

УДК 541.18.041.2

КИНЕТИКА САМОПРОИЗВОЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНОГО КОМПЛЕКСА ПОЛИВИНИЛКАПРОЛАКТАМ-ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

© 2005 г. В.Н. Вережников, И.В. Павленко

Воронежский государственный университет

Обнаружено, что полимер-коллоидный комплекс (ПКК), образующийся при взаимодействии поли-N-винилкапролактама с додецилсульфатом натрия (ДДС) в кислой среде, неустойчив во времени и самопроизвольно переходит в растворимую форму. Стабильность ПКК возрастает при увеличении концентрации ДДС, кислоты и снижается при введении неорганических солей (галогенидов натрия).

В работах [1,2] нами было показано, что макромолекулы поли-N-винилкапролактама (ПВК) в водной среде в присутствии кислоты, по-видимому, способны присоединять протоны, т.к. в кислых средах ПВК приобретает свойства, присущие катионным полиэлектролитам (ПЭ) (обнаруживает максимум на кривых приведенная вязкость-концентрация H^+ , образует нерастворимые соединения при взаимодействии с анионными ПАВ, проявляет флокулирующее действие при введении в латекс, стабилизированный анионным эмульгатором). Сделано предположение, что ввиду малой основности амидного атома азота (обусловленной высокой полярностью карбонильной группы) протонирование макромолекул в кислых растворах ПВК может осуществляться путем присоединения протонов к кислородному атому амидной группировки, как это найдено методом ЯМР (^{13}C) для химического аналога ПВК – поливинилпирролидона [3]. В результате протонирования ПВК приобретает способность взаимодействовать с анионными ПАВ [1,2] с образованием нерастворимых в воде продуктов, выделяющихся в коллоидно-дисперсном состоянии – полимер-коллоидных комплексов (ПКК). Это явление хорошо изучено для многих систем ПАВ-полиэлектролит [4, 5] и имеет большое практическое значение в комплексообразовании, в биотехнологии, фармации, очистке сточных вод, коагуляции различных дисперсных систем, в частности водных дисперсий полимеров – латексов [6].

Комплексообразование в системе ПЭ-ПАВ с противоположно заряженными дифильными ионами обусловлено в первую очередь электростатическим взаимодействием их с ионными центрами макромолекул и обнаруживается по появлению опалесценции вследствие выделения нерастворимого продукта в коллоидно-дисперсном состоянии. Однако при избыт-

ке ПАВ комплекс переходит в растворимое состояние, и происходит осветление растворов. Считается [7], что растворение ПКК обусловлено гидрофилизацией макромолекул в результате связывания ионов ПАВ по механизму гидрофобного взаимодействия с ориентацией ионизированных полярных групп в водную фазу. Таким образом, концентрационная зависимость мутности (или оптической плотности) системы проходит через максимум, который соответствует максимальной гидрофобизации макромолекулярного клубка закрепленными на нем молекулами ПАВ [8]. При этом образующаяся дисперсия устойчива, а при значительных степенях связывания возможно образование осадка нерастворимого ПКК [9, 10]).

Для систем ПВК-анионное ПАВ (в кислой среде) нами обнаружен необычный эффект – неустойчивость ПКК во времени и мепдленный самопроизвольный переход его в растворимое состояние. Подобный эффект не был отмечен ни для одной из многочисленных изученных ранее систем ПАВ-ПЭ [4]. В данной работе изучено влияние различных факторов на кинетику самопроизвольного растворения ПКК в системе ПВК-додецилсульфат натрия, что должно способствовать выяснению природы этого явления.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе использованы образцы ПВК и ДДС, охарактеризованные в работе [1]. Измерения мутности производили с помощью визуального нефелометра НФМ, калиброванного по стандартной призме мутности. Для определения относительной вязкости растворов использовали вискозиметр Оствальда (радиус капилляра 0,31 мм). Поверхностное натяжение измеряли методом отрыва кольца с помощью прибора Дю Нуи. Для получения ПКК в мерную колбу объемом 25 мл вводили рассчитанные

объемы исходных растворов ПВК ($7,2 \cdot 10^{-2}$ М), серной кислоты (0,2 М), перемешивали, добавляли раствор ДДС ($2 \cdot 10^{-2}$ М) и доводили объем смеси до метки дистиллированной водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости мутности (τ) водных дисперсий ПКК от концентрации ДДС, полученные при различной длительности выдержки (“старения”) растворов. Для свежеприготовленных образцов (измерения мутности спустя 1 мин после введения ДДС) кривая τ - $c_{\text{ПАВ}}$ имеет максимум, что типично для систем ПЭ-ПАВ с противоположно заряженными дифильными ионами. Можно видеть, что с течением времени происходит снижение мутности образцов, в которых в начальный момент времени наблюдалось интенсивное образование дисперсии ПКК (в области $c_{\text{ДДС}} \leq 3,5$ мМ). Процесс приводит к понижению τ практически до исходного значения. Важно отметить, что “осветление” растворов не сопровождалось выделением осадка, т.е. продукт взаимодействия ПАВ-ПЭ остается в объеме водной фазы.

Для более полной характеристики обнаруженного явления проследили за развитием процесса изменения во времени мутности дисперсий ПКК, полу-

ченных при различных соотношениях компонентов и в присутствии различных добавок.

На рис. 2 представлены кривые τ - t для различных концентраций ДДС при постоянной концентрации серной кислоты (55 мМ). Согласно [1], этой концентрации кислоты отвечает наибольшее значение приведенной вязкости раствора ПВК, что, по-видимому, соответствует полному протонированию всех лактамных звеньев полимера. Обозначим через n молярное соотношение ПАВ и повторяющихся звеньев полимера ($n = [\text{ДДС}] / [\text{ПВК}]$). Можно видеть, что “время жизни” дисперсии ПКК возрастает при увеличении концентрации ДДС от 1 до 3 мМ ($n = 0,3$ и $n = 0,8$ соответственно), а затем резко падает при $c_{\text{ДДС}} \approx 4$ мМ ($n = 1,1$), которая, согласно рис. 2, отвечает началу области, где комплекс ПАВ-полимер не образует отдельной фазы. В области концентраций ДДС, где комплекс выделяется в виде отдельной фазы, его устойчивость возрастает с увеличением концентрации ПАВ. Эта закономерность наблюдалась и при других значениях [ПВК] и $[\text{H}_2\text{SO}_4]$.

Аналогичные опыты проведены при различных значениях концентрации кислоты (от 30 до 50 мМ) (рис. 3). При $c_{\text{ДДС}} = 4$ мМ ($n = 1,1$) независимо от концентрации кислоты комплекс не образует нерастворимой фазы. При меньших концентрациях ДДС (2 и 3 мМ) с увеличением $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ наблюдается тенденция к повышению скорости формирования частиц ПКК (кривые τ - t идут круче) и длительности его существования до начала разрушения. Таким образом,

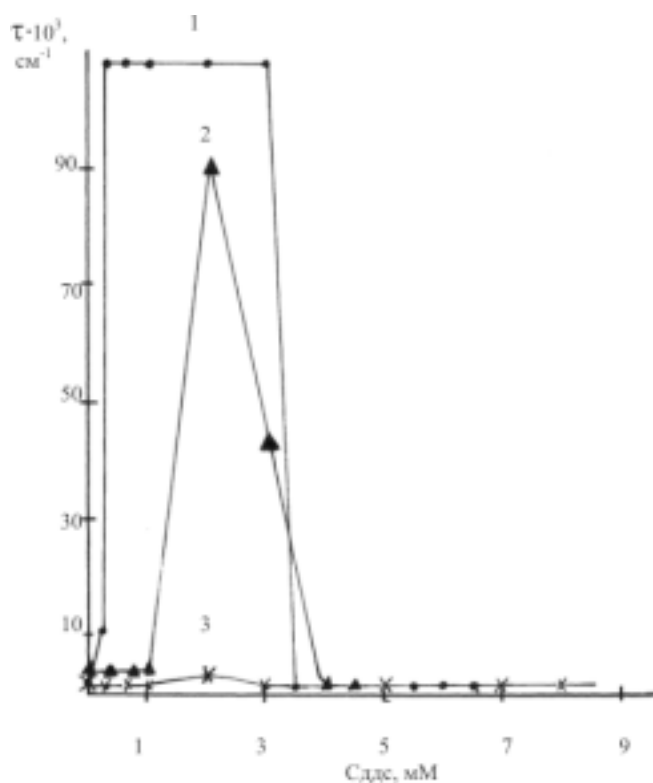


Рис. 1. Изменение мутности растворов ПВК в присутствии серной кислоты и ДДС при различном времени “старения” (сутки): 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5. $[\text{ПВК}] = 3,6$ мМ; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 40$ мМ.

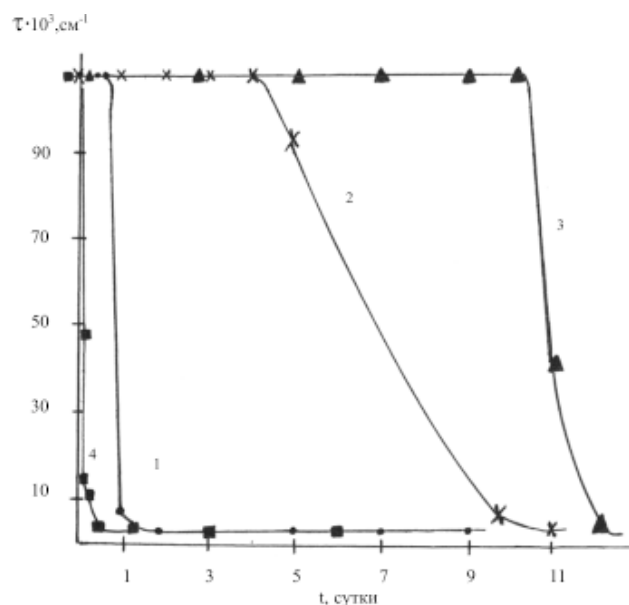


Рис. 2. Зависимость от времени мутности дисперсии полимер-коллоидного комплекса ПВК-ДДС при различных концентрациях ДДС (мМ): 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – 4,0. $[\text{ПВК}] = 3,6$ мМ; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 55$ мМ.

повышение кислотности среды (и следовательно степени протонирования макромолекул ПВК) способствует образованию нерастворимой формы ПКК и ее стабилизации.

Как известно [4, 7, 8], образование комплекса ПАВ-ПЭ включает в себя не только электростатическое, но и гидрофобные взаимодействия: образование внутримолекулярных мицеллоподобных структур за счет самоассоциации углеводородных радикалов электростатически связанных молекул ПАВ, а также гидрофобное взаимодействие ПАВ с полиэлектролитом (после достижения предела электростатического связывания). Можно предположить, что стабильность частиц ПКК должна зависеть от тех факторов, которые ослабляют или усиливают эти взаимодействия. В связи с этим исследовали влияние некоторых электролитов на устойчивость комплексов ПВК-ДДС. На рис. 4 представлены кривые τ - t для комплексов, полученных при различных концентрациях введенных в раствор галогенидов натрия (NaF, NaCl, NaBr).

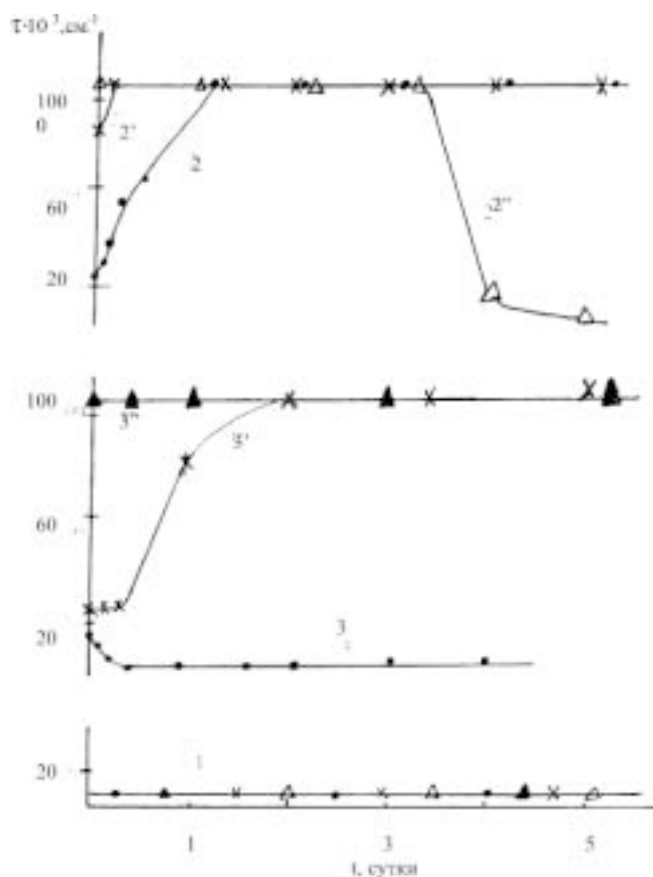


Рис. 3. Зависимость мутности от времени дисперсии ПКК при различных концентрациях H_2SO_4 (мМ): 1-35,0; 45,0; 60,0; 2,3-35,0; 2',3'-45,0; 2'',3''-60,0. Концентрация ДДС (мМ): а-2,0; б-3,0; в-4,0. Концентрация ПВК во всех случаях 3,6 мМ.

Можно отметить, что в общем введение солей способствует растворению комплекса. С увеличением $c_{эл}$ наблюдается замедление процесса выделения дисперсной фазы (наклон начальных участков кривых τ - t уменьшается), а начиная с некоторой концентрации электролита вообще прекращается, как это видно на примере NaF. В этом случае уже при $c_{эл}=20$ мМ выделение нерастворимой формы ПКК не происходит. С увеличением размера галогенид-аниона это способность солей “растворять” комплекс снижается. Так, в присутствии NaCl и NaBr при этой концентрации (20 мМ) выделение нерастворимой формы ПКК имеет место, причем при переходе от хлорида к бромиду возрастает и скорость выделения дисперсной фазы, и время жизни дисперсии до начала растворения (более 4 суток для NaCl и ≈ 3 суток для NaBr). В отличие от NaF для хлорида (и в значительно большей степени для бромиды) способность к выделению нерастворимого ПКК сохраняется даже при $c_{эл}=50$ мМ.

Таким образом, введение галогенидов щелочных металлов в общем благоприятствует образованию растворимой формы комплекса. Это влияние усиливается при увеличении размера аниона соли.

Приведенные данные показывают, что в кислой среде ПВК приобретает присущую катионным полиэлектролитам способность взаимодействовать с анионным ПАВ с образованием (в области малых концентраций последнего) нерастворимого продукта, выделяющегося в высокодисперсном состоянии. Обычно такие дисперсии агрегативно устойчивы. Так, в [9] отмечается, что при значениях $n \leq 0,4$ продукт взаимодействия ДДС с поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом образует агрегативно устойчивую дисперсию, а при бо́льших значениях n наряду с устойчивой дисперсией появляется осадок нерастворимого ПКК. Аналогичные явления наблюдались при взаимодействии слабокислотных полиэлектролитов (полиакриловой и –метакриловой кислоты, сополимеров метакриловой кислоты МАК с метилметакрилатом) с катионным ПАВ [10] и в других случаях [4]. Выделение осадка макрофазы приводит к частичному осветлению растворов. В случае дисперсии комплекса ПВК-ДДС обнаруживается принципиально иное явление: снижение мутности растворов, не сопровождающееся образованием осадка нерастворимой фазы ПКК, т.е. продукт взаимодействия ПАВ-ПЭ остается в объеме водной фазы. Нет оснований допустить, что происходит разрыв возникших в начальный момент связей между противоположно заряженными ионными группами ППВ и макромолекул. Остается предположить, что наблюдаемое явление обусловлено медленно

развивающимся во времени процессом гидрофиллизации комплекса ПАВ-полимер, который в конечном итоге приводит к его растворению.

Для суждения о природе этих превращений обратимся к известным представлениям о механизме связывания ПАВ противоположно заряженными полимерами [7-10]. Ионы ПАВ электростатическими силами связываются с противоположно заряженными ионными группами полимерной цепи. При этом происходит гидрофобизация цепи за счет углеводородных радикалов ПАВ, что вызывает уменьшение размеров (компактизацию) макромолекулярного клубка (на что указывает уменьшение приведенной вязкости систем [4, 10]) и утрату растворимости. Образуются компактные агрегаты ПКК коллоидной степени дисперсности [10]. Кроме электростатических сил состояние макромолекулярного клубка зависит от гидрофобных взаимодействий. Ионы ПАВ, образующие ионные пары с соседними участками полимерной цепи, взаимодействуют друг с другом и образуют мицеллы, электростатически связанные частью своих поверхностных ионных полярных групп с макромолекулой (так называемые внутримолекулярные мицеллы). Это играет большую роль в стабилизации конформации макромолекулярного клубка. Согласно [7] процесс внутримолекулярного мицеллообразования с увеличением концентрации ПАВ приводит к его сверхэквивалентному связыванию, когда лишь часть дифильных ионов образует с ПЭ ионные пары, а другая часть включена в мицеллы за счет гидрофобных связей между углеводородными радикалами. Это не только стабилизирует конформацию макромолекулярного клубка, но и создает избыточный эффективный электрический заряд (одноименный с зарядом ПАВ), что придает комплексу растворимость. Поэтому при избытке ПАВ комплекс не образует отдельную фазу. Согласно данным работы [8], в области концентрации ПАВ, отвечающей насыщению зарядов макроцепи, происходит структурное превращение – коллапс макромолекулы с переходом типа клубок-глобула. При этом часть внутримолекулярных мицелл разрушается, происходит “выброс” молекул ПАВ в водную среду и адсорбция их на поверхности глобулы с ориентацией полярными группами в сторону водной фазы. Образующийся агрегат можно рассматривать как мицеллу ПАВ с заключенной (растворенной в ней) глобулой ПЭ (в которой сохраняются молекулы или кластеры ПАВ, играющие роль связующих агентов).

В любом случае переход комплекса ПАВ-ПЭ в растворимую форму связан 1) с конформационными превращениями макромолекулы вследствие нарушения баланса сил интра- и интермолекулярного взаимодействия звеньев при связывании дифильных

ионов ПАВ; 2) с гидрофобными взаимодействиями, приводящими к образованию мицеллярных структур либо “прилипанию” дифильных ионов к гидрофобным фрагментам полимерной цепи. Можно предположить, что наблюдаемые в системе ПВК-ДДС замедленные процессы растворения комплекса ПАВ-полимер отражают особенности конформационных превращений данного полимера, “модифицированного” за счет присоединения ионов ПАВ. (Очевидно, необходимо также учитывать электростатические взаимодействия, которые определяют состояние диффузионно двойного электрического слоя макромолекулярного поликатиона.)

На основе этих соображений можно объяснить приведенные выше эффекты влияния различных факторов на устойчивость ПКК во времени.

Обнаруженное (см. рис. 2) повышение устойчивости ПКК с увеличением концентрации ПАВ, по-видимому, связано с усилением внутримолекулярного мицеллообразования электростатически связанных с полимерной цепью дифильных ионов за счет гидрофобного взаимодействия дифильных ионов ПАВ, электростатически связанных с полимерной цепью, что стабилизирует ее конформацию и межмолекулярные связи макромолекулярных клубков, образующих частицы ПКК. Аналогичное влияние оказывает повышение концентрации кислоты (см. рис. 3). В этом случае усилению внутримолекулярного мицеллообразования должно способствовать увеличение степени протонирования макромолекулярных цепей и, следовательно, повышение локальной концентрации электростатически связанного ПАВ в молекулярных клубках при данной постоянной концентрации его в растворе.

Введение солей должно усиливать гидрофобное взаимодействие ионов ПАВ с гидрофобными участками макромолекул, способствуя растворению ПКК, что и наблюдается на примере изученных галогенидов (см. рис. 4). Обнаружено, что в ряду галогенидов от F к Br с увеличением ионного радиуса растворяющая способность солей ослабевает, хотя в этом ряду возрастает способность солей снижать ККМ ДДС [11], т.е. происходит усиление гидрофобного взаимодействия. Это противоречие устраняется, если учесть, что галогенид-ионы являются противоионами по отношению к положительно заряженной макромолекуле и коионами для мицеллярных агрегатов ДДС. В таком случае должно быть преобладающим влияние этих ионов на сжатие ДДЭС, усиливающееся с ростом радиуса противоионов, что должно ослаблять силы электростатического отталкивания, способствующие растворению частиц ПКК [7] и снижать тенденцию к растворению ПКК.

Приведенные данные не позволяют сделать опре-

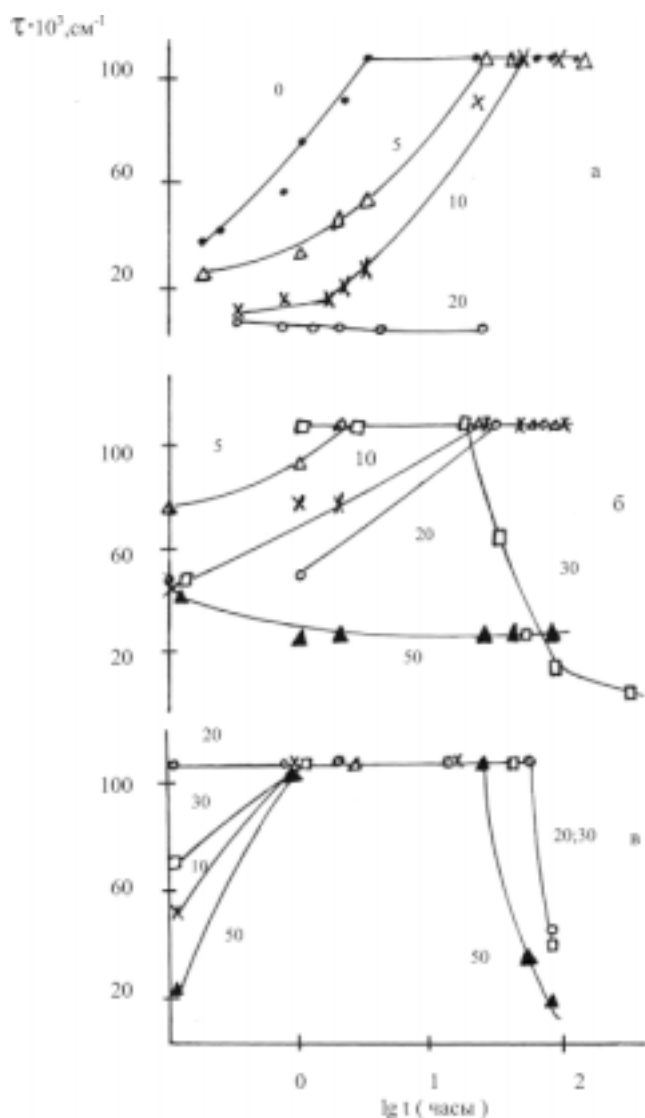


Рис. 4. Зависимость мутности от времени дисперсии ПКК при различных концентрациях галогенидов натрия: а – NaF; б – NaCl; в – NaBr. Числа у кривых – концентрация солей (ммоль/л). $[ПВК]=1,1$ мМ; $[H_2SO_4]=35$ мМ; $[ДДС]=1,0$ мМ.

деленных выводов относительно причины неустойчивости во времени ПКК в системе ПВК-ДДС в кислой среде. Однако можно привести некоторые дополнительные данные, указывающие на связь наблюдаемого явления с обнаруженным в работе [8] структурным переходом клубок-глобула, в результате которого происходит растворение ПКК. На рис. 5 представлены кривые зависимости поверхностного натяжения от концентрации ДДС в нейтральной и кислой средах, а также в присутствии ПВК. Для свежеприготовленных растворов, а также при небольшом времени старения растворов, когда еще сохраняется ПКК в виде фазовых частиц, изотермы не отличаются какими-либо особенностями. Однако при времени старения 6 суток, когда, судя по данным рис. 1, происхо-

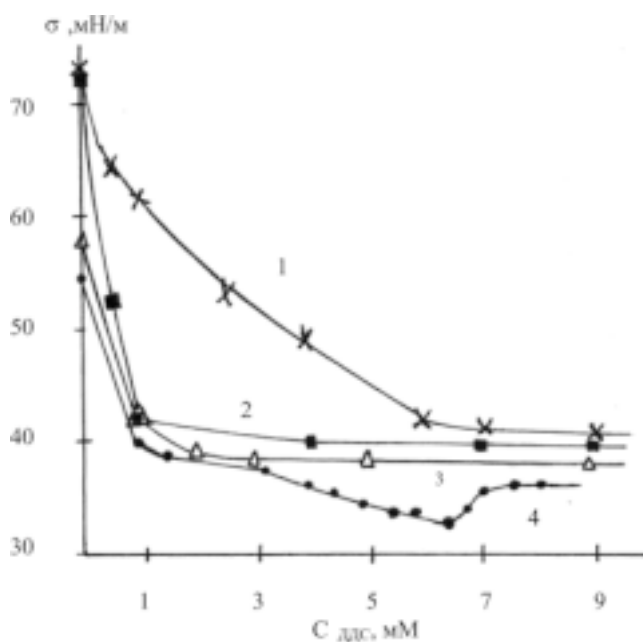


Рис. 5. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения водных растворов ДДС (1) в присутствии: 2- H_2SO_4 (40 мМ); 3- H_2SO_4 (40 мМ) + ПВК (3,6 мМ); 4 – то же, что (3) через 6 суток старения растворов.

дит растворение ПКК, на изотермах σ - $c_{ДДС}$ наблюдается отчетливый минимум (аналогичная картина получена при $[H_2SO_4]=55$ мМ). Его появление возможно, если имеет место упомянутый структурный переход. Тогда первоначальное снижение σ обусловлено “выбросом” ПАВ из объема макромолекулярного клубка вследствие разрушения внутримолекулярных мицелл и повышением его активности в объеме раствора, а последующее повышение σ – адсорбцией ПАВ на поверхности компактной глобулы. В случае изучаемой системы такой переход (или структурные изменения, предшествующие ему) протекает весьма замедленно. Раскрытие причин этого явления требует дополнительных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вережников В.Н., Павленко И.В., Пояркова Т.Н., Шаталов Г.В. // Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология, фармация. – 2004. – № 1. – С. 28-31.
2. Вережников В.Н., Павленко И.В., Пояркова Т.Н., Шаталов Г.В. // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах / Материалы II Всерос. конф. (Воронеж, 2004). – Воронеж, 2004. – С. 548.
3. Кириш Ю.Э., Семина Н.В., Януль Н.А., Шаталов Г.В. // ЖФХ. – 1999. – Т. 66. – № 9. – С. 1584.
4. Бектуров Е.А. Ассоциация полимеров с малыми молекулами / Е.А. Бектуров, Р.Е. Легкунец. – Алма-Ата: Наука, 1983. – 208 с.

5. Кириш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. / Ю.Э.Кириш. – М. : Наука. – 1998. – 232 с.
6. Никулин С.С., Вережников В.Н. // Химическая промышленность сегодня. – 2004. – № 11. – С. 26.
7. Фельдштейн М.М. // М.М.Фельдштейн, А.Б.Зезин. – Молек. биол. – 1974. – Т. 8. – № 1. – С. 142.
8. Билиалов А.В. // А.В.Билиалов, И.Р.Манюров, А.Я.Третьякова, В.П.Барабанов. – ВМС. Сер. А. – 1996. – Т. 38. – № 1. – С. 94.
9. Касаикин В.А., Литманович Е.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Доклады РАН. – 1999, – Т. 367. – № 3. – С. 359.
10. Мусабеков К.Б., Абилов Ж.А., Самсонов Г.В. / Коллоид. Журн. – 1978. – Т. – 40, – № 4. С. – 694.
11. Поверхностно-активные вещества: Справочник / под ред А.А.Абрамзона [и др.]. – Л. : Химия. – 1979. – 376 с.