

IX International Conference, Sevastopol-Crimea-UKRAINE, September 05-11, 2005.

2. Beznosyuk S.A. Modern quantum theory and computer simulation in nanotechnologies: Quantum topology approaches to kinematical and dynamical structures of self-assembling processes. Materials Science & Engineering C 2002;19(1-2):369-372.

3. Umezawa H., Matsumoto H., Tachiki M. Thermo field dynamics and condensed states. Am-

sterdam - New-York – Oxford: North-Holland Publishing Company, 1982.

4. Безносюк С.А., Пережогин А.А., Фомина Л.В. Компьютерное моделирование захвата протона, молекул водорода и метана в клеточных мультитруктурах воды и аморфного льда // Известия АГУ. – Т.3. – 2005. – С.7-11.

ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ВОДНО-ИЗОПРОПАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА И АНИОННОГО ПАВ

С.В. Шилова, А.Я. Третьякова, А.Н. Безруков, В.П. Барабанов

Методами потенциометрии с применением ион-селективных электродов, вискозиметрии, солюбилизации красителя и тензиометрии изучены закономерности формирования полимер-коллоидных комплексов на основе частично кватернизованного поли-4-винилпиридина и додецилсульфата натрия в водно-изопропанольных средах с варьируемым содержанием органического соразтворителя. Выявлено соответствие между изменениями значений критической концентрации мицеллообразования свободного ПАВ и значениями критической концентрации агрегации ПАВ в присутствии полимера. Показана взаимосвязь объемных и поверхностных свойств исследуемой системы.

ВВЕДЕНИЕ

Полимер-коллоидные комплексы (ПКК), образующиеся в результате кооперативного взаимодействия природных и синтетических полиэлектролитов с противоположно заряженными ионами мицеллообразующих поверхностно-активных веществ, являются примером самоорганизующихся систем с необычной полимер-мицеллярной морфологией [1, 2]. Образование таких комплексов позволяет расширить области применения полиэлектролитов, создавая на их основе эффективные эмульгаторы, пенообразователи, стабилизаторы дисперсий, в том числе мицеллярных, везикулярных растворов, микро- и нанокапсул, живых клеток и т.д. [3]. Кроме этого, изучение ассоциации в системе полиэлектролит-ПАВ имеет фундаментальное значение для развития представлений о самоорганизации макромолекул синтетических и биологических полимеров [1-5].

Ранее нами были изучены особенности взаимодействия частично кватернизованных производных поли-4-винилпиридина с анионным ПАВ в водно-этанольных растворах [6]. Настоящая работа является продолжением исследований комплексообразования между синтетическими полиэлектролитами на осно-

ве поли-4-винилпиридина и ПАВ в смешанных водно-органических средах и направлена на установление взаимосвязи объемных и поверхностных свойств исследуемых систем.

Исследования в данной области представляют существенный интерес, поскольку многие технологические и биологические процессы, а также создание высокоэффективных катализаторов связаны с формированием ПКК в смешанных водно-органических средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись разбавленные растворы поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромида (ПВПБ) со степенью полимеризации 900. В данной работе использовали образец со степенью кватернизации 57%. Синтез и очистка образцов полимера описаны ранее (7). В качестве анионного ПАВ использовали додецилсульфат натрия (ДСН). ПАВ очищали трехкратной перекристаллизацией из этанола. Чистоту ДСН контролировали по величине критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в воде, которая по данным кондуктометрии и тензиометрии соответствовала литературным значениям ($8.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ВОДНО-ИЗОПРОПАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА И АНИОННОГО ПАВ

В качестве растворителей использовали смеси воды и изопропанола с варьируемым соотношением компонентов, что позволяло в широких пределах изменять диэлектрическую проницаемость и сольватационные свойства растворителя и тем самым влиять на склонность ионов ПАВ к самоорганизации в процессе формирования ПКК. Очистку растворителей (воды и изопропанола) проводили по методике [8].

ПКК получали путем смешения водно-спиртовых растворов полимера и ПАВ при концентрации ПАВ выше критической концентрации агрегации (ККА). Содержание компонентов в системе **Z** выражали в виде отношения концентрации ионов ПАВ к концентрации ионогенных звеньев полиэлектролита в смеси. Концентрацию полимера во всей серии экспериментов с ПАВ поддерживали постоянной, она составляла $3.0 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л. Концентрацию ПАВ варьировали в пределах $10^{-6} - 10^{-1}$ моль/л.

Равновесную концентрацию ПАВ определяли потенциометрическим методом с использованием модифицированного промышленного гетерогенного мембранного электрода ЭМ-Вг-01, селективного к додецилсульфат иону [9]. В качестве электрода сравнения применяли каломельный электрод фирмы CRYTUR (тип 102). Все измерения проводили на потенциометре М-120 MICROTCHNA в термостатируемой ячейке, конструкция которой позволяла одновременно проводить потенциометрические и вискозиметрические измерения. Электродная функция выполнялась во всем исследуемом интервале концентраций ПАВ. Тангенс угла наклона зависимостей э.д.с. = $f(-\lg c_{\text{ПАВ}})$ в области концентраций ниже ККА ДСН составлял $(53-61)/c_{\text{ПАВ}}$ мВ в водно-изопропанольных смесях различного состава. Точность потенциометрических измерений составляла ± 1 мВ.

Связывание ПАВ полиэлектролитом характеризовали степенью связывания (θ):

$$\theta = \frac{c_{\text{ПАВ}} - c_{\text{ПАВ}}^p}{c_{\text{иг}}},$$

где $c_{\text{ПАВ}}$ – общая концентрация ПАВ в растворе; $c_{\text{ПАВ}}^p$ – равновесная концентрация ПАВ в растворе; $c_{\text{иг}}$ – концентрация ионогенных групп полимера в растворе.

О гидродинамическом поведении макромолекул в растворе судили по данным вискозиметрического метода. Вязкость растворов ПВПБ и их смесей с ДСН измеряли на капиллярном вискозиметре типа Уббелюде ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0.54 мм.

Ошибка при измерении вязкости не превышала 1%. Кондуктометрический метод использовали для определения ККА ДСН в водно-изопропанольных средах. Электропроводимость регистрировали с помощью кондуктометра “Импульс” с диапазоном измерений $10^{-9} - 10^{-4}$ См/см.

Растворение жирорастворимого красителя Судан-III в растворах ПКК до концентрации красителя 1 мг/мл осуществляли путем интенсивного перемешивания в течение 8 часов. Долю растворившегося красителя определяли спектрофотометрически при длине волны $\lambda=520$ нм на спектрофотометре «SPECOL-10» («K.Z.J», Германия) с термостатируемой камерой в кварцевых кюветах с толщиной слоя жидкости 1 см. С помощью калибровочного графика по величине оптической плотности определяли количество солюбилизированного красителя в мг/мл по методике [10]. Поверхностное натяжение измеряли методом втягивающейся пластинки Вильгельми с точностью $\pm 0,3$ мН/м [11]. Все измерения выполняли при температуре 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от соотношения компонентов в смешанных растворах ПАВ и полиэлектролитов образуются как нестехиометрические водорастворимые ПКК, так и стехиометрические ПКК, которые выпадают в осадок [12]. Нестехиометрические ПКК включают домены мицеллярной фазы, которые состоят из ионов ПАВ, агрегированных благодаря гидрофобным взаимодействиям алкильных радикалов. Звенья полиэлектролита адсорбированы на противоположно заряженной поверхности мицеллярных частиц и удерживаются в составе комплекса благодаря кооперативному электростатическому притяжению [13].

В серии проведенных нами экспериментов выделение стехиометрического комплекса не наблюдалось, и исследуемая система представляла собой устойчивую дисперсию ПКК. Результаты потенциометрического титрования водного и водно-спиртовых растворов ПВПБ водным и водно-спиртовыми растворами ДСН приведены на рис. 1. Комплекс ПВПБ-ДСН в водном растворе (кривая 1) начинает образовываться уже при очень низких концентрациях ДСН (ККА составляет $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Это согласуется с литературными данными, согласно которым связывание ионов ПАВ противоположно заряженными полиэлектролитами начинается при концентрациях ПАВ на 2-3 порядка ниже ККА [1]. Кри-

вые 2–5 описывают связывание ДСН полиэлектролитом в водно-изопропанольных растворах различного состава. Как видно, влияние спирта на связывание ДСН носит сложный характер. Рост содержания изопропанола до 0,055 мол. долей (кривые 2, 3) приводит к смещению изотерм связывания в сторону меньших равновесных концентраций ПАВ, что указывает на усиление электростатического взаимодействия полиэлектролита с ПАВ. Увеличение содержания изопропанола в системе выше 0,055 мол. долей (кривые 4, 5) сопровождается сдвигом изотерм в область более высоких концентраций ПАВ и уменьшением степени связывания, при которой достигается насыщение микрообъема макромолекулы ионами ПАВ.

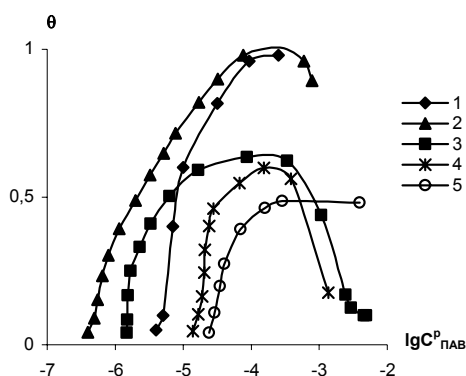


Рисунок 1 — Изотермы связывания ДСН–ПВПБ при содержании изопропанола в системе: 0 (1), 0,025 (2), 0,055 (3), 0,108 (4), 0,26 мол. долей (5)

Известно, что добавки органических веществ существенно влияют на мицеллообразование в водной среде. Так, спирты могут быть инкорпорированы внутрь мицелл. В случае ионных ПАВ молекулы спирта, располагаясь параллельно основным молекулам, снижают энергию электростатического отталкивания между заряженными головками ПАВ и, таким образом, снижают работу образования мицелл, т.е. ККМ [3]. Нами было проанализировано влияние добавок спирта на мицеллообразование ДСН в смешанных водно-спиртовых растворах различного состава (таблица 1). Малые добавки изопропанола (до 0,055 мол. долей) приводят к усилению склонности ДСН к мицеллообразованию, о чем свидетельствует снижение ККМ. При дальнейшем увеличении спирта в смешанном растворителе наблюдается рост значений ККМ ДСН. В системах с добавками изопропанола выше 0,2 мол. долей мицеллообразование в системе вода-ПАВ-спирт не происходит.

Таблица 1

Значения ККМ ДСН в водно-спиртовых растворах

Содержание изопропанола в смешанном растворителе, мол. доля	ККМ·10 ³ , моль/л
0	8,4
0,025	3,8
0,055	6,5
0,084	9,1
0,108	10,0
0,135	12,5
0,26	—

Образование внутримолекулярной мицеллярной фазы является необходимым условием формирования устойчивого ПКК [13]. При малых добавках изопропанола спирт, по видимому, оказывает стабилизирующее влияние на внутримолекулярные мицеллы при образовании ПКК. Это приводит к снижению значений ККА ДСН в присутствии ПВПБ по сравнению с водным раствором (рис. 1, кривые 2, 3) при введении в смешанный растворитель небольших количеств спирта. Введение в систему изопропанола в количествах, превышающих 0,055 мол. долей, как и в случае свободного ДСН, сопровождается ростом ККА ПАВ (рис. 1, кривые 4, 5). В средах с высоким содержанием изопропанола преобладающим становится дестабилизирующее влияние спирта на мицеллы, следствием чего является уменьшение склонности ПАВ к ассоциации с полимером.

Комплексообразование в системе ДСН–ПВПБ сопровождается падением вязкости раствора. Это указывает на компактизацию макромолекул полиэлектролита вследствие снижения их заряда и появления гидрофобных взаимодействий алкильных радикалов ПАВ. На рис. 2 представлены зависимости приведенной вязкости исследуемых систем от относительного содержания ПАВ и полиэлектролита. Кривая 1 характеризует изменение гидродинамических размеров макромолекулярных клубков в процессе связывания ПАВ в воде. Как видно из рисунка, резкий спад вязкости наблюдается уже при невысоких значениях Z . Достижению глобулярной конформации макромолекул полимера соответствует падение вязкости раствора до значений, характерных для чистого растворителя. При добавлении в смешанный растворитель 0,025–0,108 мол. долей изопропанола (кривые 2–4) описанный характер изменения гидродинамических свойств системы полностью сохраняется — наблюдается глобулизация макромолекулярного клубка в процессе

ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ВОДНО-ИЗОПРОПАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА И АНИОННОГО ПАВ

связывания ПАВ полиэлектролитом. В системах, характеризующихся высоким содержанием спирта (кривая 5) вязкость раствора понижается незначительно.

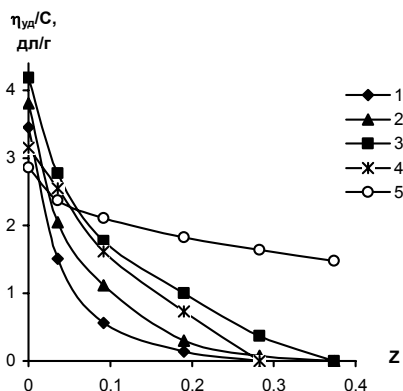


Рисунок 2 – Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/C$ от Z для системы ДСН-ПВПБ при содержании изопропанола в системе: 0 (1), 0,025 (2), 0,055 (3), 0,108 (4), 0,26 мол. долей (5)

Отмеченные особенности формирования ПКК в смешанных водно-изопропанольных средах подтверждаются результатами исследований солюбилизующих свойств исследуемой системы. Образование мицелл в водных растворах приводит к возникновению в водной фазе локальных неполярных сред. В этой связи водные растворы ПАВ, обнаруживают способность растворять значительные количества нерастворимых или малорастворимых в воде веществ (углеводородов, красителей, спиртов, фенолов). На рис. 3 приведен результат изучения солюбилизации красителя Судан-III для системы ДСН-ПВПБ при $Z=0,2$ в области малых добавок изопропанола.

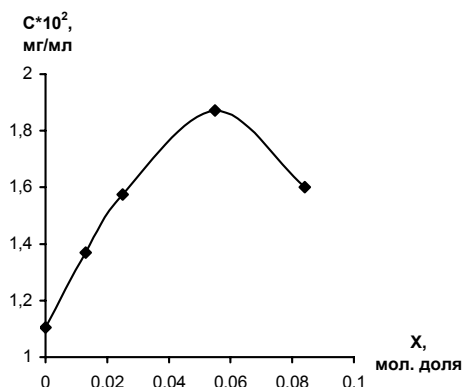


Рисунок 3 – Зависимость концентрации красителя Судан-III для системы ДСН-ПВПБ ($Z=0,2$) от содержания изопропанола в системе

При содержании спирта в смешанном растворителе до 0,055 мол. долей отмечается увеличение концентрации солюбилизированного красителя. Дальнейший рост содержания изопропанола приводит к снижению солюбилизующей способности системы.

Определяющим свойством ПАВ является их способность адсорбироваться на границе раздела фаз и снижать поверхностное натяжение. Представлялось интересным проанализировать влияние комплексообразования в системе полиэлектролит-ПАВ на ее поверхностную активность.

На рис. 4 представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПВПБ (кривая 1) и ДСН в отсутствие (кривая 2) и в присутствии (кривая 3) ПВПБ на границе с воздухом.

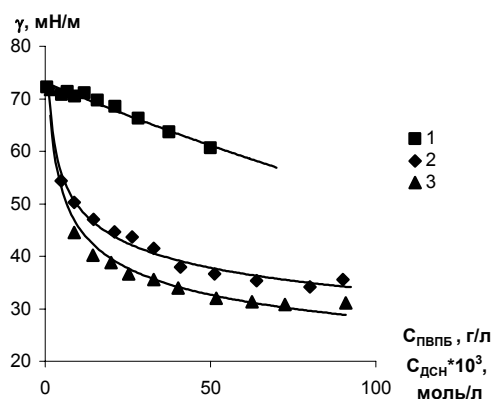


Рисунок 4 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПВПБ (1), ДСН (2) и смесей водных растворов ДСН и ПВПБ (3)

Как видно из рис. 4 поверхностная активность смесей ДСН-ПВПБ (кривая 3) превосходит поверхностную активность индивидуальных компонентов. Это подтверждает факт образования ПКК в системе, так как изменение поверхностного натяжения не подчиняется правилу аддитивности. При этом ПКК можно рассматривать как индивидуальное высокомолекулярное ПАВ.

На рис. 5 приведены изотермы поверхностного натяжения комплексов ПВПБ-ДСН при варьированном содержании изопропанола в смешанном растворителе.

Самой высокой поверхностной активностью обладает ПКК в воде (кривая 1). Введение в систему органического соразтворителя приводит к значительному улучшению растворимости полимера и снижению поверхностной активности. Добавление ДСН к растворам ПВПБ при высоком содержании спирта (кривые 4, 5) не приводит к существенному

изменению поверхностного натяжения исследуемой системы, что, по-видимому, связано с улучшением сродства растворителя к компонентам системы и, вследствие этого отсутствием взаимодействия ПАВ с полиэлектролитом.

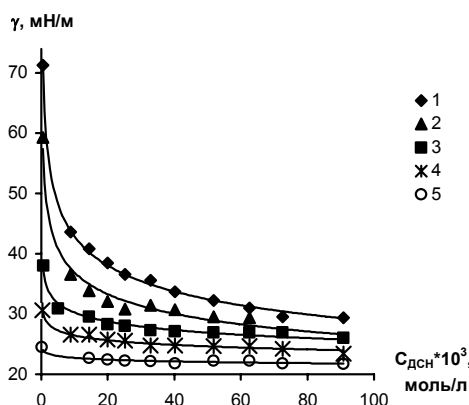


Рисунок 5 – Изотермы поверхностного натяжения смесей водно-изопропанольных растворов ДСН и ПВПБ при содержании изопропанола в системе: 0 (1); 0,055 (2); 0,108 (3); 0,135 (4); 0,26 мол. долей (5)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс формирования полимер-коллоидных комплексов в смешанных водно-спиртовых средах следует рассматривать как систему конкурирующих взаимодействий полиэлектролит-ПАВ, полиэлектролит-растворитель, ПАВ-растворитель.

Выявленное в работе соответствие между изменениями значений критической концентрации мицеллообразования свободного ПАВ и значениями критической концентрации агрегации ПАВ в присутствии полиэлектролита, а также взаимосвязь объемных и поверхностных свойств исследуемой системы в водно-изопропанольных средах указывает на определяющее влияние сольвофобных взаи-

модействий на процесс образования полимер-коллоидных комплексов в смешанных водно-органических средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goddard E.D. // Colloids and Surfaces – 1986. – V. 19. – №3. – P. 301.
2. Dubin P.L., Stephens S.T., Leong M.G., Chew C.H. // Macromolecules. – 1990. – V. 23. – № 9. – P. 2500.
3. Бабак В.Г. Коллоидная химия в технологии микрокапсулирования. – Ч.1., Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991. – 171 с.
4. Кабанов А.В., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. – 1994. – Т.36. – №2. – С. 198.
5. Изумрудов В.А., Сан Хюн Лин // Высокомолек. соед. – 1998. – Т.40. – №3. – С. 459.
6. Шилова С.В., Третьякова А.Я., Билалов А.В., Барabanov В.П. // Высокомолек. соед. – 2003. – Т.45. – №8. – С. 1333.
7. Третьякова А.Я., Новикова И.Р., Барabanov В.П. // Высокомолек. соед. – 1985. – Т.27. – №9. – С. 664.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. – М.: ИЛ, 1958. – 520 с.
9. Федчук Т.М., Тулюпа Ф.М. Тез. докл. Всесоюз. конф. «Электрохимические методы анализа (ЭМА-89)». – Томск, 1989. – С. 348.
10. Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ) / Под ред. Р.Э. Неймана. – М.: Высшая школа, 1972. – 176 с.
11. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учебное пособие для ВУЗов. – Л.: Химия, 1988. – С. 163.
12. Касаикин В.А., Ефремов В.А., Захарова Ю.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. – 1997. – Т.354. – №4. – С. 498.
13. Касаикин В.А., Литманович Е.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. – 1999. – Т.367. – №3. – С. 359.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЫХОД ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

Р.М. Куликова, Р.Я. Бабкина

Исследовано поведение двойных систем: карбоновые кислоты – простые эфиры в безводной уксусной кислоте и в бензоле. Даны объяснения наблюдаемым взаимодействиям.

ВВЕДЕНИЕ

Растворы многие годы являются объектами пристального внимания исследователей

[1]. Еще Д.И. Менделеев высказал идею, что изучать двухкомпонентные системы более