

УДК 541.18.041.2

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С АНИОННЫМИ ПАВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

© 2004 г. В.Н.Вережников, И.В.Павленко, Т.Н.Пояркова, Г.В.Шаталов

*Воронежский государственный университет*

В данной работе нефелометрическим и вискозиметрическим методами изучено влияние кислотности среды на взаимодействие ПВК с некоторыми анионными ПАВ (додецилсульфат Na и лейканол) – стабилизаторами синтетических латексов, и флокуляцию латекса в растворах ПВК.

Показано, что при увеличении концентрации серной кислоты приведенная вязкость водного раствора поли-N-винилкапролактама (ПВК) проходит через максимум, а температура фазового разделения растет. С ростом концентрации серной кислоты усиливается взаимодействие ПВК с додецилсульфатом натрия. Это указывает на возможность протонирования макромолекул поли-N-винилкапролактама в кислой среде.

Интенсивное исследование синтетических водорастворимых поли-N-виниламидов, наблюдаемое в последние годы [1], выделило поли-N-винилкапролактама (ПВК) как один из наиболее перспективных. ПВК обладает рядом свойств, которые дают возможность использовать его в биотехнологии, косметологии, производстве лекарственных препаратов, для очистки сточных вод и других целей. Среди наиболее важных свойств необходимо выделить способность к термосаждению в физиологической области температур, растворимость в воде и органических растворителях, комплексообразование с низко- и высокомолекулярными соединениями, биосовместимость и др.

Комплексообразующая способность ПВК (и сополимеров на основе N-винилкапролактама) определяется наличием амидной группировки, которая может образовывать в растворе водородные связи с молекулами других соединений, содержащих гидроксо- или аминогруппы, отрицательно заряженные ионные группы ( $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ , и др.). Комплексообразование должно резко усиливаться за счет электростатических взаимодействий, если в кислой среде происходит протонирование макромолекулы и появление у полимера полиэлектролитных свойств. В случае ПВК такого эффекта трудно ожидать ввиду малой основности амидного атома азота, обусловленной высокой полярностью карбонильной группы. Однако некоторые данные позволяют предположить возможность протонирования амидной группировки за счет присоединения протона к кислородному атому. Так, на примере N,N-диметилформамида методом протонного магнитного резонанса показано [3], что в кислой среде протонируется группа C=O. В работе [4] найдено, что в водных раство-

рах пол-N-винилпирролидона (ПВП) с уменьшением pH в сильно кислой среде ( $\text{pH} < 4$ ) наблюдается прогрессирующий сдвиг в слабое поле сигнала  $^{13}\text{C}$  ЯМР карбонильного атома углерода. Это указывает на увеличение его положительного заряда и является следствием присоединения протонов к атомам кислорода групп C=O.

Появление положительно заряженных звеньев в макромолекулах должно привести к усилению комплексообразующих свойств ПВК, в частности, при взаимодействии с анионными поверхностно-активными веществами вследствие электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионных центров. Известно [5], что в случае катионных полиэлектролитов при таком взаимодействии образуются нерастворимые недиссоциирующие солевые комплексы, т.е. происходит взаимное связывание ПАВ и полимера с выделением нерастворимой в воде фазы. Это может иметь практическое значение в процессах извлечения ПАВ из водных сред, а также для осаждения дисперсной фазы суспензий, неорганических зелей и латексов методом флокуляции.

В данной работе нефелометрическим и вискозиметрическими методами изучено влияние кислотности среды на взаимодействие ПВК с некоторыми анионными ПАВ-стабилизаторами синтетических латексов (додецилсульфатом натрия и лейканолом) и на скорость флокуляции латекса полистирола действием ПВК.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Получение образцов ПВК радикальной полимеризацией в среде изопропанола с использованием в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты при 70°C и определение значений молеку-

лярных масс, из данных вискозиметрии (они составили  $8,2 \cdot 10^4$  и  $1,1 \cdot 10^5$ ) осуществили, как описано в работе [6]. Полистирольный латекс синтезировали в лабораторных условиях путем эмульсионной полимеризации стирола с использованием инициатора персульфата калия и эмульгатора додецилсульфата натрия (ДДС) (0,45 и 4 мас. части на 100 мас. частей мономера соответственно). Синтез проводили при температуре  $\sim 90^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Образец ДДС, синтезированный и очищенный в НИИ-ПАВ (Шебекино), не имел минимума на изотерме поверхностного натяжения\*. Лейканол (смесь натриевых солей продукта конденсации  $\beta$ -нафталинсульфоуксусной кислоты с формальдегидом) представлял собой технический продукт, применяемый в технологии синтеза эмульсионных каучуков, дополнительной очистке не подвергался.

Измерения мутности  $\tau$  производили с помощью визуального нефелометра НФМ, калиброванного по стандартной призме мутности, прилагаемой к прибору. Для измерения вязкости использовали вискозиметр Оствальда при температуре  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Связывание протонов макромолекулами ПВК в кислой среде и появление электрически заряженных лактамных звеньев должно приводить к изменению конформации макромолекул и, следовательно, их гидродинамических свойств. Для обнаружения этого эффекта провели измерения вязкости водных растворов ПВК (1 г/дл) при различных концентрациях серной кислоты. Зависимость приведенной вязкости растворов от концентрации серной кислоты  $C_k$  (рис. 1) выражается кривой с максимумом, что типично для растворов слабых поликислот и полиоснований. Первоначальное возрастание приведенной вязкости раствора ПВК с увеличением концентрации кислоты указывает на то, что протоны связываются лактамными звеньями с образованием хорошо диссоциирующей полисоли. По мере нейтрализации и увеличения в макромолекуле числа зарядов усиливается электростатическое отталкивание одноименно заряженных звеньев, что сообщает полиэлектролитным клубкам все более вытянутую конформацию, и вызывает увеличение вязкости раствора.

Последующее снижение вязкости обусловлено усилением экранирования зарядов в цепи с повышением ионной силы среды при дальнейшем увеличении концентрации кислоты.

\* Приносим глубокую благодарность Е.В. Чуриллиной и И.И. Гермашевой за предоставление образцов ПВК и ДДС для исследования.

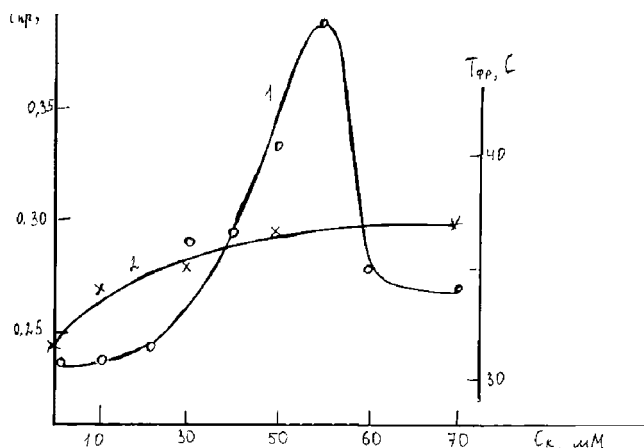
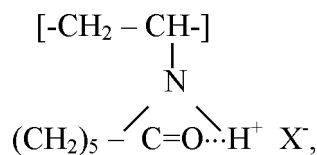


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости (1) и температуры фазового разделения (2) раствора ПВК ( $M_n = 1,1 \cdot 10^5$ ) от концентрации серной кислоты.  $C_{\text{ПВК}} = 1$  г/дл.

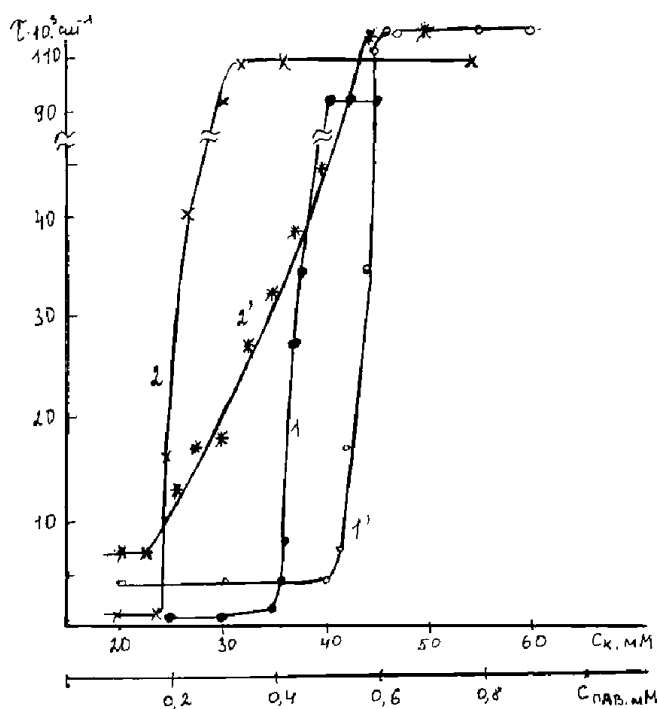
Таким образом, вискозиметрические данные подтверждают предположение о протонировании макромолекул ПВК в кислой среде. По аналогии с ПВП [4] результат взаимодействия протонов с лактамными звеньями ПВК можно представить схемой:



где  $\text{X}^-$  – анион кислоты.

Для обнаружения взаимодействия ПВК с анионными ПАВ в кислой среде использовали нефелометрический метод. В растворы ПВК вводили необходимое количество растворов серной кислоты и ПАВ и после перемешивания измеряли мутность ( $\tau$ ). На рис. 2,а представлены кривые  $\tau - C_k$  при постоянном содержании ДДС и  $\tau - C_{\text{ДДС}}$  при постоянной концентрации кислоты. На рис. 2,б приведены аналогичные данные для системы ПВК-лейканол. Можно видеть, что для обеих систем при достижении концентрации кислоты выше некоторого предела ( $\sim 40$  мМ) происходит резкое возрастание мутности (ниже этого предела растворы остаются прозрачными). Это свидетельствует о связывании анионов ПАВ с заряженными макромолекулами и образовании нерастворимого солевого комплекса, выделяющегося в виде высокодисперсной фазы. Образование таких комплексов характерно для анионных и катионных ПАВ, имеющих в молекуле углеводородный заместитель с большим числом углеродных атомов, при их взаимодействии между собой [7,8] и с полиэлектролитами соответственно катионного или анионного типа [5,9].

Следует отметить, что выделение комплекса на-

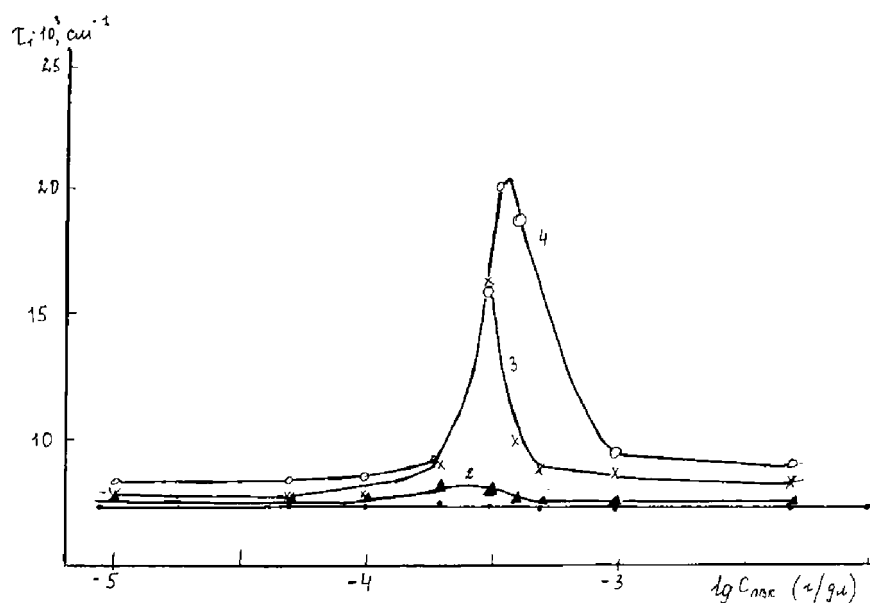


**Рис.2.** Зависимость мутности растворов ПВК ( $M_n=1,1 \cdot 10^5$ ) в присутствии ДДС (1) и лейканола (1') от концентрации серной кислоты и растворов ПВК в присутствии серной кислоты от концентрации ДДС (2) и лейканола (2'). Концентрация (ммоль/л): ДДС – 3,0 (1); лейканола – 3,5 (1');  $H_2SO_4$  – 55 (2,2); ПВК – 3,6 (1,1', 2,2').

чинается при более высокой концентрации кислоты, чем обнаруживается начало конформационных изменений макромолекул, вызванных протонированием (см. рис. 1 и кривые 1, 1' рис. 2). По-видимому, в этой области малых степеней протонирования и,

соответственно – степени связывания анионов ПАВ, сообщаемой ими макромолекулам гидрофобизации еще не достаточно для достижения предела растворимости комплекса. Аналогичная картина наблюдается и в опытах по титрованию ПВК растворами ПАВ при постоянном содержании кислоты (кривые 2, 2' рис. 2). В этом случае макромолекулы предельно протонированы (кислота взята в избытке, ее концентрация отвечает максимуму кривой  $\eta_{пр} - C_k$ ), однако выделение комплекса при дефиците анионов ПАВ ( $C_{ПАВ} < \sim 0,2$  ммоль/л) не наблюдается, хотя их связывание, по-видимому, должно иметь место.

Обнаруженная способность ПВК к протонированию и связыванию анионов ПАВ в кислой среде должна влиять на флокулирующую способность ПВК по отношению к латексам, стабилизированным анионными эмульгаторами. Это влияние исследовали на примере латекса полистирола, содержащего в качестве эмульгатора додецилсульфат натрия. Определяли зависимость начальной скорости флокуляции (НСФ) латекса от концентрации ПВК при различном содержании серной кислоты. В качестве меры начальной скорости флокуляции принимали величину мутности  $\tau_1$ , достигаемой через 1 мин после введения разбавленного латекса (1:100) в раствор ПВК, содержащий необходимое количество кислоты (конечное разбавление латекса составляло 1:10000). Кривые флокуляции  $\tau_1 - C_{ПВК}$  (рис. 3) показывают, что в нейтральной среде (кривая 1) флокуляция практически отсутствует, а при введении кислоты, причем зависимость НСФ от  $C_{ПВК}$  проходит через максимум в узкой зоне концентрации полиме-



**Рис.3.** Зависимость начальной скорости флокуляции латекса от концентрации ПВК ( $M_n=8,2 \cdot 10^4$ ): 1 – без кислоты; 2 – 1,4 ммоль/л  $K_2SO_4$ ; концентрация  $H_2SO_4$  (ммоль/л): 3 – 2,8; 4 – 10,0.

ра. Высота максимума возрастает с увеличением концентрации кислоты. Подобная экстремальная зависимость эффективности флокулирующего действия от концентрации полимерного реагента типична при флокуляции дисперсных систем как нейтральными, так и заряженными полимерами [10]. Дестабилизация системы за счет мостичного и нейтрализационного (в случае наличия противоположных по знаку зарядов на макромолекулах и частицах) механизмов сменяется при более высоких концентрациях флокулянта стабилизирующим действием вследствие образования достаточно плотных адсорбционных слоев гидрофильных макромолекул флокулянта на поверхности частиц [10,11,12].

Резкое усиление флокулирующей способности ПВК в кислой среде может быть следствием сжатия диффузного двойного электрического слоя частиц за счет повышения ионной силы среды и снижения его стабилизирующего действия. Однако при замене ионов водорода на эквивалентное количество ионов  $K^+$  (кривая 2, рис. 3) наблюдается лишь очень незначительное возрастание скорости флокуляции, не сопоставимое с эффектом, вызываемым введением кислоты. Этот эффект можно объяснить появлением (наряду с мостичным) эффективного нейтрализационного фактора дестабилизации, обусловленного протонированием ПВК и связыванием эмульгатора катионными центрами макромолекул. Нейтрализационный эффект усиливается с ростом степени протонирования, что приводит к увеличению НСФ в оптимуме флокуляции.

Таким образом, приведенные данные указывают

на возможность протонирования макромолекул поли-N-винилкапролактама в кислой среде, вследствие чего в кислых средах он может проявлять свойства, присущие катионным полиэлектролитам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кириш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. / Ю.Э. Кириш. -М.: Наука, 1998.- 252 с.
2. *Бендер М.* Механизм катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот / М. Бендер.- М.: Мир, 1964.-192 с.
3. *Бови Ф.А.* ЯМР высокого разрешения макромолекул / Ф.А. Бови. – М.: Химия, 1977. – 456 с.
4. *Кириш Ю.Э., Семина Н.В., Януль Н.А., Шаталов Г.В.* // ЖФХ. – 1999. – Т. 68, №9. – С. 1584.
5. *Касаикин В.А., Литманович Е.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // ДРАН. – 1999. – Т. 367, №3. – С. 359.
6. *Верезников В.Н., Шаталов Г.В., Чурилина Е.В., Пояркова Т.Н.* // Коллоид. журн. – 2004. – Т.66, №2. – С.1.
7. *Mukhair G.L., Davis S.S.* // J. Coll. Interf. Sci. – 1998. – V. 53, N 1. – P. 224.
8. *Fielden M.L., Claesson P.M.* // J. Coll. Interf. Csi. – 1998. – V. 198, N 2. – P. 261.
9. *Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаикин В.А.* // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, №3. – С. 595.
10. *Баран А.А.* Полимерсодержащие дисперсные системы / А.А.Баран. – Киев: Наукова думка, 1986. – 206 с.
11. *La Mer V.K., Smellie R.H.* // J. Coll. Interf. Sci. – V. 11, N 6. – P. 704.
12. *Gregory J.* // J. Coll. Interf. Sci. – 1973. – V. 42, N 3. – P. 448.