

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ОЛИГОМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В. Н. Вережников

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 06.09.2011 г.

Аннотация. Тензиометрическим методом изучено взаимодействие некоторых анионоактивных ПАВ и неионогенного ОП-13 с олигомерными электролитами лейканолом и сульфатным лигнином в водных растворах. Показано наличие связывания молекул (ионов) ПАВ молекулами этих олигоэлектролитов, которое усиливается с повышением температуры, что указывает на роль гидрофобного взаимодействия в этом процессе.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, олигомерные электролиты, межмолекулярное взаимодействие.

Abstract. The interaction of some ionic and nonionic surface active substances with oligomeric electrolytes leicanol and sulfate lignin was studied by tensiometric method in water solutions. The binding of surfactant molecules by these oligoelectrolytes established with becomes stronger when temperature is enhanced.

Keywords: surface active substances, oligomeric electrolytes, intermolecular interaction.

Взаимодействие ПАВ с полимерами в водных растворах представляет большой интерес в связи с разнообразными случаями совместного использования этих веществ (при получении пенообразующих и эмульгирующих композиций, в технологии осаждения желатины при получении светочувствительных материалов, при флотационном обогащении руд и т. д.). Образование комплексов ПАВ-полимер нашло применение при разработке методов антиадгезионного модифицирования волокон текстильных материалов [1]. Комплексы полиэлектролит-ПАВ представляют интерес для образования устойчивых монослоев, препятствующих испарению воды с поверхности водоемов [2], для стабилизации дисперсных систем [3]. В производстве синтетических эмульсионных каучуков наряду с коллоидными ПАВ-эмульгаторами применяется олигомерный электролит-лейканол — продукт конденсации β -нафталинсульфокислоты с формальдегидом, играющий роль дополнительного стабилизатора латекса на стадиях полимеризации и дегазации. При этом не учитывается возможность взаимодействия компонентов по типу комплексообразования, обнаруженного ранее для многих систем ПАВ-полимер [4]. Представляет интерес также взаимодействие ПАВ с сульфатным лигнином, который может рассматриваться как возможный заменитель лейканола ввиду отрица-

тельных экологических последствий применения последнего. Сульфатный лигнин в щелочных растворах проявляет, как и лейканол, свойства анионоактивного олигомерного электролита (молекулярная масса от 3000 до 30000) [5]. Оба олигоэлектролита являются слабо поверхностно-активными немилцеллообразующими веществами. В данной работе исследовано взаимодействие лигнина и лейканола с некоторыми анионоактивными и неионогенными ПАВ, применяющимися в латексной технологии. Использовали метод поверхностного натяжения, который является весьма чувствительным средством обнаружения комплексообразования в системах ПАВ-полимер [4].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве анионоактивных ПАВ использовали калиевые мыла жирных кислот (каприновой, ундекановой, лауриновой), а также промышленный эмульгатор алкилсульфонат (смесь алкилсульфонатов натрия с длиной цепи $C_{12}-C_{18}$), которые очищали по известным методикам. Неионогенное ПАВ ОП-13 выделено из очищенного от полиэтиленгликолей образца ОП-10 экстракцией смесью бензола и петролейного эфира. Сульфатный лигнин (ТУ 81-10-03-76) — технический продукт, выделенный из древесины хвойных пород при получении целлюлозы сульфатным методом. Лейканол по ГОСТ 6848-65 очищали от неорганических солей вымораживанием водных растворов. Поверхностное натяжение (σ) определяли на приборе Ребин-

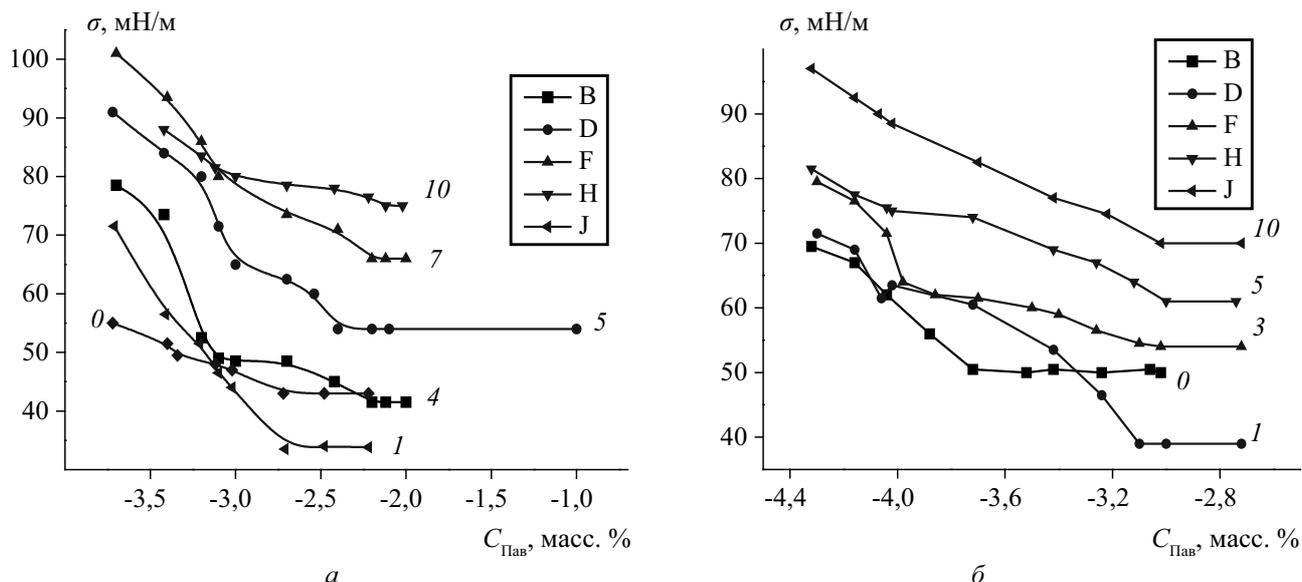


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения растворов алкилсульфоната натрия (а) и ОП-13 (б) в присутствии добавок сульфатного лигнина. Цифры у кривых — концентрация лигнина в растворе (масс. %). Кривые 4, 5, 7, 10 (а) и 3, 5, 10 (б) смещены вверх по оси ординат относительно кривых 1 соответственно на 10, 20, 30, 40 мН/м

дера с помощью микроманометра с наклонной измерительной трубкой. Термостатирование осуществляли, используя проточную измерительную кювету, подключенную к ультратермостату.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ*1

На рис. 1 представлены изотермы поверхностного натяжения растворов алкилсульфоната (а) и ОП-13 (б) в присутствии различных постоянных количеств сульфатного лигнина. В обоих случаях изотермы смесей имеют вид, характерный для растворов ПАВ в присутствии взаимодействующего с ним полимера. В точке А наблюдается резкое затормаживание снижения σ , что интерпретируется как начало связывания молекул ПАВ макромолекулами с образованием диссоциирующего комплекса [4, 6]. В растворе устанавливается тройное равновесие: ПАВ в адсорбционном слое \rightleftharpoons свободное ПАВ \rightleftharpoons ПАВ в комплексе. Прибавляемое ПАВ расходует на связывание с олигомером, в результате чего равновесная концентрация свободного ПАВ в объеме раствора и, следовательно, в поверхностном слое нарастает медленнее, чем в его отсутствие. Излом кривой в точке В и переход к практически постоянному значению σ свидетельствует о завершении процесса связывания ПАВ и наступлении мицеллообразования в объеме рас-

твор. Подобное явление (рассматриваемое как «адсорбция» молекул ПАВ на макромолекулах)

наблюдалось ранее на различных объектах [6, 9]. В цитированных работах взаимодействие происходило между компонентами, один из которых являлся неионогенным (как в нашем случае ОП-13) и, следовательно, электростатические (кулоновские) взаимодействия не имели места.

Можно ожидать, что в смесях одноименно заряженных мономерных и макроионов комплексообразованию воспрепятствует их взаимное электростатическое отталкивание. Однако, как показывает рис. 1б, эффективное взаимодействие происходит также и в смесях лигнина с анионоактивным ПАВ алкилсульфонатом. Этот факт имеет важное значение для суждения о природе сил, вызывающих взаимодействие в системах ПАВ-поли(олиго)мер. Наряду с ион-дипольным взаимодействием и образованием водородных связей [10] важную роль играет гидрофобное взаимодействие углеводородных радикалов ПАВ с гидрофобными участками полимерных цепей [11]. Действительно, «адсорбция» ПАВ на макромолекулах возрастает с уменьшением гидрофильности полимера, с увеличением длины углеводородного радикала ПАВ, при увеличении концентрации электролита в растворе [4]. Эти особенности сближают комплексообразование в системах ПАВ-полимер(олиго)мер с процессом мицеллообразования в растворах ПАВ и их смесей.

*1 В выполнении экспериментальной части принимали участие И. В. Бучнева и Г. В. Гуцаленко

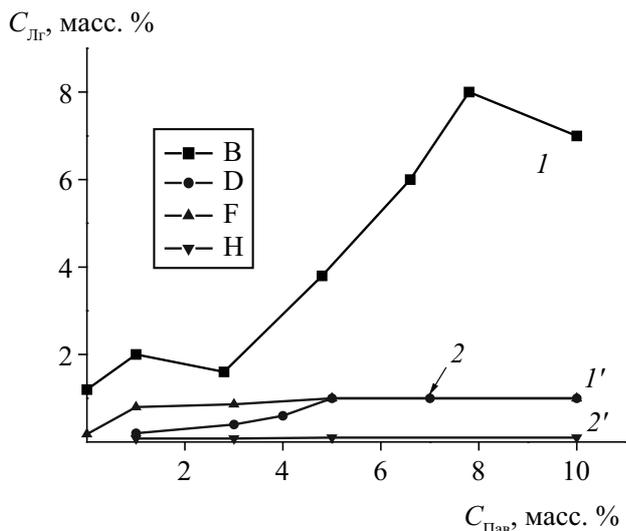


Рис. 2. Влияние сульфатного лигнина на величину c_A (ККМ) (1, 1') и концентрацию начала ассоциации c_B (2, 2') в растворах алкилсульфоната (1, 2) и ОП-13 (1', 2')

Вторая точка излома изотерм $\sigma - \lg c$ соответствует завершению процесса связывания ПАВ в результате исчерпания «посадочных мест» на молекулах олигомера. Факт связывания ПАВ на участке АВ подтверждается тем, что «кажущееся» значение ККМ c_B (абсцисса точки В) возрастает с увеличением концентрации олигомера $c_{\text{Лг}}$ в растворе (рис. 2). Обращает на себя внимание, что при повышении $c_{\text{Лг}}$ возрастание величины c_B замедляется, и она стремится к постоянному значению. В то же время величина c_A возрастает лишь незначительно или остается практически постоянной (ОП-13). Это означает, что при повышении концентрации полимера в растворе связывание ПАВ затруд-

няется, что можно объяснить известной способностью макромолекул к (само)ассоциации, степень которой возрастает при повышении их концентрации [12]. Наличие ассоциации в растворах сульфатного лигнина было отмечено в [13] на основании результатов изучения поглощения в них продольных ультразвуковых волн. Увеличение вероятности контактирования олигомерных молекул друг с другом, видимо, затрудняет их взаимодействие с молекулами ПАВ.

Взаимодействие ПАВ с олигомером обнаруживается также по характеру его влияния на поверхностное натяжение растворов ПАВ при $c_{\text{ПАВ}} = \text{const}$. На рис. 3 приведена серия типичных кривых такого рода для смесей ундеканата калия лигнином (а) и лейканолом (б) при различных температурах. Во всех случаях на кривых обнаруживается минимум с последующим максимумом, после чего σ плавно снижается до постоянного значения. Первоначальное снижение σ обусловлено увеличением ионной силы раствора при введении (олигомерного) электролита, что вызывает дополнительную адсорбцию ПАВ на поверхности раствора. Минимум на кривых $\sigma - c$ отвечает началу связывания ионов ПАВ олигомером, в результате чего концентрация ПАВ в объеме раствора уменьшается и σ растет. Однако при дальнейшем возрастании концентрации олигомера, по-видимому, комплексообразование затрудняется вследствие усиления ассоциации макромолекул, происходит частичное высвобождение ПАВ, что вызывает появление максимума и последующее снижение поверхностного натяжения.

Аналогичные кривые были получены также для смесей лейканола и лигнина с каприном и лаура-

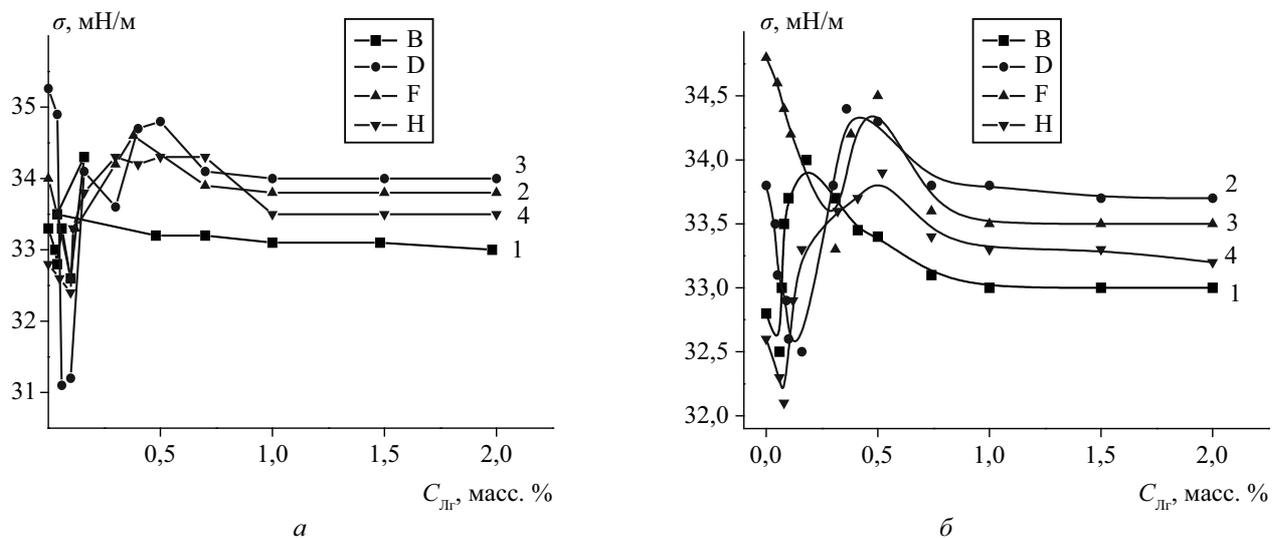


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения раствора ундеканата калия (0,04 М) от содержания лигнина (а) и лейканола (б). Температура (°С): 1 — 30; 2 — 37; 3 — 40; 4 — 50

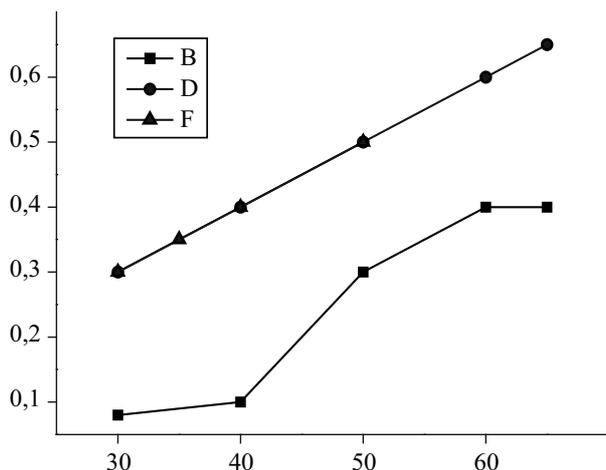


Рис. 4. Влияние температуры на положение максимума кривых $\sigma - c_{л}$: 1 — капринат калия; 2 — ундеканонат калия; 3 — лаурат калия

том калия. Во всех случаях с повышением температуры наблюдается повышение концентрации олигомера, соответствующей максимуму кривых (рис. 4), тогда как концентрация начала ассоциации изменяется незначительно. Другими словами, с повышением температуры расширяется область, в которой взаимодействие макромолекул между собой еще не вызывает разрушение ассоциатов ПАВ-олигомер. Это свидетельствует о возрастании с температурой прочности комплексов и еще раз подчеркивает роль гидрофобных взаимодействий, которые в отличие от других видов межмолекулярных взаимодействий, как известно [13], усиливаются с повышением температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты позволяют заключить, что представления о связывании ПАВ полимерами в водных растворах распространяются также на системы ПАВ-олигоэлектrolит, в которых взаимодействуют одноименно заряженные макро- и мономерные ионы. При этом заметную роль играет гидрофобное взаимодействие компонентов. Образование комплексов ПАВ-олигомер, вероятно, вносит свой вклад в известную повышенную стабилизирующую способность смесей эмульгаторов

с лейканолом и лигнином в процессах синтеза и переработки латексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанотехнология молекулярного наслаивания при антиадгезионной модификации волокон тканей / В. А. Волков [и др.] // Химические волокна. — 2008. — № 2. — С. 34—40.
2. Акентьев В.А. Применение поверхностно-активных веществ в пищевой промышленности / В. А. Акентьев, В. М. Кузнецов, Б. А. Носков // Материалы научной сессии. — Мурманск : МГТУ, 2008. — С. 14—16.
3. Surface viscoelasticity of poly(vinylpyridinium chloride)/sodium dodecylsulfate solutions / Noskov V. A. [et. al.] // Langmuir. — 2007. — V. 232. — P. 9641.
4. Бектуров Е. А. Ассоциация полимеров с малыми молекулами / Е. А. Бектуров. — Алма-Ата : Наука, 1983. — 208 с.
5. Комплексная химическая переработка древесины / И. Н. Ковернинский [и др.] — Архангельск : Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2002. — 347 с.
6. Schwuger M. J. The mechanism of interaction of ionogenic surfactants with polyethylene oxide / M. J. Schwuger // J. Colloid and Interface Sci. — 1973. — V. 43, № 2. — P. 491.
7. Horin S. The effect of added salt on the interaction between polymer and detergent in aqueous solution / S. Horin, H. Arai // J. Colloid and Interface Sci. — 1970. — V. 32, № 3. — P. 547.
8. Saito S. T. Effect of nonionic surfactants on aqueous polyacrylic acid solutions / S. Saito, T. Taniguchi // J. Colloid and Interface Sci. — 1973. — V. 44, № 1. — P. 114.
9. Interaction between ionic surfactants and polyethylene oxide / Moroi Y. [et. al.] // J. Colloid and Interface Sci. — 1977. — V. 61, № 2. — P. 233.
10. Плетнев М. Ю. Гидрофобный комплекс с водородной связью / М. Ю. Плетнев, Б. П. Кожанов // Коллоидн. журн. — 1981. — Т. 43, № 4. — С. 823.
11. Бектуров Е.А. Взаимодействие синтетических полиамфолитов с анионным и катионным ПАВ / Е. А. Бектуров, Г. С. Канапьянова, С. Е. Кудайбергенов // Коллоидн. журн. — 1984. — Т. 46, № 5. — С. 861.
12. Тагер А. А. Физико-химия полимеров : учеб. пособие для хим. и хим.-технол. специальностей вузов: 4-е изд. / А. А. Тагер. — М. : Научный мир, 2007. — 576 с.
13. Пчелин В. А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах / В. А. Пчелин. — М. : Знание, 1976. — 64 с.

Вережников Виктор Николаевич — д.х.н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов Воронежского государственного университета; тел.: (473) 220-8956, e-mail: vvn@chem.vsu.ru

Verezhnikov Viktor N. — professor of polymer and colloid department, Voronezh state university; tel.: (473) 220-8956, e-mail: vvn@chem.vsu.ru