

УДК 541.64-145:5417183(043)

К.Ж.АБДИЕВ

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ (Обзор)

В обзорной статье рассмотрены кинетика формирования и поверхностные свойства межфазных слоев интерполимерных комплексов.

Реакции интерполимерного комплексообразования обычно сопровождаются изменением ГЛБ макромолекул, благодаря экранизации полярных функциональных групп полимеров. Это в свою очередь приводит к изменению кинетики формирования и физико-химических свойств адсорбционных слоев макромолекул на границах раздела фаз. Следовательно, интерполимерные реакции комплексообразования можно применить как один из методов регулирования поверхностных и адсорбционных свойств полимеров.

В работах [1-3] исследовано влияние комплексообразования на кинетику формирования и предельное напряжение сдвига (P_k) межфазных адсорбционных слоев (МФАС) на границе водный раствор поликислоты (ПАК или ПМАК) – толуольный раствор сополимера 2-метил-5-винилпиродина с бутилметакрилатом (МВП-БМА). Кинетические данные нарастания P_k были обработаны с помощью уравнения, предложенного в [4]:

$$\ln [P_{\max} / (P_{\max} - P\tau)] = K \cdot \tau, \quad (1)$$

где P_{\max} – максимальное предельное напряжение сдвига МФАС; $P\tau$ – напряжение сдвига в момент времени τ ; K – константа скорости формирования контактов в адсорбционном слое.

Из зависимостей $\ln [(P_{\max} / (P_{\max} - P\tau))] = f(\tau)$ рассчитаны значения K и время релаксации адсорбционных слоев. Показано, что лимитирующей стадией формирования контактов в адсорбционном слое является изменение конформации макромолекул непосредственно на поверхности. При этом наибольшее значение K имеет в области концентрации поликислоты 0.004–0.018 осново-моль/л [1]. Образование полимер-полимерных комплексов на границе раздела фаз сопровождается еще уменьшением времени релаксации формирования МФАС и приводит к синергетическому упрочнению адсорбционных слоев.

Изучение влияния pH и ионной силы среды, молекулярной массы и гидрофобности поликислоты показало [3], что реологические свойства МФАС поликомплексов определяются конформационным состоянием поликислоты, и весомый вклад в прочность адсорбционных слоев вносят межмакромолекулярные гидрофобные взаимодействия.

Исследованию влияния комплексообразования на границе вода – м-ксилол на реологию МФАС биологических полиэлектролитов посвящена работа [5]. Изучены смешанные МФАС, сформированные на границе раздела фаз водный раствор бычьего сывороточного альбумина (БСА) – м-ксилольный раствор полистирола (ПС) (или сополимера стирола с метакриловой кислотой (Ст-МАК)).

Установлено, что при увеличении концентрации белка до 0.0125 мас. % разрывное напряжение сдвига P_{rs} (напряжение сдвига, при котором происходит разрушение) МФАС БСА растет и, затем уменьшается. Аналогичное развитие напряжения сдвига во времени (τ) характерно для смешанных МФАС, сформированных ассоциатами БСА и ПС. Вместе с тем отмечен некоторый рост значения P_s для смешанных МФАС. При этом для МФАС БСА и смешанных слоев БСА-ПС и БСА-сополимер Ст-МАК обнаруживается существенное увеличение P_{rs} (максимум на кривых $P_s(\tau)$) по сравнению с МФАС индивидуальных компонентов и сокращение времени появления максимума с ростом скорости деформации. При увеличении скорости деформации на два порядка, P_{rs} возрастает в 4–8 раз, а время достижения P_{rs} сокращается от нескольких минут до нескольких секунд.

Появление максимума на кривых $P_s(\tau)$ согласно [5] связано с наличием у межфазных слоев эластических свойств, а напряжение P_{rs} мож-

но рассматривать как предел прочности структуры слоя. Таким образом, образование интерполимерных ассоциатов БСА-ПС и БСА-сополимер Ст-МАК в межфазных слоях приводит к возрастанию значений предела прочности и стационарного напряжения сдвига.

На основании полученных данных были построены зависимости скорости деформации от напряжения сдвига и рассчитаны значения модуля упругости адсорбционных слоев. Обнаружено, что кривые течения МФАС имеют вид, характерный для твердообразных структур с пределами текучести P_{k1} и P_{k2} . Модуль упругости и эффективная шведовская вязкость смешанных слоев БСА с ПСТ или сополимером Ст-МАК в 1.5÷2 раза больше по сравнению с соответствующими параметрами межфазных слоев БСА. Эти данные позволили авторам [5] сделать вывод, что смешанные адсорбционные слои указанных комплексов на границе раздела вода – о-ксилол представляют собой эластично-вязкие слои (модель Кельвина), а обнаруженный синергетический эффект в изменениях реологических параметров смешанных межфазных адсорбционных слоев обусловлен дополнительными гидрофобными взаимодействиями отдельных сегментов синтетических полимеров с гидрофобными (в том числе, внутренними) областями БСА, приводящими к «флокуляции» макромолекул белка.

Исследованию коллоидно-химических и термодинамических свойств растворов смесей поливинилового спирта (ПВС) с производными стиromала (СМ) посвящена работа [6]. В качестве производных стиromала служили: моноэтаноламид, диэтаноламид и диэтиламид стиromала. Установлено, что комплексообразование ПВС с производными СМ происходит при достижении некоторой критической концентрации и при этом образуются интерполимерные комплексы эквимольного состава. В образование комплексов большой вклад вносят гидрофобные взаимодействия. При этом поликомплексы ПВС с моноамидами СМ обладают синергетическим действием понижения поверхностного натяжения, что объяснено значительным ростом гидрофобности макромолекул в ходе комплексообразования [6].

Влияние интерполимерного комплексообразования ПАА с ПАК, ПМАК и сополимером МАК- α -пинен на изотерму поверхностного натяжения

водных растворов полиакриламида, измеренно-го динамическим методом, исследовано в [7]. Из изотерм поверхностного натяжения определены составы поликомплексов, образующихся за счет установления водородных связей между карбонильными ПАА и карбоксильными группами поликислоты (или сополимера), которые составили: ПАА:ПАК=1:1; ПАА:ПМАК=0.9:1 и ПАА:СП МАК- α -пинен=0.6:1.0. Показано, что с ростом концентрации поликислоты (или СП МАК- α -пинен) в растворах ПАА происходит увеличение поверхностного натяжения и уменьшение вязкости растворов полиакриламида. Это объяснено увеличением гидрофобности макромолекул ПАА в ходе комплексообразования, в результате экранирования его полярных функциональных групп.

В работе [8] впервые измерены реологические параметры смешанных МФАС, сформированных на границе раздела о-ксилольный раствор ПС (или сополимера стирола и метакриловой кислоты (Ст-МАК)) – водный раствор желатины. Реологические характеристики МФАС определены на приборе Ребиндера-Трапезникова [9] методом вращения диска, подвешенного на упругой нити и расположенного на границе фаз, при постоянной скорости деформации.

Показано, что межфазный слой, сформированный сополимером Ст-МАК на границе раздела фаз о-ксилол – вода, по значениям напряжения сдвига заметно отличается от МФАС полистирола. Это объяснено появлением и увеличением числа гидрофильных $\sim\text{COOH}$ групп в составе сополимере.

На кривых развития напряжения сдвига при различных скоростях деформации для МФАС, образованного на границе раздела водный раствор желатины – о-ксилол, обнаруживается ярко выраженный максимум, соответствующий предельному разрывному напряжению P_{rs} , которое не наблюдается для МФАС, сформированных полистиролом и сополимером Ст-МАК. Наличие максимума указывает на формирование структуры, обладающей твердообразными свойствами.

Установлено, что интерполимерное комплексообразование на межфазной границе водный раствор желатины – о-ксилольный раствор полистирола (или сополимера Ст-МАК) приводит к синергетическому увеличению предельного разрывного напряжения МФАС по сравнению с наблюдаемым значением P_{rs} для адсорбционно-

го слоя, образующегося в системе водный раствор желатины – о-ксилол. При этом прочность МФАС, сформированного на границе раздела водный раствор желатины – о-ксилольный раствор сополимера Ст-МАК, выше, чем прочности адсорбционного слоя, образующегося на границе раздела водный раствор желатины – о-ксилольный раствор полистирола. Это связано с наличием групп ~COOH в составе сополимера Ст-МАК [8], благодаря чему усиливается электростатическое взаимодействие между макромолекулами желатины и сополимера на межфазной границе раздела фаз.

Исследованию влияния интерполиэлектролитного комплексообразования между поликатионом – поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом (ПДМДААХ) – и полианионом сополимера малеиновой кислоты и α -метилстирола (МК- α -МСт) на динамическое поверхностное натяжение водных растворов полиэлектролитов посвящена работа [10]. Динамическое поверхностное натяжение определено методом измерения «максимального давления в газовом пузырьке» на приборе Пугачевича ГАЗП-1КТ, предложенного в [11]. Составы комплексов представлены в виде мольных соотношений свободных (не входящих в комплекс) полианионов (n^-) и поликатионов (n^+), т.е. как n^-/n^+ . При этом концентрация поликатиона в смесях полиэлектролитов поддерживалась постоянной и равнялась $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Показано, что кинетические кривые σ для растворов смесей полиэлектролитов при различных соотношениях компонентов n^-/n^+ состоят из четырех этапов. На 1- этапе поверхностное натяжение растет с возрастанием поверхности; на 2- этапе σ остается постоянным; на 3- этапе наблюдается уменьшение поверхностного натяжения; и, наконец, на 4- этапе σ достигает своего равновесного значения.

Увеличение поверхностного натяжения растворов смесей полиэлектролитов на первом этапе, вероятно, связано с образованием гидрофильного поликомплекса, благодаря чему происходит десорбция макромолекул в близлежащий к поверхности слой [10]. На втором этапе, согласно мнению авторов, происходит изменение конформации макромолекул полиэлектролитов и их комплексов на поверхности, которое позволяет на третьем этапе осуществляться адсорбции из

объема раствора вследствие гидрофобных свойств полиэлектролитов.

На изотерме зависимости равновесного (после 3.7 ч) поверхностного натяжения от n^-/n^+ обнаруживается максимум при $n^-/n^+ \approx 0.4$. Это является следствием «нестехиометричного взаимодействия» полионов в комплексе при данном мольном соотношении. В результате этого поликомплекс имеет наибольший избыток свободных поликатионов, увеличивающих десорбцию и, как следствие, величину равновесного поверхностного натяжения раствора.

При росте отношения n^-/n^+ от 0.4 до 0.6 поверхностное натяжение уменьшается, что авторы [10] связывают с существенной перестройкой структуры поликомплекса и усилением гидрофобных взаимодействий.

С помощью уравнения:

$$\sigma_{\phi} - \sigma_{\infty} = (\sigma_0 - \sigma_{\infty}) \cdot e^{-\tau/9}, \quad (2)$$

где индексы у величины динамического поверхностного натяжения означают, что величина относится: τ – к текущему времени; ∞ – к равновесию (при $\tau \approx 3.7$ час.); 0 – к начальному моменту времени (конец второго этапа); 9 – время релаксации, рассчитано время релаксации на третьем этапе изменения динамического поверхностного натяжения для $n^-/n^+ = 0.4$. Время релаксации 9 составило около 20 мин.

Исследованию влияния интерполимерного комплексообразования поликарбоновых кислот (ПМАК и ПАК) с полиэтиленгликолем (ПЭГ) и бромистым этилом поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ПМДАЭМА-C₂H₅Br) на поверхностные свойства полиэлектролитов посвящены несколько работ [12-24]. В частности было установлено, что интерполимерное комплексообразование между карбоновыми поликислотами и ПЭГ приводит к изменению как поверхностной активности, так и кинетики адсорбции макромолекул полимеров на границе раздела вода-воздух. Компактизация макромолекул в ходе комплексообразования сопровождается уменьшением времени релаксации адсорбционных слоев полимеров [12, 13, 16]. При этом поверхностные свойства поликомплексов можно регулировать путем изменения pH ионной силы среды, молекулярной массы и гидрофобности макромолекул, входящих в их состав.

Показано, что если увеличение гидрофобности поликислоты приводит к повышению поверх-

хностной активности поликомплекса поликислота-ПМДАЭМА· C_2H_5Br [18, 19], то образование ассоциатов макромолекул поликомплексов в результате повышения гидрофобности поликислоты в системе поликислота-ПЭГ и подавление ионизации карбоксильных групп поликислоты в нестехиометричном ПЭК поликислота-ПМДАЭМА· C_2H_5Br сопровождается снижением поверхностной активности поликомплексов. А рост молекулярной массы ПЭГ вызывает увеличение поверхностной активности макромолекул поликомплекса поликислота-ПЭГ [14].

Методом измерения поверхностного давления нанесенных монослоев установлено, что конформация макромолекул поликомплекса поликислота-ПЭГ на границе раздела вода-воздух и состояние поверхностного слоя зависят от его поверхностной концентрации и времени формирования. При относительно малых поверхностных концентрациях полимеров образуются монослои, состоящие из плоскоориентированных двумерных макромолекул поликомплекса, а при относительно больших поверхностных концентрациях образуются поверхностные слои макромолекул поликомплекса трехмерной структуры, обладающие более высокими модулями упругости по сравнению с монослоями [17].

Установлено также, что поликомплексы поликарбоновых кислот с ПЭГ и ПМДАЭМА· C_2H_5Br обладают повышенными пенообразующим и флокулирующим действиями по сравнению с индивидуальными полимерами, благодаря чему они могут быть применены в качестве флотореагентов для интенсификации извлечения благородных металлов из руд методом пенной флотации [21-23] и в качестве флокулянтов для сгущения продуктов обогащения при очистке промышленных сточных вод от взвешенных тонкодисперсных частиц [24].

В работе [25] исследовано влияние сополимера ВЭЭГ-ВБЭ и его поликомплекса с ПАК на устойчивость эмульсий в системе гексан-вода. Использованы сополимеры ВЭЭГ-ВБЭ с содержанием ВБЭ 6, 12 и 22 мол. %. Эмульсия получена путем интенсивного перемешивания смеси гексана с водой.

Установлено, что использование гомополимера ВЭЭГ в качестве добавок в смесь гексана с водой не способствует образованию устойчивой эмульсии. В то же время при добавлении в сис-

тему гексан-вода сополимера ВЭЭГ-ВБЭ с содержанием ВБЭ в количестве 0.02÷0.4 г/дл образуются устойчивые эмульсии. При этом с ростом содержания гидрофобного мономера (ВБЭ) в составе сополимера от 6 до 22 мол. % наблюдается увеличение времени половинного разрушения объема эмульсий.

Исследование влияния смеси ПАК с сополимером ВЭЭГ-ВБЭ на устойчивость эмульсий в системе гексан-вода показало, что стабильность эмульсий зависит от молекулярной массы (ММ) поликислоты. Например, добавление полиакриловой кислоты с ММ=450000 в эмульсионную смесь с сополимером ВЭЭГ-ВБЭ приводит к некоторому снижению устойчивости эмульсий. В то время как добавление ПАК с ММ=750000 сопровождается увеличением стабильность образующихся эмульсий. Такое изменение в свойствах эмульсий в присутствии поликислоты, по мнению авторов [25], связано с влиянием ММ поликислоты на структуру композиции, следовательно, и на их адсорбционную способность, на границе раздела фаз гексан-вода.

Таким образом, можно заключить, что интерполимерное комплексообразование в объеме и на межфазных границах раздела фаз приводит к существенному изменению кинетики формирования и физико-химических свойств адсорбционных слоев полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ибраев К.К. // В кн.: Синтетические полиэлектролиты и поверхностно-активные вещества. –Алма-Ата, 1986. – С. 70-76.
2. Ибраев К.К., Мусабеков К.Б., Крамбаева С.З. / АН Каз ССР. – Алма-Ата, 1986.-9 с. -Деп. в ВИНТИ 31.07.86, № 5575.
3. Ибраев К.К. Межфазные слои поликомплексов. Дис. ... канд. хим. наук. Москва: МИТХТ. 1988. -142 с.
4. Мусабеков К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов (Синтетические полимеры). –Алма-Ата: Наука, 1987. -112 с.
5. Измайлова В.Н., Левачев С.М., Ямпольская Г.П., Грицкова И.А., Капустина А.А., Нусс П.В., Мартынова Е.В., Адебайо Г. // Коллоид. журн. -2000. – Т.62, № 1. – С. 70-77.
6. Аблаева З.Ю. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Ташкент, 1989. -21 с.
7. Воробьева Е.В., Крутъко Н.Т., Литманович А.А. // Коллоид. журн. -1992. -Т. 54, № 2. – С. 60-63.
8. Измайлова В.Н., Грицкова И.А., Бахарванд Х., Капустина А.А., Нусс П.В., Измайлова Л.Г., Мартынова Е.В. // Коллоид. журн. -1997. -Т. 59, № 3. -С. 324-329.
9. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1979. –С. 188.

10. Пчелинцева М.Н., Кочурова Н.Н., Петцольд Г., Лунквиц К. // Коллоид. журн. – 2000. -Т. 62, № 5. – С. 672-677.
11. Пугачевич П.П. // Журн. физ. химии. –1962. -Т. 36, № 5. – С. 1107-1109.
12. Мусабеков К.Б., Абдиев К.Ж., Айдарова С.Б. // Коллоид. журн. -1984. -Т. 46, № 2. –С. 376-380.
13. Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б., Абдиев К.Ж. // В кн.: Успехи коллоидной химии. –Ленинград: Химия, 1991. –С. 209-223.
14. Мусабеков К.Б., Абдиев К.Ж., Айдарова С.Б. // Изв. АН Каз ССР. Серия химич. -1989. -№ 6. –С.43-46.
15. Musabekov K.B., Aidarova S.B., Abdiev K.Zh. // “Macro’ 87: 31st IUPAC Macromol. Symp. Abstr. Pap. Microsymp. 3”. –Merseburg, 1987. –S. 175.
16. Абдиев К.Ж. // Тез. докл. конф. молод. ученых. –Уфа: БФАН СССР, 1987. –С. 24.
17. Абдиев К.Ж. Дис. канд. хим. наук. –М.: МИТХТ, 1990. -149 с.
18. Абдиев К.Ж. // В сб.: Функциональные полимеры и поликомплексы. –Алма-Ата: Изд-во Каз ГУ, 1990. –С. 75-86
19. Мусабеков К.Б., Абдиев К.Ж., Айдарова С.Б.// В сб.: Функциональные полимеры и поликомплексы. –Алма-Ата: Изд-во Каз ГУ, 1990. –С. 87-92.
20. Мусабеков К.Б., Спицина Н.И., Абдиев К.Ж., Айдарова С.Б. // Тез. докл. зонал. конф. «Пены, Физико-химические свойства и применение». –Пенза, 1985. –С. 25.
21. А.С. № 1429400 СССР. Вспениватель для флотации золотосодержащих руд / Мусабеков К.Б., Пилат Б.В., Абдиев К.Ж., Айдарова С.Б., Палийчук Г.М.: -Опубл. 15.04.1987. Бюл. № 2.
22. А.С. № 1608931 СССР. Способ флотации золота и серебра из руд / Айдарова С.Б., Мусабеков К.Б., Абдиев К.Ж., Идрисова Р., Пилат Б.В.: -Опубл. 25.05.1989. Бюл. № 4.
23. А.С. № 1610653 СССР. Способ флотации золота из руд / Абдиев К.Ж., Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б., Идрисова Р., Пилат Б.В. -Опубл. 26.04.1989. Бюл. № 3.
24. А.С. № 1643043 СССР. Способ сгущения суспензий / Айдарова С.Б., Абдиев К.Ж., Гембицкий П.А., Пилат Б.В., Идрисова Р., Палийчук Г.М. -Опубл. 22.12.90. Бюл. № 15.
25. Жунуспаева Д.Е., Уркимбаева П.И., Ермухамбетова Б.Б. // Вестн. КазГУ. Серия химич. -2003. -№ 2 (30). –С. 225-228.

Резюме

Шолу мақаласында интерполимерлік комплекстердің фазааралық болу беттеріндегі адсорбциялық қабаттарының түзілу кинетикасы мен олардың қасиеттері талданған.