависимости от ММ полимера глобулярное состояние макромолекулы (рис. 3) и насыщение микрообъема макромолекулы ионами ПАВ (рис. 4, кривые 1–3) достигаются при различных соотношениях $n < 1$ и степенях заполнения ионогенных групп (рис. 1). Степень связывания в точке насыщения близка к 0.9 (рис. 4, кривые 1–3), независимо от ММ, т.е. связывается почти 90% добавленного ПАВ.

Статистическая теория макромолекул для ассоциирования противоионов в отсутствие специ-

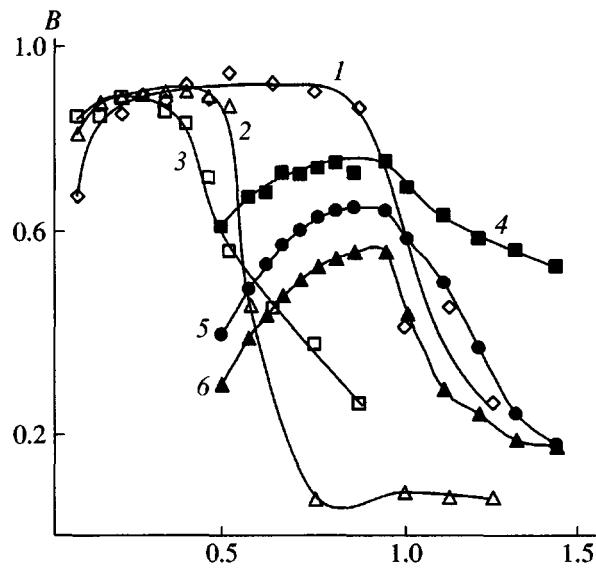


Рис. 4. Изотермы связывания ДСН с катионным ПАА. $\beta = 62$ (1–3) и 16.3% (4–6). $M \times 10^{-6} = 1.05$ (1), 0.50 (2), 0.27 (3), 1.44 (4), 0.69 (5) и 0.09 (6).

физического связывания предполагает, что степень связывания не зависит от ММ [23]. Однако при наличии специфических селективных взаимодействий в макромолекулах, в частности при реализации внутримолекулярных водородных связей, как было предсказано теоретически и подтверждено экспериментально Френкелем [30], степень сжатия полимерного клубка определяется средним числом внутрицепных селективных связей, эффективность которых растет с увеличением степени полимеризации. В данном случае такими специфическими взаимодействиями являются эффективные гидрофобные взаимодействия между углеводородными радикалами электростатически связанных ионов ПАВ, ответственные за сшивку полимерной цепи. Степень сжатия клубка пропорциональна наклону изотермы вязкости. Анализ зависимостей $\eta_{уд}/c$ от соотношения \$n\$ (рис. 3) позволяет установить, что она увеличивается с повышением ММ подобно параметру кооперативности связывания (табл. 2). Это свидетельствует о единстве механизмов изменения гидродинамических размеров клубков и степени связывания. Чем больше начальные размеры макромолекулярного клубка (при одинаковой плотности заряженных звеньев), тем большее количество связанного ПАВ требуется для перехода в глобулярное состояние.

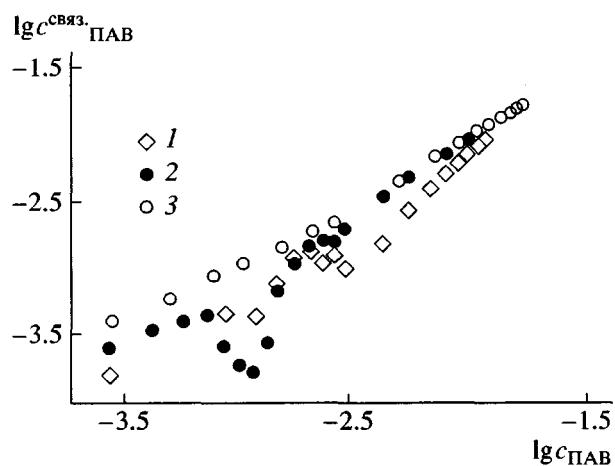


Рис. 5. Зависимость концентрации связанного ПАВ от общей концентрации ПАВ в логарифмических координатах для систем анионный ПАА-ДСН (1, 2) и негидролизованный ПАА-ДСН (3). $\beta = 80$ (1), 17.4 (2) и 0% (3). $M \times 10^{-6} = 0.77$ (1, 2) и 7.40 (3).

Взаимодействие ДСН-негидролизованный ПАА

Из рис. 5 следует, что негидролизованный ПАА связывает ДСН. Количество связанных с макромолекулой ионов ПАВ монотонно повышается с концентрацией ПАВ в системе (рис. 5, кривая 3), макромолекула гидрофобизируется и компактизируется (рис. 6, кривая 2), поверхност-

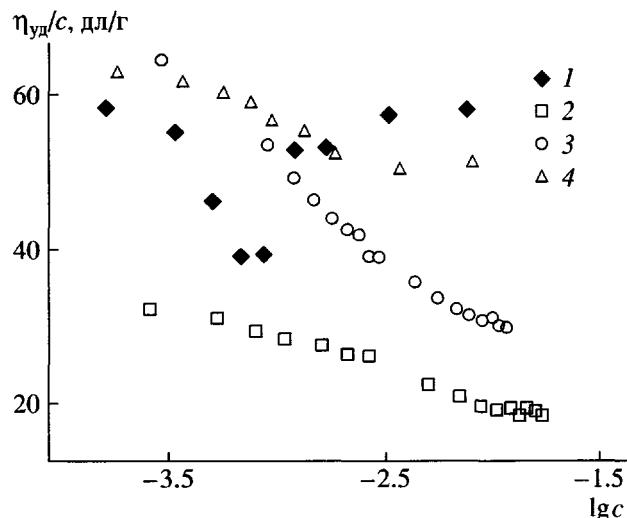


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости от логарифма общей концентрации ПАВ в системах анионный ПАА-ДСН (1, 3), негидролизованный ПАА-ДСН (2) и от логарифма концентрации соли в системе анионный ПАА-НаCl (4). $M \times 10^{-6} = 0.77$ (1, 3, 4) и 7.40 (2). $\beta = 17.4$ (1, 4), 0 (2) и 80% (3).

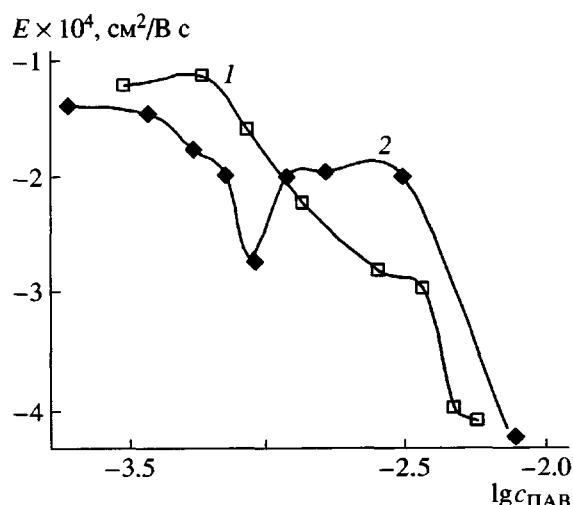


Рис. 7. Зависимости электрофоретической подвижности ассоциатов полимер–ПАВ от логарифма общей концентрации ДСН в системах негидролизованный ПАА–ДСН (1) и анионный ПАА–ДСН (2). Молекулярная масса ПАА $M \times 10^{-6} = 7.40$ (1) и 0.77 (2); $\beta = 0$ (1) и 17.4% (2).

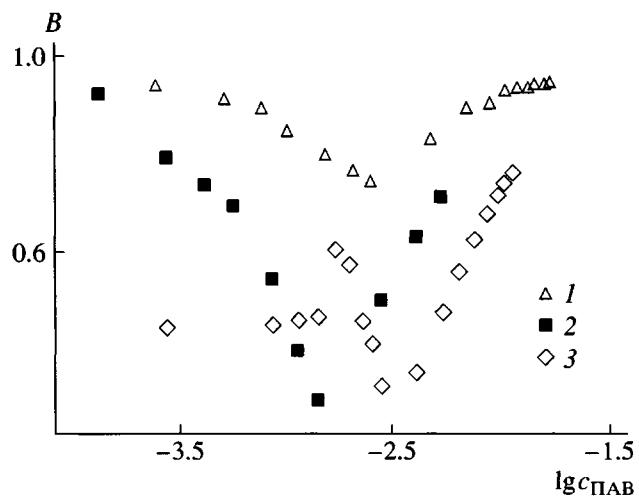


Рис. 8. Зависимость степени связывания B от логарифма общей концентрации ПАВ в системах негидролизованный ПАА–ДСН (1) и анионный ПАА–ДСН (2, 3). $M \times 10^{-6} = 7.40$ (1) и 0.77 (2, 3), $\beta = 0$ (1), 17.4 (2) и 80% (3).

ный потенциал макроиона становится все более отрицательным (рис. 7, кривая 1). Работа переноса аниона ПАВ из объема раствора в объем макромолекулы увеличивается, затрудняя дальнейшее связывание. Связывание носит антикооперативный характер, степень связывания уменьшается (рис. 8, кривая 1), хотя концентрация связанного ПАВ растет (рис. 5, кривая 3) с повышением его общей концентрации. При концентрации ДСН в системе, близкой к ККМ, наблюдается излом на зависимости $\lg c_{\text{ПАВ}}^{\text{связ}} = f(\lg c_{\text{ПАВ}})$ (рис. 5, кривая 3) и минимум на изотерме связывания (рис. 8, кривая 1). Очевидно, что переход к кооперативному связыванию ПАВ обусловлен мицеллообразованием в растворе [31]. Сдвигу ККМ в область меньших значений способствует присутствие полимера [1, 26]. Достижение ККМ не отразилось на поведении изотерм вязкости и электрофоретической подвижности. Отметим, что при переходе к мицеллярному раствору десорбции гидрофобно связанных с неионогенным полимером молекул ПАВ в системе негидролизованный ПАА–ДСН не происходит, а в области выше ККМ изотермы изученных свойств выходят на плато.

Иной конформационный эффект наблюдался в работе [32], где взаимодействие незаряженной линейной полиакриловой кислоты с ДСН в воде приводило к набуханию клубка. Авторы объясняли это отталкиванием между связанными моле-

кулами ПАВ. В работе [27] набухание незаряженного геля на основе гидрофобно модифицированной полиакриловой кислоты в водном растворе анионного ПАВ додецилбензосульфоната натрия в области до ККМ объяснялось увеличением осмотического давления противоионов Na^+ в объеме гидрогеля, “всасывающих”, ввиду условия локальной электронейтральности, в ходе связывания молекул додецилбензосульфоната натрия за счет гидрофобного взаимодействия между углеводородными фрагментами сетки и алкильными хвостами ПАВ. Было показано теоретически [26] и подтверждено экспериментально [27], что в области выше ККМ в системах неионогенный полимер–анионное ПАВ, независимо от гидрофобности полимера, свободная энергия связанных полимером мицелл ниже, чем для свободных мицелл в растворе, и такое смешанное мицеллообразование ведет к набуханию клубка или геля.

В нашем случае гидрофобное связывание ПАВ сопровождается сжатием клубка. Вероятно, эффект “сшивания”, обусловленный образованием внутримакромолекулярных мицелл в узлах петель полимерных клубков, доминирует над эффектами отталкивания одноименно заряженных мицелл или осмотического давления противоионов внутри клубка. Кроме того, ввиду больших энтропийных потерь, скорее всего противоионы Na^+ ассоциированы лишь частично. В пользу последнего свидетельствует значительное отрица-

тельное значение электрофоретического потенциала частиц.

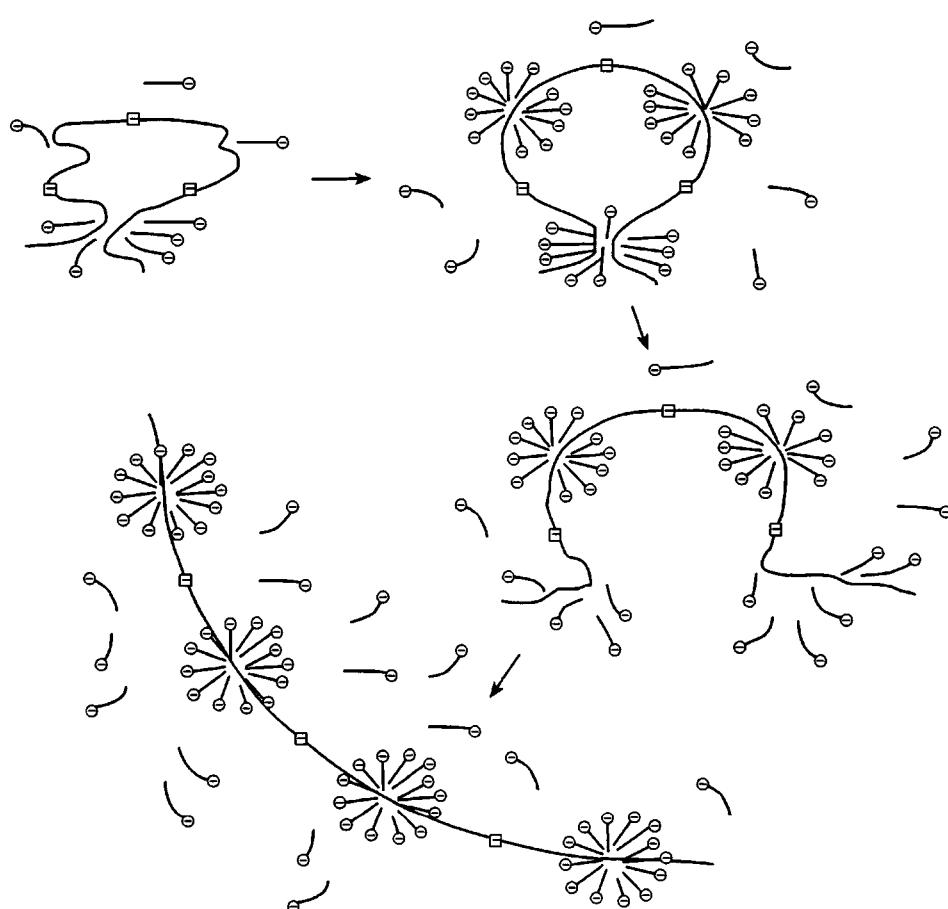
Взаимодействие ДСН-полианион

Для линейных статистических полимеров ассоциации с одноименно заряженными поверхностно-активными ионами могло бы не быть вообще. Хотя степени связывания в случае растворов анионный ПАА-ДСН самые низкие среди исследованных систем (рис. 8, кривые 2 и 3), ассоциативное взаимодействие выражено отчетливо. В отличие от смесей негидролизованный ПАА-ДСН для систем анионный ПАА-ДСН при достижении ККМ отмечается некоторая десорбция связанных ионов ПАВ из микрообъема макроаниона в объем раствора (рис. 5, кривые 1 и 2). Она выражена сильнее для образца анионный ПАА с большим значением β . Кроме того, в случае слабо заряженного полианиона (рис. 5, кривая 2) заметный "выброс" связанных ионов ПАВ происходит задолго до ККМ. Более того, результаты исследования показали сильное различие гидродинамических и электрофоретических свойств растворов анионный ПАА-ДСН в зависи-

мости от содержания ионогенных групп анионного ПАА (рис. 6, 7).

При некоторой концентрации ПАВ в растворе анионного ПАА с $\beta = 17.4\%$ наблюдается переход заметной части связанных ионов ПАВ в объем раствора (резкое падение $\lg c_{\text{ПАВ}}^{\text{связ}}$ на кривой 2, рис. 5). Переход сопровождается набуханием молекулы полимера, и на изотерме вязкости обнаруживается четкий минимум (рис. 6, кривая 1). При этом электрофоретическая подвижность ассоциатов анионный ПАА-ДСН резко сдвигается в область более положительных значений, проявляя минимум на электрокинетической изотерме (рис. 7, кривая 2).

Начальное связывание одноименно заряженного поверхностно-активного иона обусловлено, по-видимому, тем, что дифильные ионы ПАВ могут быть связаны углеводородными радикалами с гидрофобными фрагментами полимерной цепи, так что заряженная группа дифильного иона оказывается направленной в объем раствора.



Это зародыш внутримакромолекулярного кластера ПАВ. Наиболее вероятно, что центр кластерообразования располагается в узле случайной петли, образуемой при гидрофобном сближении двух углеводородных фрагментов полимерной цепи. При этом устойчивость петли возрастает, как повышается и вероятность образования петли в клубке макромолекулы. Таким образом, в первой концентрационной области происходит усиление петлеобразования по мере связывания ПАВ. Однако в пределе это ведет к увеличению жесткости цепи благодаря усилинию отталкивания между одноименно заряженными кластерами ПАВ. Напряженность петли повышается. В результате, при определенном условии, может произойти разрушение кластеров гидрофобно-связанных ионов ПАВ, локализующихся в узле петли, размыкание петли и набухание клубка.

Этим условием может быть как достижение определенной критической концентрации ионов ПАВ в объеме макромолекулы полиэлектролита, так и достижение ККМ в системе.

Размыкание петли сопровождается ростом количества гидрофобных вакантных мест на полимерной цепи. Их заполнение ионами ПАВ ведет к еще большему увеличению жесткости цепи и способствует размыканию следующей петли и так далее. Такой процесс может иметь кооперативный характер в связывании ПАВ, как и процесс мицеллообразования в объеме раствора. Согласно экспериментальным данным, связывание ПАВ во второй концентрационной области носит кооперативный характер. Электрокинетическая подвижность ассоциатов при этом может не изменяться, так как набухание клубка ведет к уменьшению плотности поверхностного заряда макропиона, а кроме того возрастает вязкость раствора. Возможно, таким образом происходит конформационный переход от структуры петель, благоприятной для заряженного полимера в области до ККМ, к структуре ожерелья, хорошо описывающей конформацию полиэлектролита в области после ККМ.

Полученные результаты согласуются с литературными данными для систем ПАВ—одноименно заряженный линейный гидрофобно модифицированный полиэлектролит [31] и ПАВ—одноименно заряженный гель [27, 28].

При достижении критической концентрации мицеллообразования ПАВ (третья концентрационная область) степень связывания и приведенная вязкость достигают максимальных значений и стремятся выйти на плато, а электрофоретическая подвижность ассоциатов опускается в область еще более отрицательных значений. Последнее может быть обусловлено укрупнением ассоциатов за счет межмакромолекулярно-мицеллярной агрегации.

В отличие от слабо заряженных полиэлектролитов в растворах сильно заряженных полимеров влияние ионной силы на конформационное состояние макромолекулы велико. Увеличение ионной силы с концентрацией ПАВ ведет к усилению ассоциации противоионов и ослаблению кулоновского отталкивания между одноименными зарядами на цепи. Согласно двухфазной модели раствора полимера [23], при этом, с одной стороны, уменьшается работа переноса одноименно заряженного иона ПАВ из фазы раствора в фазу макромолекулярного клубка. Поэтому степень гидрофобного связывания додецилсульфат-ионов может увеличиваться с их концентрацией в растворе (первый участок изотермы связывания — на рис. 8, кривая 3). С другой стороны (как уже обсуждалось выше), отрицательный потенциал полимерной фазы растет с повышением количества связанных ионов ПАВ. Работа переноса одноименного заряда увеличивается и очень “скоро” степень связывания начинает уменьшаться (рис. 8, кривая 3). При достижении ККМ степень связывания начинает расти, а при концентрации ПАВ выше ККМ изотермы выходят на плато.

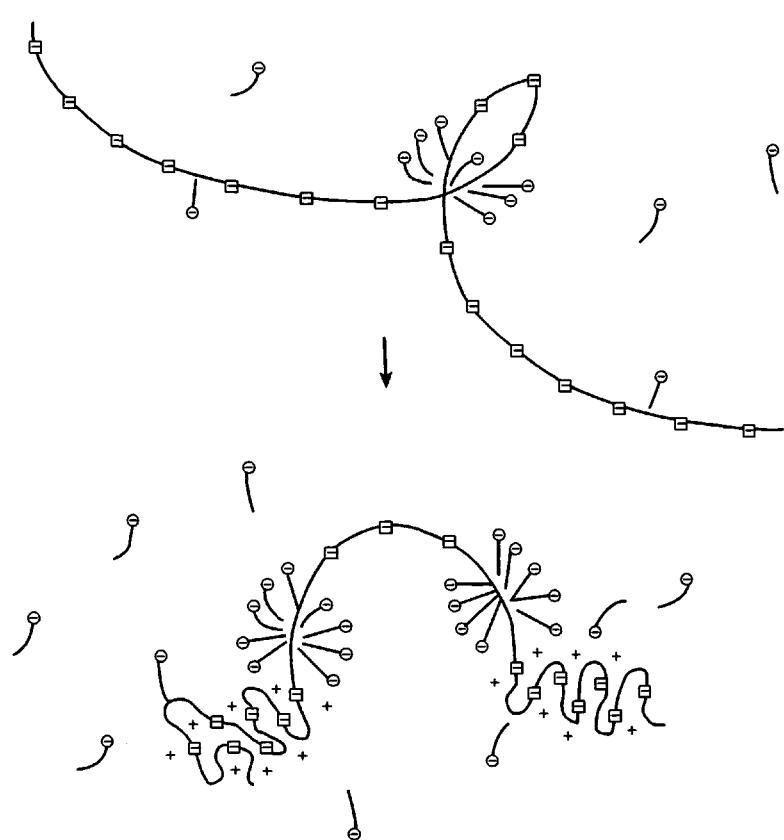
В защиту наших предположений можно привести также следующие аргументы.

Увеличение плотности ионогенных групп означает уменьшение плотности гидрофобных фрагментов вдоль полимерной цепи. Сила отталкивания между одноименно заряженными гидрофобно связанными с полимером ионами ПАВ уменьшается с увеличением расстояния между кластерами вдоль полимерной цепи (уменьшением протяженности гидрофобных фрагментов цепи). Следовательно, тенденция к разворачиванию макромолекулярной цепи при достижении ККМ должна стать менее заметной на изотермах вязкости. Можно предположить, что в случае сильно заряженного полиона в мицеллярном растворе

одноименно заряженного ПАВ структура "ожерелья" уже не охватывает всю макромолекулу в целом. Будут иметь место лишь фрагменты этой структуры.

Повышение общей концентрации ПАВ в растворе сопровождается увеличением ионной силы, уменьшением силы кулоновского отталкивания не только между кластерами ПАВ, но прежде всего между ионогенными сегментами полииона. Немногочисленные внутримакромолекулярные кластеры связанных одноименно заряженных

ионов ПАВ оказываются разделенными между собой намного более протяженными ионогенными фрагментами в случае сильно заряженной полимерной цепочки. Если степень экранирующего влияния ионной силы на ионогенные участки цепи достаточно высока, то на фоне их компактизации с увеличением концентрации ПАВ в системе эффект размыкания петель при разрушении кластеров ПАВ может вносить слишком малый вклад в конформацию макромолекулы в целом, чтобы вызвать ее набухание.



Таким образом, компактизирующее воздействие ионной силы на ионогенные фрагменты цепи может нивелировать эффект размыкания петель при разрушении кластеров ПАВ в неионогенных фрагментах, если число или протяженность последних невелико. Другими словами, при взаимодействии сильно заряженного полимера с одноименно заряженным ионом ПАВ с повышением концентрации ПАВ в растворе увеличивается вероятность образования петель и их напряженность падает. Это способствует сжатию макромолекулярного клубка при достижении ККМ.

Действительно, добавление низкомолекулярной соли NaCl в систему анионный ПАА (80% ионогенных групп)-ДСН (концентрация ДСН в растворе соответствует области сразу после достижения ККМ) приводит к увеличению степени связывания и уменьшению вязкости раствора (рис. 9). Обе зависимости выходят на плато при одной и той же концентрации NaCl . Таким образом, компактизация клубка после достижения ККМ в случае сильно заряженного полимера действительно обусловлена усилием петлеобразования под влиянием ионной силы.

В случае слабо заряженного полимера эффект ионной силы не столь значителен. Падение приведенной вязкости при увеличении концентрации ДСН происходит гораздо более интенсивно, чем при повышении концентрации NaCl (рис. 6, кривые 1 и 4 соответственно). Таким образом, компактизация клубка до достижения ККМ в случае слабо заряженного полимера определяется петлеобразованием с участием одноименно заряженных ионов ПАВ, а эффект ионной силы, возможно, слишком мал, чтобы нивелировать конформационные изменения при переходе из структуры петель в структуру "ожерелья".

В случае негидролизованного ПАА отсутствие ионогенных участков обеспечивает максимальную гибкость и подвижность цепи, а также минимальную напряженность петель. Можно допустить, что наличие предельно большого числа протяженных гидрофобных центров связывания вдоль полимерной цепи позволяет связывать не только отдельные ионы ПАВ, но и мицеллы, так что при ККМ гидрофобное связывание ПАВ по-

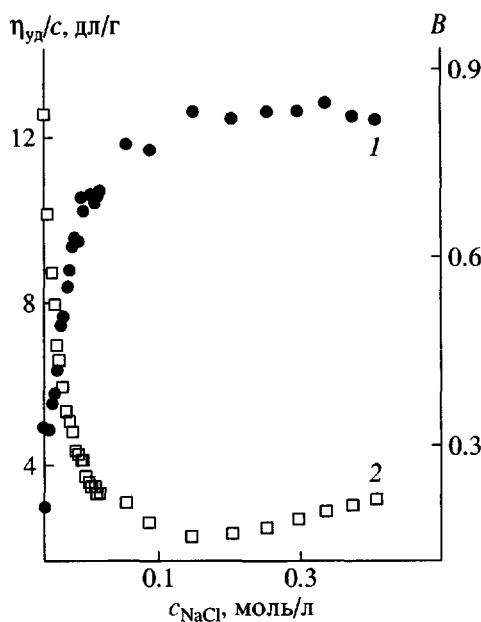
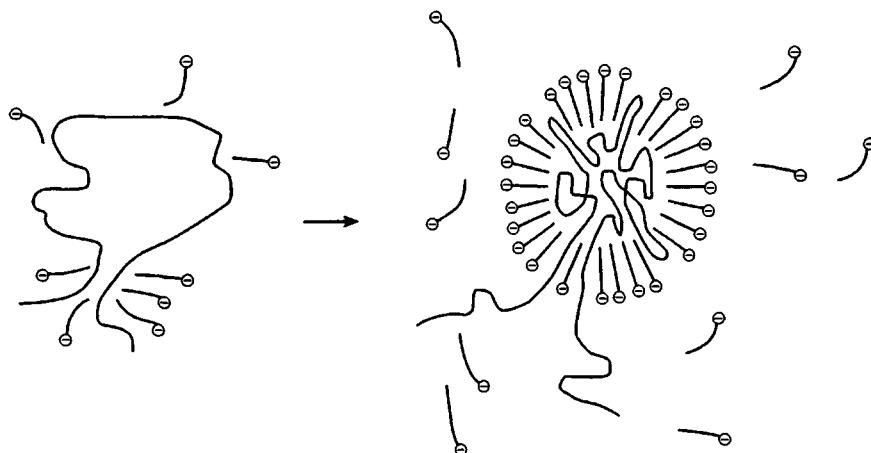


Рис. 9. Зависимости степени связывания (1) и приведенной вязкости (2) от концентрации соли в системе анионный ПАА-ДСН-NaCl. Молекулярная масса ПАА 0.77×10^6 , $\beta = 80\%$.

лимером продолжается, и раскрытия петель не происходит.



Таким образом, скорее всего, структура "ожерелья" не реализуется в этом случае даже в мицеллярном растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе полион–противоположно заряженное ПАВ каждый связанный полимером ион ПАВ не только ослабляет кулоновское отталкивание между зарядами на цепи, но и усиливает некулоновское взаимодействие между сегментами, что сопровождается уменьшением асимметрии и

увеличением степени компактизации макромолекулярных клубков. Поэтому связывание ПАВ имеет ярко выраженный кооперативный характер. Такой эффект проявляется тем сильнее, чем больше содержание заряженных групп в полимере. Сильно заряженный макроион, имеющий наиболее вытянутую конформацию в отсутствие ПАВ, будет иметь наиболее сжатую конформацию при высокой концентрации ПАВ в системе, что является причиной инверсии изотерм вязкости [29] в системе полион–противоположно заря-

женное ПАВ. Эффект основан на конкуренции между энергетическим выигрышем за счет ослабления кулоновских сил отталкивания между зарядами на цепи при ее разворачивании и потерей энтропии при этом.

Если полимер незаряжен, первый фактор становится неэффективным, и конформация определяется энтропийным фактором. Поэтому внутримолекулярное кластерообразование, которое само контролируется конкуренцией между электростатическими и энтропийными упругими силами, приводит к превосходству эффективного притяжения между сегментами. С увеличением концентрации ПАВ в системе количество внутримолекулярных кластеров растет, цепь сжимается и наблюдается падение приведенной вязкости раствора вплоть до достижения критической концентрации мицеллообразования ПАВ.

В системе полион–одноименно заряженное ПАВ каждый связанный полимером ион ПАВ усиливает как кулоновское отталкивание между зарядами вдоль цепи, так и некулоновское взаимодействие между сегментами. В этом случае влияние ПАВ на конформацию макромолекулярного клубка не столь однозначно; в частности, на него сильное влияние оказывает ионная сила. Мы показали, что в случае слабо заряженного полимера, где влияние ионной силы невелико, растущее в процессе связывания ПАВ кулоновское отталкивание между кластерами связанных ионов ПАВ ведет к переходу из сжатого состояния в состояние набухшего клубка. В случае сильно заряженного полиона, на фоне малого количества одноименно заряженных кластеров связанных ионов ПАВ, увеличение ионной силы с добавлением ПАВ может экранировать кулоновское отталкивание между зарядами на цепи в такой степени, что эффект набухания нивелируется. Поэтому инверсия приведенной вязкости также может наблюдаться, но другого характера, чем в системе ПАВ–противоположно заряженный полиэлектролит.

В системах неионогенный водорастворимый полимер – ионогенное ПАВ и полиэлектролит–одноименно заряженное ПАВ макромолекулы в ассоциатах не достигают глобулярного состояния. В указанных системах каждый связанный ион ПАВ вносит дополнительный одноименный заряд в область локализации полимерной цепи,

таким образом включая механизм электростатики, который лимитирует сжатие. В противоположность этому в системе полиэлектролит–противоположно заряженное ПАВ каждый связанный ион ПАВ нейтрализует заряд цепочки полимера, приводя к коллапсу макромолекулярного клубка и переходу в глобулярное состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jönsson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Chichester; New York; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 2001.
2. Кабанов А.В., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 198.
3. Пышкина О.А., Сергеев В.Г., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1996. Т. 347. № 2. С. 207.
4. Скobelева В.Б., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1996. Т. 347. № 4. С. 496.
5. Скobelева В.Б., Ковригин Д.И., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1998. Т. 39. № 3. С. 201.
6. Скobelева В.Д., Зинченко А.Б., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1998. Т. 39. № 4. С. 268.
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. Мусамбеков К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.И., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов. Алма-Ата: Наука, 1987.
9. Мягченков В.А., Баран А.А., Бектурров Е.А., Булидорова Г.В. Полиакриламидные флокулянты. Казань: Изд-во Казанского гос. технол. ун-та, 1998.
10. Абрамова Л.И., Байбуров Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид. М.: Химия, 1992.
11. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
12. Абрамzon А.А., Гаевой Г.М. ПАВ. Справочник. Л.: Химия, 1979.
13. Третьякова А.Я., Билалов А.В., Барабанов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 86.
14. Фельдштейн М.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Молек. биология. 1974. Т. 8. № 1. С. 142.

15. Okuzaki H., Osada Y. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 502.
16. Iliopoulos I., Wang T.K., Audebert R. // Langmuir. 1991. V. 7. № 4. P. 617.
17. Magny B., Iliopoulos I., Zana R., Audebert R. // Langmuir. 1994. V. 10. № 9. P. 3180.
18. Inomata H., Goto S., Saito S. // Langmuir. 1992. V. 8. № 3. P. 1030.
19. Хандурина Ю.В., Дембо А.Т., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 235.
20. Methemitis C., Morcellet M., Sabbadin J., Francois J. // Eur. Polym. J. 1986. V. 22. № 8. P. 619.
21. Piculell L., Thuresson K., Ericsson O. // Faraday Disc. 1995. № 101. P. 307.
22. Satake J., Yang J.T. // Biopolymers. 1976. V. 15. № 11. P.2263.
23. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
24. Василевская В.В., Крамаренко Е.Ю., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1062.
25. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G. // Macromol. Chem., Theory Simul. 1992. V. 1. № 3. P. 105.
26. Nagarajan R. // J. Chem. Phys. 1989. V. 9. № 3. P. 1980.
27. Philippova O.E., Hourdet D., Audebert R., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2822.
28. Philippova O.E., Chtcheglova L.A., Karybiants N.S., Khokhlov A.R. // Polymer Gels and Networks. 1998. V. 6. P. 409
29. Билалов А.В., Манюров И.Р., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 94.
30. Куралова Н.Т., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 6. С. 428.
31. Bakeev K.N., Ponomarenko E.A., Shishkanova T.V., Tirrell D.A., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 8. P. 2886.
32. Maltesh C., Somasundaran P. // Colloids Surf. 1992. V. 69. P. 167.

Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate with Polyacrylamide Ionogenic Derivatives in Aqueous Solutions

A. V. Bilalov, A. A. Babaev, A. Ya. Tret'yakova, V. A. Myagchenkov, and V. P. Barabanov

Kazan State Technological University,
ul. Karla Marks 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia

Abstract—The interaction of sodium dodecyl sulfate with cationic and anionic acrylamide copolymers and nonhydrolyzed polyacrylamide in dilute solutions was studied by potentiometry, microelectrophoresis, and viscometry. Binding isotherms were obtained for these processes. It was shown that all samples under study bind dodecyl sulfate ions. Effects of the content of ionogenic groups, the sign of charge, the molecular mass of polymers, and the ionic strength of solution on conformation and ionization states of polymer–surfactant associates were analyzed.