

**ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ
МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ
ВЕЩЕСТВАМИ И СОПОЛИМЕРОМ
2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА И МЕТИЛАКРИЛАТА
В ЛИНЕЙНОЙ И СШИТОЙ ФОРМАХ**

И.Э. Сулейменов¹, Г.А. Мун², Э.Е. Копишев³, Л.В. Пак²

¹Алматинский университет энергетики и связи, г. Алматы

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

³Павлодарский государственный университет им. С Торайгырова

Введение

Изучение образования комплексов между малыми молекулами и различными гидрофильными полимерами как в сшитой, так и в линейной форме является предметом многих работ, обзор которых дан, в частности, в [1]. Интерес к реакциям такого рода во многом обусловлен возможностями их использования для моделирования биохимических и биофизических процессов [2]. При этом, как ранее отмечалось в [3], сопоставление результатов, полученных для сшитых и линейных макромолекул, позволяет глубже понять химизм исследуемых процессов. Кроме того, использование сшитых полимеров позволяет сделать наглядными проявления реакций, протекающих в жидкой фазе с участием линейных аналогов.

В данной работе использован сополимер 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и метилакрилата (МА). Отличительной особенностью такого полимера является присутствие в нем звеньев, обладающих и гидрофобными (МА), и гидрофильными (ГЭА) группами. Сочетание таких групп, как показывают результаты проведенных ранее исследований [3], обеспечивает повышенную чувствительность к внешним воздействиям различного рода. В частности, многие сополимеры, обладающие группами указанных выше разновидностей одновременно, проявляют свойство термочувствительности в форме достаточно резкого фазового перехода. Сходным образом, выраженные переходы от одного состояния к другому сополимеры такой разновидности демонстрируют по отношению к вариациям кислотности среды и т.д. Представляет интерес выяснить, существуют ли аналогичные переходы при изменении такого параметра как концентрация малых молекул образующих комплекс, в частности ПАВ.

Экспериментальная часть

Для синтеза сополимеров использовали 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА), Aldrich, США, с содержанием основного продукта 96%, который

дополнительно очищали двукратной вакуумной перегонкой, а также метилакрилат (МА), Aldrich, США, с содержанием основного продукта 99%, очищенный вакуумной перегонкой. Цетилпиридиний бромид (ЦПБ) и додецилсульфат натрия (ДДС, Вектон, РК) марки "х.ч." использовали без дополнительной очистки.

Сшитые сополимеры на основе ГЭА и МА получали методом вещественно иницированной радикальной полимеризации. В качестве инициатора использовали динитрил-азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК). При получении сшитых сополимеров в качестве сшивающего агента использовали полиэтиленгликоль диметакрилат (ПЭГДМА) без дополнительной очистки. Синтез проводили в запаянных ампулах из молибденового стекла в спиртовом растворе при 600С. Содержимое ампул для освобождения реакционной смеси от кислорода продували аргоном в течение 10-15 минут. Образцы гелей после синтеза в течении 7 дней отмывали от золь-фракции в этаноле, а затем в течении 20 дней в дистиллированной воде. Кинетика сорбции ЦПБ гидрогелем регистрировалась спектрофотометрически при $\lambda=260$ нм.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1. представлены кривые вискозиметрического титрования водных растворов сополимеров ГЭА-МА растворами ДДС (2), ЦПБ (3) и водой (1). В данном эксперименте имело место последовательное уменьшение концентрации сополимера в растворе за счет разбавления. Соответственно, кривая 1 ведет себя практически как прямая с отрицательным наклоном, что отвечает неионному характеру исследуемого полимера. Из рисунке 1 видно, что взаимодействия между сополимером ГЭА-МА и ДДС, а равно ЦПБ, приводит к увеличению относительной вязкости смеси, причем при достаточно больших разбавлениях рост приведенной вязкости становится весьма резким.

На рисунке 2 показаны зависимости степени набухания того же сополимера в сшитой форме в водном растворе ДДС (а) и ЦПБ (б) от времени, полученные при различных соотношения мольных концентраций мономерных звеньев. Можно сделать вывод, что исследуемая сетка становится полиэлектролитной в результате образования комплекса, что выражается в существенном увеличении ее степени набухания.

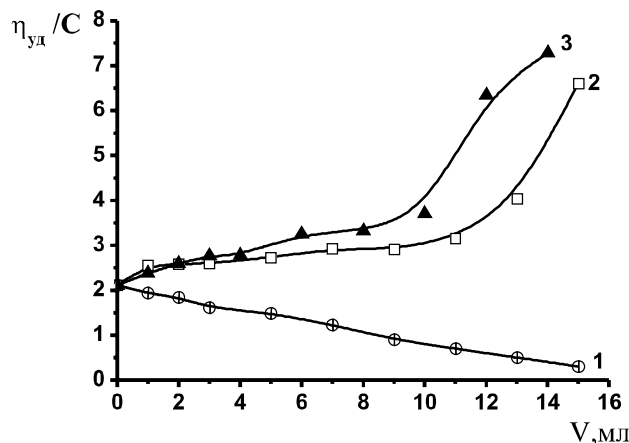


Рисунок 1 - Результаты вискозиметрического титрования водных растворов сополимеров ГЭА-МА растворами ДДС (2), ЦПБ (3) и водой (1), [ГЭА]: [МА], мол.% =92:8; [ДДС] = $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ЦПБ] = $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Видно, что увеличение доли звеньев, обладающих гидрофобными группами, приводит к весьма резкому увеличению как скорости набухания, так и к увеличению ее равновесного значения в растворе ПАВ.

Этот факт свидетельствует в пользу вывода об образовании комплекса, стабилизированного взаимодействиями рассматриваемого типа: увеличение числа групп, способных в них участвовать, приводит к возрастанию плотности заряда сетки. Данные спектрофотометрических измерений, позволяющих регистрировать кинетику изменения концентрации ПАВ в растворе над гелем (рисунок 3), подтверждают данный вывод. Из рисунка видно, что амплитуда изменений концентрации ПАВ в растворе тем выше, чем больше содержание гидрофобных групп в составе сетки.

На основании данных, представленных на рисунке 3, и им аналогичных было рассчитано содержание ЦПБ на 1 г сухого сополимера (таблица 1). Видно, что с повышением в составе сеток гидрофобных звеньев МА, количество иммобилизованного ПАВ возрастает, что служит непосредственным подтверждением сделанного выше вывода.

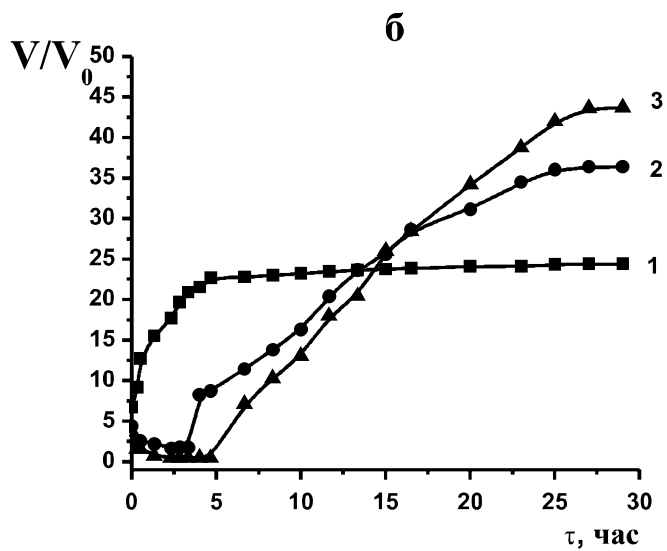
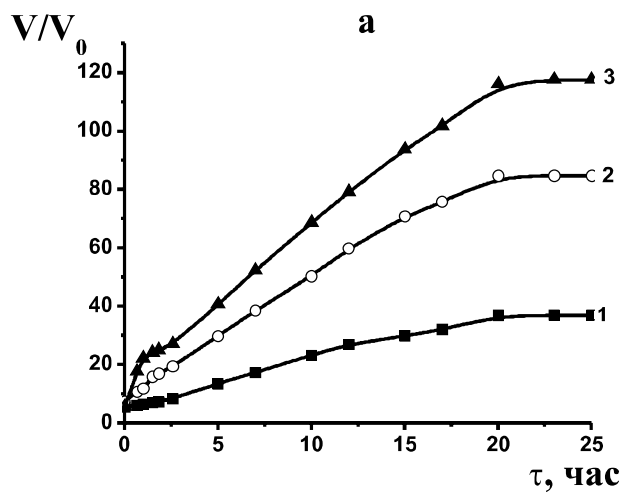


Рисунок 2 - Кинетика набухания геля сополимера ([ГЭА]:[МА] = 92:8 (1), 84:16 (2), 76:24 (3) мол.%) в ПАВ, [ДТС] = $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (а), [ЦИБ] = $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л (б)

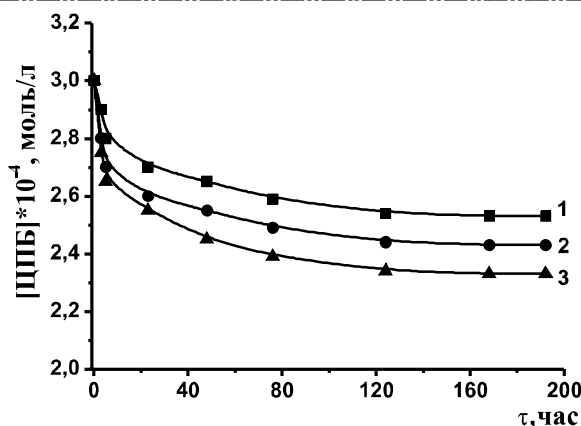


Рисунок 3 - Кривые сорбции ЦПБ гидрогелями сополимеров ГЭА-МА различного состава; [ГЭА]:[МА] =92:8 (1), 84:16 (2), 76:24 (3) мол %

Полученные комплексы полимер–ПАВ сравнительно легко разрушаются, при помещении в воду (рисунок 4). Видно, что в воде имеет место резкое уменьшение степени набухания сетки, что, очевидно, объясняется потерей электростатического заряда при переходе молекул ПАВ в окружающую жидкость. Разрушение комплекса можно, в свою очередь, интерпретировать через уменьшение средней концентрации ПАВ в пересчете на весь объем системы. При условии, что объем воды намного превосходит объем геля, указанный средний показатель становится меньше критической концентрации мицеллообразования.

Таблица 2

Данные по иммобилизации ЦПБ гидрогелями сополимеров ГЭА-МА

№	Состав сополимера ГЭА-МА, мол %	Концентрация ЦПБ в окружающем растворе, моль/л	Концентрация иммобилизованного в полимерные сетки ЦПБ, моль/г сухого полимера
1	92:8	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$
2	84:16	$3 \cdot 10^{-4}$	$4,08 \cdot 10^{-5}$
3	76:24	$3 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$

Стабильность образующего комплекса может быть несколько увеличена за счет низкомолекулярного электролита, вносимого в раствор дополнительно (рисунок 5). В этом случае на первых этапах взаимодействия сетки, приобретшей электростатический заряд вследствие взаимодействия с ПАВ, наблюдается дополнительное набухание по отношению к значению, реализующему непосредственно в растворе ПАВ. Этот эффект можно интерпретировать на основе многочисленных данных [3] о поведении полиэлектролитных гелей в растворах, содержавших низкомолекулярный

электролит. А именно, степень набухания таких гелей в растворах, содержащих низкомолекулярные ионы любой природы, оказывается ниже, чем в чистой воде. Соответственно, непрореагировавшие молекулы ПАВ, остающиеся в растворе над гелем после достижения равновесия, оказывают влияние на сетку по чисто электростатическому механизму [3], снижая степень набухания.

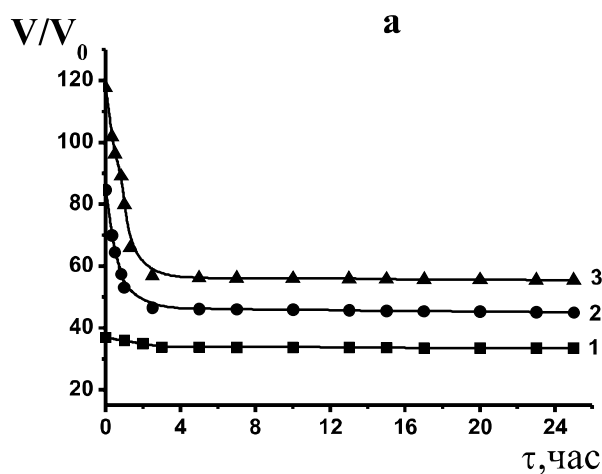


Рисунок 4а - Разрушение комплексов сополимеров ГЭА-МА с ДДС (а) и ПШБ (б) в воде; условия комплексообразования: [ДДС] = $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ПШБ] = $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; [ГЭА]:[МА] = 92:8 (1), 84:16 (2), 76:24 (3) мол.%

При переносе образца в чистую воду этот фактор перестает действовать. Соответственно, если бы комплекс между гелем и ПАВ не разрушался, то на опыте наблюдалось бы дополнительное набухание. Этот эффект действительно имеет место (рисунок 5), но только на первых стадиях взаимодействия комплекса с водой. На последующих этапах происходит разрушение комплекса и резкое уменьшения степени набухания, вызванное потерей электростатического заряда.

Эффекты разрушения мицелл позволяют интерпретировать и особенности реологического поведения комплексов, образованных исследуемым сополимером в линейной форме. При взаимодействии додецилсульфата натрия (ДДС) с неионным поливинилпирролидоном, последний приобретает свойства полиэлектролита, и мицеллоподобные кластеры ДДС образуются при концентрации в 4 раза меньшей, чем критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). При этом размеры макромолекулярных клубков поливинилпирролидона увеличиваются почти вдвое из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных мицеллоподобных кластеров.

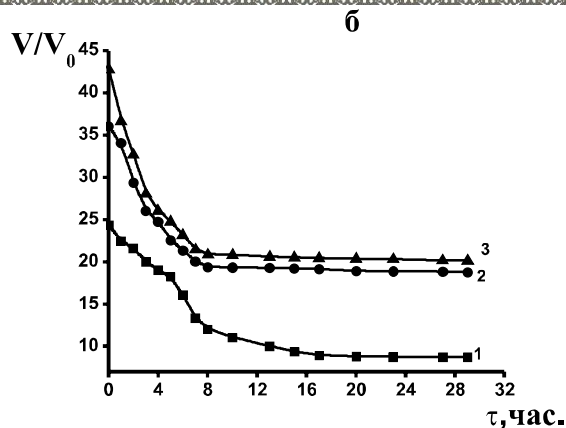


Рисунок 4б - Разрушение комплексов сополимеров ГЭА-МА с ДДС (а) и ЦПБ (б) в воде; условия комплексообразования: [ДДС] = $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л [ЦПБ] = $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; [ГЭА]:[МА] = 92:8 (1), 84:16 (2), 76:24 (3) мол.%

Показатель 4, отвечающий различию концентраций мицеллообразования в воде и среде геля, отвечает тому, что в образовании мицелл участвует сравнительно большое количество функциональных групп самого сополимера. Другими словами, при сравнительно малых концентрациях ПАВ внутримолекулярные мицеллы, образованные гидрофильными звеньями полимера, не разрушаются. Молекулы ПАВ, сообщаящие полимеру электростатический заряд, присоединяются к ним как к целому.

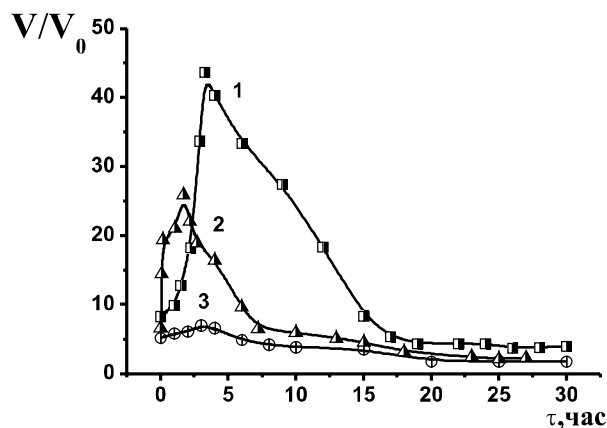


Рисунок 5. Разрушение комплексов сополимеров ГЭА-МА с ЦПБ в водных растворах соли; условия комплексообразования: [ГЭА]:[МА] = 84:16 мол.%, [ЦПБ] = $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C = 0,005$ (1), 0,01 (2), 0,1 (3)

Увеличение концентрации ПАВ обеспечивает снижение доли звеньев полимера в составе мицелл. Соответственно, должна существовать концентрация ПАВ, при которой компактизованные фрагменты макромолекулы, содержащей как гидрофобный, так и гидрофильный полимер, будут разрушаться, позволяя гидрофобным звеньям образовывать связи с ПАВ. Следовательно, при увеличении концентрации ПАВ должен происходить переход от сравнительно компактной структуры к развернутой, сходный с переходом глобула-клубок. Это и наблюдается в эксперименте (рисунок 1).

Заключение

Таким образом, поведение полиэлектролитных сеток, образующихся при взаимодействии геля, содержащего гидрофобные и неионные гидрофильные звенья, с ПАВ, полностью контролируется образованием мицелл, стабилизированные гидрофобными связями. Образование таких мицелл обеспечивает конверсию исходной неионной сетки в полиэлектролитную, что соответствует известным из литературы данным. В их образовании участвуют как гидрофобные группы полимера, так и молекулы ПАВ, причем соотношение концентраций этих компонентов в мицелле может быть различным, что отвечает различной степени развертывания макромолекулярного клубка, вызванного электростатическим отталкиванием одноименных зарядов.

Образующиеся мицеллы находятся в динамическом равновесии с молекулами ПАВ, не участвующих в образовании связей. Указанное равновесие может сдвигаться под воздействием различных факторов, в частности, снижения средней концентрации ПАВ по всей системе гидрогель – раствор. В данном случае имеет место потеря сеткой электростатического заряда. Конкретный вид кинетических кривых, отражающих потерю заряда, при этом может быть достаточно сложным, в частности, вследствие факторов, частично стабилизирующих мицеллы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. – Алматы: «Фъльым», 2002.-220 с.
2. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Рустемова Э.М., Бектуров Е.А. Проблемы физической химии полиэлектролитов. Алматы – СПб, 2007. 268 с.
3. Ергожин Е.Е., Зезин А.Б., Сулейменов И.Э., Мун Г.А. Гидрофильные полимеры в нанотехнологии и наноэлектронике. Алматы – М. 2008. 268 с.

Түйіндеме

Сополимер 2 - гидроксиэтилакрилата және метилакрилата электростатикалық қуат алады деп көрсетілген, ЖАҚ комплекстік түзілуіне қатысты, гидрофобтардың өзара қозғалыстарында біріңғайланған. Электростатикалық зарядтың пайда болуы

қарастырылған сополимердің сызықты және тігілген пішінде орын алады. Комплекстің түзілуі қоспадағы сополимер молекула конформациясына ықпал жасайды. Негізінде ЖАҚ үлкен концентрация көлемінде ішкі молекулалық мицелло тәрізді облыстарда бұзылады. Ішкі молекулалық мицеллдің орын ауыстырылуы олардың құрамдарында ЖАҚ молекулалары полимердің гидрофобты буындары тәрізді қатысады. ЖАҚ құрамында концентрацияның ұлғаюы бір жағынан, классикалық механизмге қатысты осындай мицеллдер түзілуіне соқтырады. Екінші жағынан осы фактор гидрофобтар тізбегінде электростатикалық қуат түзілісімен төмендетіледі.

Resume

It is shown, that copolymer of 2-hydroxyethylacrylate and methylacrylate in water solution obtains additional electrostatic charge due to formation of complex with surfactants, which are stabilized by hydrophobic interactions. Both cross-linked and linear polymers obtain additional electrostatic charge in the process. It is shown, that complex formation influences strongly on conformation of copolymer molecules in solution. Particularly, intramolecular micelle-like regions stabilized by hydrophobic interactions are destroying or reconstructing at sufficiently high concentration of surfactant. Both hydrophobic monomer units of copolymer chain and molecules of surfactant are involved in intramolecular micelles formation; the fact results in its reconstruction in investigated conditions. Increasing of surfactant concentration, on the one hand, promotes formation of intramolecular micelles in accordance with the classical mechanism. On the other hand, the same factor leads to decreasing of hydrophobicity of the chain as a whole due to decreasing of electrostatic charge.

ӘОЖ 542.9:661.183.6:665.4

ЛАНТАН ҚҰРАМДАС КАТАЛИЗАТОРЫНДА АЦЕТИЛЕННІҢ ДМФА ТОТЫҒУЫ

М.Ә. Сүлейменов, Ж.А. Нұрғалиев, М.Қ. Еркибаева

*С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті,
Инновациялық Еуразиялық университеті*

Ацетиленді толығымен тотықтыратын белсенді катализатор платина мен палладий болып табылады.

Төмен температурада платина палладийден белсендірек, ал температура жоғарлағанда палладийдің белсенділігі артады, себебі ацетиленнің