

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН-СУЛЬФАНОЛ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В. А. Кузнецов, А. В. Папинова, П. О. Кушев, Г. В. Шаталов

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 29.12.14 г.

Аннотация. Проведено исследование взаимодействия в разбавленных водных растворах поли-N-винилпирролидона с сульфанолам. Показано, что процесс взаимодействия сопровождается конформационными изменениями, приводящему к получению ассоциированных систем, степень ассоциации которых определяется концентрациями полимера и сульфанола.

Ключевые слова: поли-N-винилпирролидон, сульфанола, приведенная вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение

Abstract. The study of interactions in dilute aqueous solutions of poly-N-vinylpyrrolidone with sulfanol was carried out. Showed that the interaction is accompanied by conformational changes that leads to the production of associated systems, the degree of association is determined by the concentration of the polymer and sulfanol.

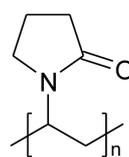
Keywords: poly-N-vinylpyrrolidone, sulfanol, reduced viscosity, electrical conductivity, surface tension

Идея изучения физико-химических свойств поверхностно-активного вещества и полимера в водных растворах очень привлекательна с точки зрения практического применения. Такие различные системы, как моющие средства, краски, покрытия для бумаги, пищевые продукты и фармацевтические препараты [1], обычно содержат комбинации низкомолекулярных поверхностно-активных веществ и полимеров, которые в свою очередь могут обладать или не обладать высокой поверхностной активностью. Сочетание ПАВ и полимера обеспечивает стабильность, требуемые реологические свойства и т.д., необходимые для специфических практических целей [2].

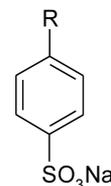
Имеется много работ, посвященных поверхностно-активным веществам и публикаций, в которых обсуждаются свойства водорастворимых полимеров [3-6], но лишь немногие из них посвящены свойствам систем, включающих оба компонента [7-9]. Но еще большая трудность связана с тем, что описание физико-химических явлений значительно варьируется от источника к источнику [10]. Такие расхождения в интерпретации

свойств компонентов сильно затрудняют понимание свойств растворов композиций поверхностно-активных веществ и полимеров. Из большого разнообразия водорастворимых полимеров особо выделяются поли-N-виниламида и в частности поли-N-винилпирролидон (ПВП) [5]. Это обусловлено комплексом проявляемых им свойств, среди которых можно выделить способность к растворению в воде и многих органических растворителях, высокую комплексообразующую способность благодаря уникальному гидрофобно-гидрофильному балансу к соединениям различной природы.

В связи с вышесказанным существенный интерес представляет исследование направленное на изучение взаимодействия ПВП с таким ПАВ как сульфанола, содержащим в структуре гидрофобного фрагмента ароматическое кольцо.



ПВП



сульфанола

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве полимера использован поли-N-винилпирролидон с молекулярной массой 600 тыс. и 3500.

В качестве ПАВ использовали алкилбензол-сульфонат натрия (сульфанол) со средней молекулярной массой 364; 19,1% водная паста, pH в пределах 8 – 10, что отвечает справочным данным [11,12].

Для определения приведенной вязкости готовили водные растворы сульфанола (исходный 19,1%) соответствующих концентраций 0,005; 0,008; 0,01; 0,0125; 0,01; 0,0125; 0,015; 0,02 моль/л. Смешивали полученные растворы с водными растворами полимера концентрацией 0,6 и 1,2 г/л ($M_w = 3500$ и 600 тыс.).

Для измерения вязкости воспользовались капиллярным вискозиметром с висязим уровнем Убеллоде.

Для измерения электропроводности водных растворов сульфанола с ПВП различных концентраций воспользовались учебно-лабораторным комплексом «Химия», основанный на исследовании электрических свойств растворов слабых электролитов в комплектизации:

В сосуд с электродами, отмытый дистиллированной водой, наливали 20 мл указанного раствора слабого электролита и измеряли его сопротивление R на высокочастотном генераторе переменного тока. Электроды электрохимической ячейки подключаются к разъему модуля «Электрохимия» без учета полярности с термодатчиком. Далее проводилась работа с контроллером в автономном режиме (температура 21 °C) [13].

Для определения поверхностного натяжения на границе раствор-воздух использовали стагмометрический метод [14], основанный на измерении поверхностного натяжения приготовленных водных растворов сульфанола, сульфанола с водным раствором ПВП в порядке возрастания концентраций (0,005; 0,008; 0,01; 0,0125; 0,015; 0,02 моль/л).

Метод количественного анализа, основанный на определении веществ в окрашенных растворах по их оптической плотности или коэффициенту светопропускания в диапазоне волн 315-980 нм. Измерения проводились на Колориметре фотоэлектрическом концентрационном (КФК-2). Для этого отбирались порции: 2; 5; 10; 15; 30; 60 мл стандартного раствора моющего средства (сульфанол), разбавляли каждую порцию дистиллированной водой до 100 мл и переносили в делитель-

ную воронку емкостью 250 мл, прибавляли 10 мл фосфатного буферного раствора, 5 мл нейтрального раствора метиленовой синей и 15 мл хлороформа (ч. д. а.). Осторожно взбалтывали и дали постоять 1 мин для расслоения жидкости. В описываемом варианте метода [15] экстракцию указанного комплексного соединения хлороформом проводили сначала в щелочной среде (фосфатный буферный раствор, pH = 10), а затем соединенные хлороформные экстракты промывали кислым раствором метиленовой синей. Таким двойным экстрагированием устранялись мешающее действие хлоридов, нитратов, роданидов и белков [16].

Окрашенные хлороформные растворы последовательно переносили в кювету фотоколориметра с толщиной слоя 3 см, и измеряли их оптические плотности, поместив во вторую кювету раствор холостого опыта (100 мл дистиллированной воды). Измерения проводили с красными светофильтрами ($\lambda = 650$ нм). Молярный коэффициент светопоглощения $22 \cdot 10^3$ [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реологические свойства растворов смеси полимер-ПАВ, как и растворов полимеров зависят от концентрации полимера, но в случае смеси наблюдаются еще более значительные изменения. Приведенная вязкость увеличивается с увеличением молекулярной массы полимера, но особенно сильно она возрастает при ассоциации полимера с ПАВ, которая начинается при достижении критической концентрации ассоциации (ККА). По мере связывания ионного ПАВ полимер эффективно превращается в полиэлектролит, и конформация его молекул становится более вытянутой [2]. В связи с этим проведено исследование зависимости приведенной вязкости водного раствора смеси ПВП-сульфанол от концентрации ПВП и сульфанола. Результаты вискозиметрических измерений серии водных растворов ПВП (концентрация ПВП 0,6 г/л) с сульфанолом представлены в рис. 1, 2.

Как видно из рис. 1, 2, что зависимость приведенной вязкости разбавленных растворов ПВП-сульфанол (концентрация ПВП ниже концентрации перекрывания полимерных клубков) носит экстремальный характер. В области выше концентрации ККА (16 ммоль/л) наблюдается рост приведенной вязкости, свидетельствующая о росте линейного размера полимерного клубка, что связано с изменением конформации макромолекулы ПВП и переходом ее в более вытянутую форму. По достижению максимального значения наблю-

дается резкое уменьшение приведенной вязкости, что говорит о компактизации полимерного клубка, наглядно представлено на рис. 3 [2]. Наблюдаемое снижение вязкости, по-видимому, связано с ростом ионной силы раствора и, как следствие, увеличение электростатического отталкивания между сегментами полимерной цепи с солюбилизированными мицеллами сульфанола и усилением сил гидрофобного притяжения. Причем, с увеличением молекулярной массы полимера приведенная вязкость увеличивается [2].

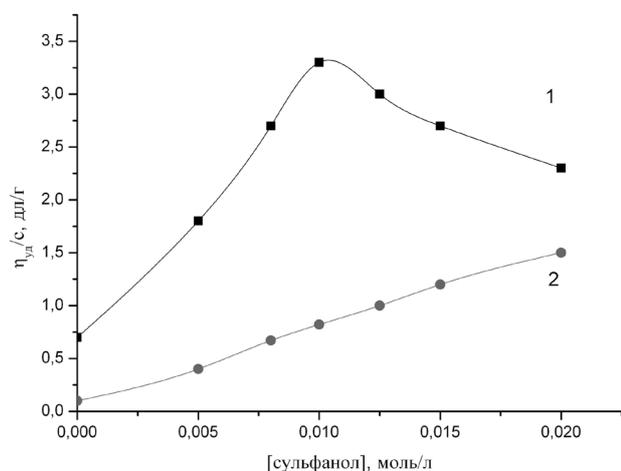


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости смеси ПВП ($M_w = 600$ тыс.; $C = 0,6$ г/л (1); 1,2 г/л (2)) с сульфанолам от концентрации сульфанола.

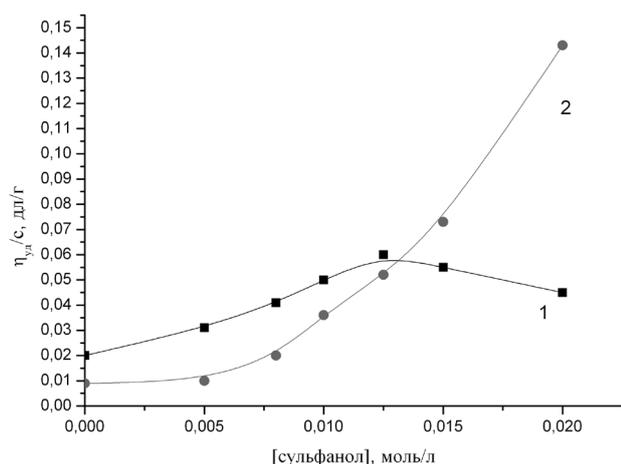


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости смеси ПВП ($M_w = 3500$; $C = 0,6$ г/л (1); 1,2 г/л (2)) с сульфанолам от концентрации сульфанола.

Сравнивая зависимость приведенной вязкости растворов смеси ПВП-сульфанол при концентрации ПВП выше концентрации перекрытия полимерных клубков с аналогичной для разбавленного раствора видно, что характер этой зависимости

отличается от предыдущей. Так при M_w (ПВП) = 600 тыс. наблюдается линейная зависимость, а в случае низкомолекулярного ПВП наблюдается отличный от линейного рост приведенной вязкости раствора смеси ПВП-сульфанол от концентрации последнего. Это связано, по-видимому, тем, что макромолекулы ПВП перекрываются и число посадочных мест для мицелл уменьшается, что приводит к незначительным изменением величины приведенной вязкости.

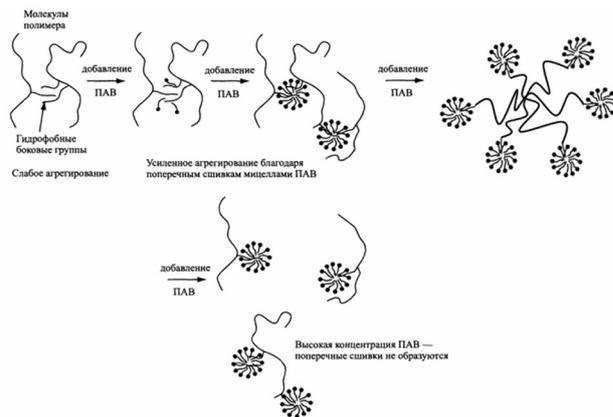


Рис. 3. Самоассоциация ПВП в присутствии сульфанола.

Необходимо отметить, что приведенная вязкость водных растворов смеси ПВП-сульфанол резко возрастает с течением времени, и после недельного хранения растворы (M_w (ПВП) = 600 тыс.) утрачивают свойство текучести. В случае же низкомолекулярного ПВП это свойство выражено в меньшей степени.

Из литературных источников [2,17] следует, что при взаимодействии неионного полимера с анионным ПАВ полимер переходит в полиэлектролит. В связи с этим проведено кондуктометрическое исследование растворов смеси ПВП с сульфанолам. Результаты кондуктометрических измерений серии водных растворов ПВП с сульфанолам представлены на рис. 4, из которого видно, что с увеличением концентрации сульфанола наблюдается рост электропроводности, причем в случае более высокой концентрации ПВП значение величины электропроводности растворов выше, что согласуется с данными вискозиметрического исследования. Кроме этого во всех случаях электропроводность водных растворов смеси ПВП-сульфанол расположены выше, чем для сульфанола, что подтверждает предположение о том, что при взаимодействии с ПАВ неионный ПВП образует полиэлектролитную форму за счет

взаимодействия карбонильной группы лактамового цикла с π -электронами бензольного кольца молекул сульфанола, что, соответственно, приводит к смещению электронной плотности OSO_3^- группы и росту электропроводности.

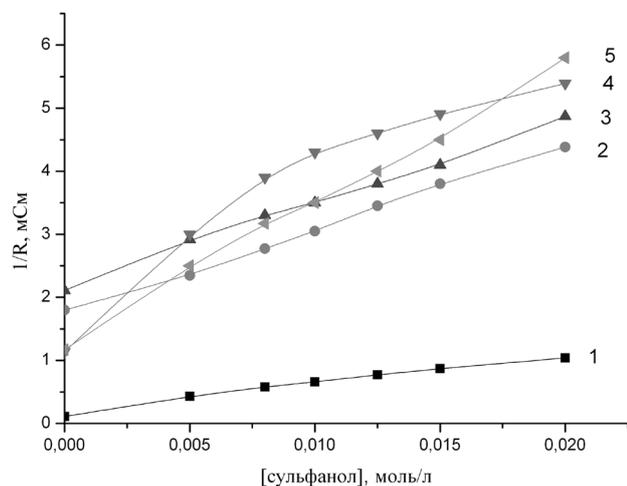


Рис. 4. Зависимость электропроводности водного раствора сульфанола (1) и его смеси с ПВП ($M_w = 600$ тыс. (2 – 0,6 г/л; 3 – 1,2 г/л); $M_w = 3500$ (4 – 0,6 г/л; 5 – 1,2 г/л) от концентрации сульфанола.

Известно, что ПВП способен хоть и в незначительной степени снижать поверхностное натяжение на границе раствор-воздух [2]. Кроме того, сульфанол является типичным анионным ПАВ, проявляющим высокую поверхностную активность. В связи с этим проведено исследование влияния концентрации сульфанола в его смеси с ПВП на величину поверхностного натяжения (σ) на границе раствор-воздух. Результаты измерений представлены на рис. 5, 6 из которых видно, характер зависимости σ (σ) для смеси ПВП-сульфанол расположены ниже, чем для чистого сульфанола. Причем чем выше концентрация ПВП, тем в большей степени происходит снижение σ . Помимо этого, величина ККМ смеси ПВП-сульфанол также смещается в область более низких концентраций сульфанола.

С целью подтверждения образования ассоциатов мицелл сульфанола с макромолекулами ПВП проведено определение концентрации несвязанного сульфанола в системе ПВП-сульфанол. Из результатов измерения видно, что величина оптической плотности для растворов смеси ПВП - сульфанола ниже, чем для соответствующих концентраций сульфанола. Это свидетельствует о связывании мицелл сульфанола с макромолекулами ПАВ.

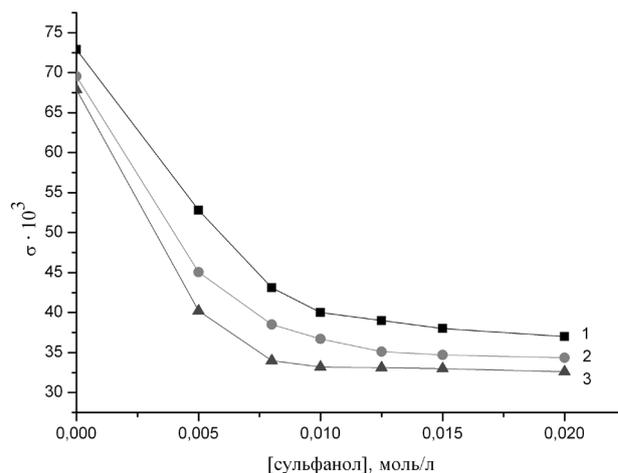


Рис. 5. Зависимость поверхностного натяжения водного раствора сульфанола (1) и его смеси с ПВП ($M_w = 3500$; $C = 0,6$ г/л (2); 1,2 г/л (3)) от концентрации сульфанола.

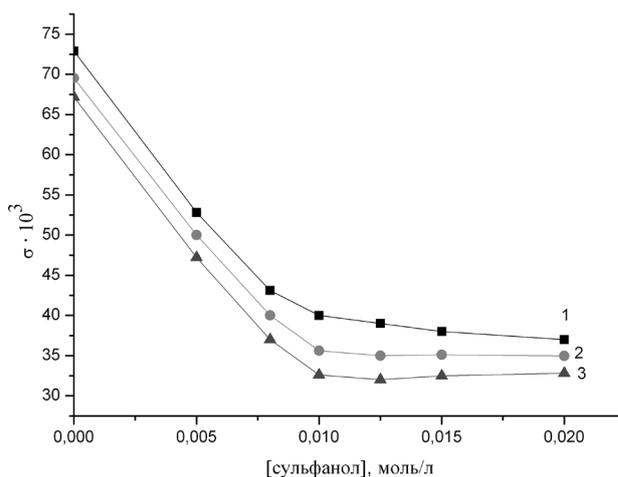


Рис. 6. Зависимость поверхностного натяжения водного раствора сульфанола (1) и его смеси с ПВП ($M_w = 600$ тыс.; $C = 0,6$ г/л (2); 1,2 г/л (3)) от концентрации сульфанола.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитана степень связывания сульфанола с макромолекулами ПАВ (рис.7). Из рисунка видно, что с ростом концентрации сульфанола в смеси наблюдается увеличение степени связывания. Причем большая степень связывания наблюдается в случае ПВП с молекулярной массой 600 тыс., что хорошо согласуется с общетеоретическими представлениями [2]. Однако, в обоих случаях, общим является наличие на изотерме связывания сульфанола с ПВП трех областей. В первой происходит активное (с высоким сродством) некооперативное связывание отдельных молекул сульфанола с макромолекулами ПВП.

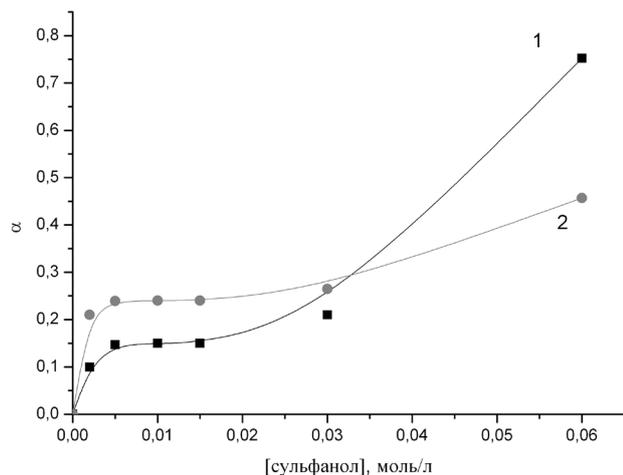


Рис. 7. Зависимость степени связывания смеси ПВП ($M_w = 600$ тыс. (1); 3500 (2)) с сульфанолами от концентрации сульфанола.

Когда число связанных молекул сульфанола превышает единицу, связывание становится антикооперативным, когда одновременное связывание отдельных молекул сульфанола с одноименно заряженными мицеллами сульфанола становится невыгодным. Третья область соответствует кооперативному связыванию, которое наступает после достижения ККА [2]. Следует отметить, что ККА соответствует максимальному значению приведенной вязкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования показано, что при взаимодействии ПВП с сульфанолами в водных растворах наблюдается их комплексобразование, сопровождающееся изменением их вязкостных характеристик, обусловленных конформационными изменениями макромолекул и ассоциатов. Причем, характер выявленных изменений зависит от концентрации полимера и сульфанола. Установленная зависимость электропроводности от концентрации сульфанола и молекулярной массы ПВП показывает, что система ПВП-сульфанола является более сильным полиэлектролитом в сравнение с чистым раствором сульфанола.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 1296.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Промышленная технология лекарств: в 2 т. / В.И. Чуешов [и др.]. — Харьков : Основа, 1999. — Т.1. — 560 с.

2. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. — М. : Бинум, 2007. — 211 с.

3. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов / Ю. Д. Семчиков. — М.: Издательский центр «Академия», 2005. — 368 с.

4. Роговина Л.З. Многообразие полимерных гелей и основные факторы, определяющие свойства самих гелей и получаемых из них твердых полимеров / Л.З. Роговина, В.Г. Васильев // Высокомолекулярные соединения. — 2010. — Т. 52, № 11. — С. 1975–1987.

5. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды / Ю.Э. Кириш. — М. : Наука, 1998. — 254 с.

6. Применение теории поверхностных комплексов для описания сорбции аминокислот ионообменниками / В.Ю. Хохлов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2010. — Т. 10, Вып. 6. — С. 911-915.

7. Makhaeva E.E. Conformational changes of poly(vinylcaprolactam) macromolecules and their complexes with ionic surfactants in aqueous solution / E.E. Makhaeva, A.R. Khokhlov, H. Tenhu // Macromolecules. — 1998. — Vol. 31, № 18. — P. 6112–6118.

8. Microcalorimetric study of thermal cooperative transitions in poly(n-vinylcaprolactam) hydrogels / L.M. Mikheeva [et al.] // Macromolecules. — 1997. — Vol. 30, № 18. — P. 2693–2699.

9. Синтез термоосаждаемых водорастворимых сополимеров на основе N-винилкапролактама и физико-химические свойства их водных растворов / И.И. Пашкин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. — 1993. — Т.А35, №5. — С.481–484.

10. Тагер А.А. Физико-химия полимеров: Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. — М. : Научный мир, 2007. — 573 с.

11. Поверхностно-активные вещества: Справочник / А.А. Абрамзон [и др.]. — Л. : Химия, 1979. — 376 с.

12. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. — Киев : Наукова думка, 1974. — 991 с.

13. Введенский А.В. Кинетика химических и электрохимических процессов: Электропроводность. — Ч. 2. / А.В. Введенский, С.А. Калужина, Т.А. Кравченко. — Воронеж : ВГУ. — 2003. — 83 с.

14. Вережников В.Н. Коллоидная химия: Методические указания к практикуму / В.Н. Вережников, Т.Н. Пояркова. — Воронеж: ВГУ. — 1999. — 45 с.

15. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. — М. : Химия, 1974. — 336 с.

16. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ / И.М. Коренман. — Москва

: Химия, 1977. — 200 с.

17. Francois J. Hydrodynamical behavior of the poly(ethylene oxide) — sodium dodecylsulphate complex / J. Francois, J. Dayantis, J. Sabbadin // Eur. Polym. J. — 1985. — Vol. 21, № 2. — P. 165–174.

Кузнецов Вячеслав Алексеевич — д.х.н., проф. кафедры химии высокомолекулярных соединений и коллоидов Воронежского государственного университета; e-mail: kuznets@comch.ru

Kuznetsov Vyacheslav A. — Dr. Sci., professor of chair of polymer sciences and colloids, Voronezh State University, Voronezh; e-mail: kuznets@comch.ru

Папинова Алена Валерьевна — младший научный сотрудник Воронежского филиала ФГУП «НИИ синтетического каучука»

Papinova Alyona V. — junior researcher of Voronezh branch of Synthetic rubber researcher institute

Кушчев Петр Олегович — аспирант, химический факультет Воронежского государственного университета; тел. (473)2208956

Kushchev Petr O. — post-graduate student, chemical faculty of Voronezh State University, Voronezh, e-mail: peter.kushev@gmail.com

Шаталов Геннадий Валентинович — д.х.н., проф., заведующий кафедрой химии высокомолекулярных соединений и коллоидов Воронежского государственного университета; тел. (473)2208956

Shatalov Gennady V. — Dr. Sci., head of chair of polymer sciences and colloids, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: vms159@mail.ru