

Химия

УДК 541.64:532.135

В. Г. БАРХУДАРЯН, К. К. КАРАМЯН

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДОБАВОК НА МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

Методами вискозиметрии и светорассеяния исследовано влияние полиэтиленгликоля с различной молекулярной массой на структурные превращения водных растворов поверхностно-активного вещества – пентадецилсульфоната натрия – в зависимости от содержания полимера в системе. Установлено, что полиэтиленгликоль с молекулярной массой 2 000 и 40 000 не влияет на структуру системы. Для полиэтиленгликоля с молекулярными массами 4 000, 6 000 и 20 000 установлен четко выраженный сложный ход зависимости характеристической вязкости мицеллярной системы от содержания полимера. Предполагается, что с изменением концентрации полиэтиленгликоля в системе происходит компактизация мицелл за счет изменения баланса гидрофобно-гидрофильных взаимодействий.

В зависимости от состава системы параллельно с изменением кажущихся мицеллярных масс и коэффициентов асимметрии, установленных методом светорассеяния, изменяется и характеристическая вязкость.

Введение. В настоящее время в различных технологических процессах (в мицеллярно-полимерных заводнениях, эмульгирующих, пенообразующих и других растворах) используются совместно полимеры и поверхностно-активные вещества (ПАВ). Поэтому считается актуальным изучение взаимодействий ПАВ с высокомолекулярными соединениями для получения информации о происходящих в растворах структурных изменениях и возможности их регулирования. Кроме того, смешанные системы ПАВ–полимер являются сравнительно простыми аналогами биологических структур, позволяющими формировать модельные представления о механизме самосборки и функционирования биомембран [1, 2].

Исследованию взаимодействия полимеров с низкомолекулярными анионными и катионными ПАВ посвящены многие публикации (см., например, [3–17]). Большинство из них относятся к комплексам полиэлектролитов (ПЭ) с противоположно заряженными ПАВ [3–6]. Предполагается, что макромолекула ПЭ служит центром конденсации ПАВ, в котором формируются внутримолекулярные мицеллоподобные кластеры. По мере насыщения ионами

детергента макромолекула ПЭ гидрофобизируется, сжимается и нейтрализуется. При достижении критической величины плотности заряда происходит коллапс макромолекулы [6].

Также имеется много работ, посвященных исследованию совместных систем гидрофобно-модифицированных полимеров как с катионными, так и с анионными ПАВ, содержащими 12–16 атомов углерода в неполярном радикале [7–14]. Большинство результатов этих работ свидетельствует, что в таких системах комплексы образуются путем гидрофобной ассоциации, т.е. формирования совместных мицелл объединением неполярных групп полимера и ПАВ. Показано также, что в определенных условиях в водном растворе происходит резкий рост обычных сферических мицелл ионных ПАВ с образованием больших цилиндрических (червеобразных) мицелл [11–14]. Согласно [14], такой переход связан с коэффициентом упаковки молекул ПАВ, причем этому способствует увеличение длины неполярного радикала.

Данная работа посвящена исследованию влияния различных количеств водорастворимого полимера – полиэтиленгликоля (ПЭГ) – с различными молекулярными массами на структурные превращения водных растворов анионоактивного ПАВ – пентадецилсульфоната натрия (ПДСН). Исследования проводились методами вискозиметрии и светорассеяния.

Экспериментальная часть. Исследовались ПДСН ($C_{15}H_{31}SO_3Na$) производства фирмы «VEB Leuna» (Германия) и ПЭГ ($[-CH_2-CH_2-O-]_n$) производства фирмы «LOBA-Chemie» (Австрия) без предварительной очистки.

Вискозиметрические исследования растворов проводились модифицированным вискозиметром Уббелоде с висязим уровнем, позволяющим проводить разбавление исходного раствора непосредственно в самом вискозиметре; диаметр капилляра 0,56 мм. Все измерения проводились при температуре $295 \pm 0,01$ (K). Время истечения растворителя (бидистиллированной воды) при этих условиях 101,1 с. Исходная концентрация исследованных растворов $\sim 1,0$ г/дл. Перед измерениями как растворитель, так и растворы фильтровали стеклянным фильтром Шотта № 2. Характеристическую вязкость $[\eta]$ находили двойной графической экстраполяцией значений $\eta_{уд}/C$ и $\ln \eta_{отн}/C$ на бесконечное разбавление.

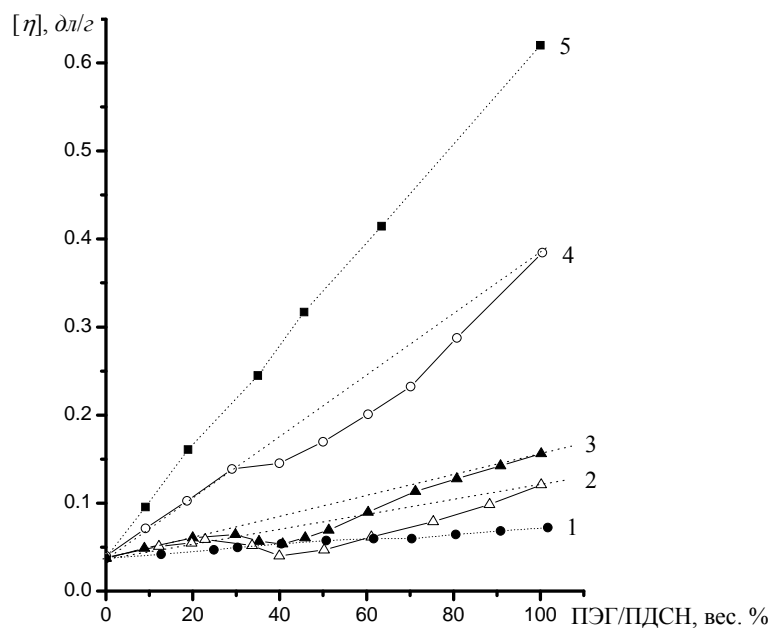
Инкременты показателей преломления ($\partial n/\partial C$) исследуемых растворов определялись на термостатируемом рефрактометре Пульфриха ИРФ-23 при температуре $295 \pm 0,1$ (K). Погрешность определения показателей преломления $\pm 5 \cdot 10^{-5}$. Значение $\partial n/\partial C$ определяли как тангенс угла наклона линейной зависимости показателя преломления исследуемого раствора от концентрации растворенного вещества, выраженной в г/см³.

Светодисперсионные исследования проводились на фотоэлектрическом приборе светорассеяния ФПС-3 конструкции ЦКБ АН СССР при длине падающего света $\lambda = 436$ нм. В качестве растворителя использовалась бидистиллированная вода при температуре 295 K. В качестве калибровочной жидкости использовался бензол, для абсолютного значения коэффициента светорассеяния которого принято $J_u = 48,5 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹ (при падающем естественном свете длиной 436 нм). При светодисперсионных исследованиях очистку растворов

и растворителя осуществляли последовательной фильтрацией через стеклянные пористые фильтры различных номеров (№ 3–5) непосредственно в кювету, которую предварительно ополаскивали первыми порциями фильтрата. Исследуемые методом светорассеяния образцы представляли собой прозрачные мицеллярные растворы. Надо отметить, что фильтрация растворов, а также работа с ними требовала разработки определенной техники, так как водный раствор амфифила сильно вспенивается при манипуляциях с ним.

Полученные результаты и их обсуждение. Как известно [15, 16], мерой взаимодействия полимеров и ПАВ, а также образования комплексов между ними является вязкость растворов. В данной работе вискозиметрическим методом исследовали влияние полиэтиленгликоля с различными молекулярными массами на гидродинамическое поведение водных растворов ПДСН.

На рисунке приведены кривые зависимости характеристической вязкости водномицеллярных систем ПДСН–вода от содержания ПЭГ в системе. На том же графике проведены пунктирные прямые между значениями $[\eta]$ исходного раствора ПАВ и чистого ПЭГ в воде, которые соответствовали бы зависимости $[\eta]$ от состава смеси при невзаимодействующих компонентах смеси (предполагается, что суммарная вязкость смеси является аддитивной суммой вязкостей компонентов).



Зависимость $[\eta]$ мицеллярных растворов ПДСН–вода от содержания в системе ПЭГ со следующими молекулярными массами: 1–2 000; 2–4 000; 3–6 000; 4–20 000; 5–40 000.

Как видно из приведенных данных, для ПЭГ с молекулярными массами 2 000 и 40 000 наблюдаются линейные зависимости характеристической вязкости от соотношения ПЭГ/ПДСН, указывающие на отсутствие взаимодействий между компонентами систем. Очевидно, при увеличении молекулярной массы полимера до определенного значения из-за ухудшения растворимости

полимера в системе сосуществуют макромолекулы и свободные мицеллы, не взаимодействующие между собой. При очень низких значениях молекулярной массы полимера мы не исключаем взаимодействия макромолекул с мицеллами, но, очевидно, при агрегировании небольших макромолекул на мицеллах форма и размеры мицелл не меняются, поэтому и не меняется $[\eta]$.

Для ПЭГ с молекулярными массами 4 000, 6 000 и 20 000 наблюдается четко выраженный сложный ход указанной зависимости. При содержании в смеси таких ПЭГ от 0 до 30% $[\eta]$ линейно растет, затем она уменьшается, достигая минимума при 40%-ом содержании. После этого наблюдается рост $[\eta]$ с повышением концентрации полимера в смеси. Отрицательное отклонение $[\eta]$ от аддитивного значения и, тем более, наличие минимума на зависимости $[\eta]$ от содержания ПЭГ в системе свидетельствуют о наличии взаимодействия между компонентами системы.

Попытаемся объяснить наблюдаемую картину. Известно, что при взаимодействии полимера с ПАВ уменьшается гидратная оболочка последних. В частности в работах Варшавского с сотрудниками рентгенографическим методом четко доказано, что ПЭГ обладает ярко выраженным водосвязывающим свойством [17]. Уменьшение гидратной оболочки мицелл, очевидно, влечет за собой компактизацию последних и отрицательное отклонение $[\eta]$ от аддитивного значения.

Очевидно, при меньших содержаниях ПЭГ в системе содержатся свободные мицеллы и полимерные клубки. При определенных концентрациях полимера в системе существуют только смешанные агрегаты, полидисперсные по содержанию ПАВ. При больших концентрациях полимера в смеси присутствуют смешанные агрегаты и свободные клубки полимера. Можно полагать, что с изменением концентрации ПЭГ в системе происходит компактизация мицелл за счет изменения баланса гидрофобно-гидрофильных взаимодействий, вследствие чего наблюдается приведенная картина изменения $[\eta]$ от состава смеси.

Такая же картина установлена авторами работы [16] при фотолуминисцентном исследовании взаимодействия додецилсульфоната натрия с водорастворимыми полимерами (поли-N-винилпирролидон, полиэтиленоксид). Сделан вывод, что мицеллы додецилсульфоната натрия связываются с полимерами, причем размеры мицелл становятся меньше, чем в отсутствие полимера [16].

Для исследования вышеуказанных систем применялись также светодисперсионные исследования. Как известно, светорассеяние растворов смеси полимеров имеет свои особенности [18]. Поэтому мы ограничились определением кажущихся среднemasсовых мицеллярных масс $\bar{M}_{\text{каж.}}$, коэффициентов асимметрии $[Z]$ и вторых вириальных коэффициентов A_2 исходной системы ПДСН и при добавлении различных количеств ПЭГ с молекулярными массами 40 000, 20 000 и 6 000. В таблице приведены результаты этих исследований.

Изменения $\bar{M}_{\text{каж.}}$, $[Z]$ и A_2 происходят в общем симбатно с изменением $[\eta]$ в зависимости от состава смеси. Сравнение результатов светодисперсион-

ных исследований показало, что при содержании в системе ~0,35 % ПЭГ осуществляется максимальная компактизация мицелл водного раствора ПАВ.

Значения $\bar{M}_{\text{каж.}}$, A_2 и $[Z]$ смесей ПЭГ–ПАВ различных составов при различных значениях молекулярной массы ПЭГ

Молекулярная масса ПЭГ	$M_{\text{ПЭГ}}/M_{\text{ПДСН}}, \%$	$\bar{M}_{\text{каж.}} \times 10^{-5}$	$A_2 \times 10^4, \text{ см}^3/\text{г}^2 \text{ моль}$	$[Z]$
40 000	100	0,28	1,20	1,62
	60	0,23	1,16	1,60
	40	0,19	1,07	1,41
	0	0,15	0,86	1,05
20 000	100	0,14	1,26	1,51
	60	0,21	1,24	1,44
	40	0,17	1,18	1,21
	0	0,15	0,86	1,05
6 000	100	0,07	1,24	1,21
	60	0,18	1,31	1,15
	40	0,16	1,20	1,08
	0	0,15	0,86	1,05

Выводы. Исследование влияния ПЭГ с различными молекулярными массами на структурные превращения водных растворов ПДСН в зависимости от содержания полимера в системе показало, что ПЭГ с молекулярными массами 2 000 и 40 000 не влияет на структуру системы. Для ПЭГ с молекулярными массами 4 000, 6 000 и 20 000 установлен сложный ход зависимости характеристической вязкости мицеллярной системы от содержания полимера. Предположено, что с изменением концентрации ПЭГ в системе происходит компактизация мицелл за счет изменения баланса гидрофобно-гидрофильных взаимодействий.

Кафедра молекулярной физики

Поступила 05.12.2008

ЛИТЕРАТУРА

1. Suarez M.J., Levy H., Lang J. J. Phys. Chem., 1993, v. 97, № 38, p. 9808.
2. Meier W. Langmuir, 1996, v. 12, № 5, p. 1188.
3. Ибрагимова З.Х., Касаткин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Высокомолек. соед., А, 1986, т. 28, № 8, с. 1640.
4. Khum P.S., Levin Y., Barbosa M.C. Chem. Phys. Lett., 1998, v. 298, № 1–3, p. 51.
5. Thuneman A. Progr. Polym. Sci., 2002, v. 27, № 8, p. 14473.
6. Nakamura K., Endo R., Takeda M.J. J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed., 1977, v. 15, p. 2087.
7. Bigg S.S., Selb J., Landau F. Langmuir, 1992, v. 8, № 3, p. 838.
8. Magny B., Pliopoulos I., Zana R., Audebert R. Langmuir, 1994, v. 10, № 9, p. 3180.
9. Koppervud H.M., Hansen F.K., Nystrom B. Macromol. Chem. Phys., 1998, v. 199, № 11, p. 2385.
10. Relogio P., Martinho J.M.G., Farinha J.P.S. Macromolecules, 2005, v. 38, № 26, p. 10799.
11. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Матвеев В.Н., Чурочкина Н.А., Прякина Т.А., Хохлов А.Р. Высокомолек. соед., А, 2007, т. 49, № 12, с. 2173.
12. Renase H., Hoffman H. Mol. Phys., 1991, v. 74, № 4, p. 937.

13. Hoffman H., Hoffman S., Kastner U. Am. Chem. Soc., Symp. Ser., 1996, Ch. 14, p. 219.
14. Nagarajan R. Langmuir, 2002, v. 18, № 1, p. 31.
15. Dibakar Dhara, Dinesh O. Shah J. Phys. Chem., B, 2001, v. 105, p. 7133.
16. Turro N.J., Beretz B.H., Ling-Lin-Kuo. Macromolecules, 1984, v. 17, p. 1321.
17. Евдокимов М.Е., Варшавский Я.М. Молекулярная биология, 1976, т. 10, № 6, с. 1221.
18. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 129.

Վ. Գ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ, Կ. Կ. ԿԱՐԱՄՅԱՆ

ԲԱՐՉՐԱՍՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԳԵՑԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱՏԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՆ
ՆԵՐԻ ՄԻՑԵԼԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՎՐԱ

Ա մ փ ո փ ո մ

Մաժուցիկաչափության և լուսացրման եղանակներով հետազոտվել են տարբեր մոլեկուլային զանգվածներով պոլիէթիլենգլիկոլների ազդեցությունը մակերևութային ակտիվ նյութի՝ նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի կառուցվածքային փոփոխությունների վրա ջրային լուծույթներում՝ կախված համակարգում առկա պոլիմերի քանակից: Ապացուցվել է, որ 2 000 և 40 000 մոլեկուլային զանգվածներով պոլիէթիլենգլիկոլները չեն ազդում համակարգի կառուցվածքի վրա: 4 000, 6 000 և 20 000 մոլեկուլային զանգվածներով պոլիէթիլենգլիկոլների դեպքում հստակորեն արտահայտված բարդ կախվածություն է հաստատվել միցելային համակարգերի բնութագրական մաժուցիկությունների և համակարգում առկա պոլիմերի քանակների միջև: Ենթադրվել է, որ համակարգում պոլիէթիլենգլիկոլի կոնցենտրացիայի փոփոխմանը զուգընթաց տեղի է ունենում միցելների կոմպակտացում՝ ի հաշիվ հիդրոֆիլ-հիդրոֆոբ փոխազդեցությունների հաշվեկշռի փոփոխության:

Լուսացրման եղանակով որոշված թվացող մոլեկուլային զանգվածների և ասիմետրիայի գործակիցների փոփոխությանը զուգընթաց փոխվում է նաև բնութագրական մաժուցիկությունը՝ կախված համակարգի բաղադրությունից:

V. G. BARKHUDARYAN, K. K. KARAMYAN

INFLUENCE OF HIGH MOLECULAR MIXTURES ON MICELLAR
CHARACTERISTICS OF WATER SOLUTIONS OF SODIUM
PENTADECILSULFONATE

Summary

The influence of polyethylenglicole of various molecular mass on structural transformations of aqua soluble surface-active substance, sodium pentadecyl-sulfonate, has been investigated by methods of viscosimetry and light scattering in dependence of quantity of polymer in the system. It was established, that poly-

ethylenglicole with molecular mass 2 000 and 40 000 has not influence on the structure of the system. Polyethylenglicole with molecular mass 4 000, 6 000 and 20 000 exhibits well-defined behavior of dependence of intrinsic viscosity on quantity of polymer. It was assumed, that changing the polyethylenglicole concentration in the system the compactization of micelle takes place due to changing the balance of hydrophobic-hydrophilic interactions.

The change of appeared micelle mass and asymmetry coefficients which are established by the method of light scattering, has a simbate change with the dependence of intrinsic viscosity on the composition of mixture.