

УДК 541.8

И. С. Разина, Р. Ф. Бакеева, Т. С. Горбунова, В. Ф. Сопин

ПОЛИМЕР – КОЛЛОИДНЫЕ АССОЦИАТЫ В СИСТЕМЕ  
ПОЛИЭТИЛЕНИМИН – АЛКИЛПОЛИЭТОКСИФЕНОЛ – ВОДАPOLYMER-COLLOIDAL COMPLEXES IN  
POLYETHYLENIMINE – ALKYL POLYETHOXYPHENOL – WATER SYSTEM

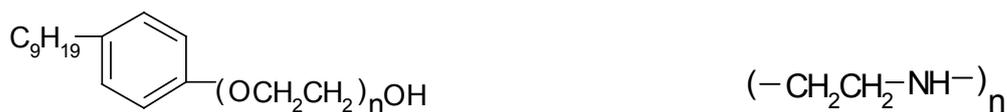
Казанский государственный технологический университет,  
Кафедра аналитической химии, стандартизации и менеджмента качества  
420015 Казань, ул. К. Маркса, д. 68.

*Рассмотрены особенности формирования полимер-коллоидных комплексов в системах алкилполиэтоксифенол АФ<sub>9-n</sub> (n = 6, 8, 10, 12) – полиэтиленимин (ММ.1200, ВМ) – вода. Тензиометрическим методом показано формирование ассоциатов различного типа. Для всех систем рассчитаны значения предельной адсорбции, посадочной площадки, энергии Гиббса, области существования комплексов.*

*The features of polymer-colloid complexes formation in systems alkylpolyethoxyphenols AF<sub>9-n</sub> (n = 6, 8, 10, 12) – polyethylenimine (ММ. 1200, ВМ) – water system are considered. Using the tensiometric method we have shown the formation of various type of associates. For all systems values of limiting adsorption, an airfield, Gibbs energy, region of complexes existence are calculated.*

Как известно, принципиально новые возможности для решения практических задач дают полимер – коллоидные комплексы, поскольку по своим физико-химическим свойствам они существенно отличаются от индивидуальных компонентов [1]. Системы, содержащие неионные ПАВ и водорастворимые полимеры, широко используются в нефтяной, фармацевтической и других отраслях промышленности. Взаимодействие полимолекулярных ансамблей в частности мицелл с макромолекулами, такими как полимеры, могут мимикрировать действие определенных биоструктур и поэтому они также интересны с теоретической точки зрения.

В настоящей работе рассмотрены особенности формирования полимер – коллоидных комплексов в системе неионное ПАВ – полимер. В качестве неионного ПАВ нами выбраны алкилполиэтоксифенолы (неонолы) с различной длиной оксиэтилированной цепи (АФ<sub>9-12</sub>, АФ<sub>9-10</sub>, АФ<sub>9-8</sub>, АФ<sub>9-6</sub>), а в качестве полимера – полиэтиленимин (ПЭИ) высокомолекулярный (ММ 10000) и низкомолекулярный (ММ 1200) (см. схему):



алкилполиэтоксифенол АФ<sub>9-n</sub>,  
n = 6, 8, 10, 12

Полиэтиленимин ММ 1200, 10000

Схема

### Экспериментальная часть

В работе использовались стандартные заводские образцы оксиэтилированных моноалкилфенолов, предоставленные ОАО «Нижекамскнефтехим». Полимеры разветвленного строения ПЭИ<sub>1200</sub> (молекулярная масса 1200 г/моль) и высокомолекулярный (ПЭИ<sub>ВМ</sub>), фирмы «Aldrich».

Для приготовления растворов использовалась вода, очищенная на установке «Millipore compact laboratory high purity system». После очистки этой системой в воде гарантировано отсутствие загрязнений всех классов. Электрическое сопротивление воды 18,2 МОм

Значения величины поверхностного натяжения определяли методом отрыва кольца на тензиометре Дю Нуи. Для этого готовили три серии растворов для каждой из систем. Проводили по пять параллельных измерений с интервалами в 15 минут для каждой концентрации нонилфенолов без прополаскивания кольца между измерениями. Ошибка измерений составила 6 – 7 %. Каждый раз при изменении концентрации растворов промывали кольцо в этаноле, а затем в бидистиллированной воде.

### Обсуждение полученных результатов

В работе приведены результаты исследования следующих систем:

**Ia)** АФ<sub>9-12</sub>-ПЭИ<sub>ВМ</sub> (0,02; 0,20; 0,60)-вода; **Iв)** АФ<sub>9-12</sub>-ПЭИ<sub>1200</sub> (0,20; 0,20; 0,60)-вода;  
**IIa)** АФ<sub>9-10</sub>-ПЭИ<sub>ВМ</sub> (0,02; 0,20; 0,60)-вода; **IIв)** АФ<sub>9-10</sub>-ПЭИ<sub>1200</sub> (0,20; 0,20; 0,60)-вода;  
**IIIa)** АФ<sub>9-8</sub>-ПЭИ<sub>ВМ</sub> (0,02; 0,20; 0,60)-вода; **IIIв)** АФ<sub>9-8</sub>-ПЭИ<sub>1200</sub> (0,20; 0,20; 0,60)-вода;  
**IVa)** АФ<sub>9-6</sub>-ПЭИ<sub>ВМ</sub> (0,02; 0,20; 0,60)-вода; **IVв)** АФ<sub>9-6</sub>-ПЭИ<sub>1200</sub> (0,20; 0,20; 0,60)-вода.

С помощью тензиометрического метода нами изучено изменение поверхностного натяжения в системах неонол – полиэтиленимин в зависимости от концентрации ПАВ и при различных концентрациях ПЭИ, рассчитанных на молекулярный фрагмент (СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>НН) (0,02; 0,20; 0,60 моль/л). При введении полимера в системы АФ<sub>9-п</sub> – вода тензиометрические кривые приобретают ступенчатый характер, за исключением систем **IVa** и **IVв**. Некоторые из них представлены на рис. 1.

При определенной концентрации (ККА) (рис. 1) наблюдается первый перелом, при дальнейшем возрастании концентрации ПАВ наблюдается следующий перелом (ККМ). Наличие двух критических точек ККА и ККМ, связано, очевидно, с внешней ассоциацией ПАВ с полимером при критической концентрации ассоциации, ККА и формированием мицелл внутри полимерной цепи (при критической концентрации мицеллообразования, ККМ) [2, 3]. Подобное явление широко изучено для систем катионное ПАВ – полимер вода и практически не наблюдалось для систем неионное ПАВ – полимер.

Величина ККА практически не зависит от концентрации, но зависит от молярной массы полимера (табл.). Очевидно, увеличение молярной массы полимера приводит к росту центров связывания, при этом образование ассоциатов происходит при более низких его значениях. Величина ККМ снижается при введении полимера, но практически не зависит от его концентрации как для ПЭИ<sub>1200</sub>, так и для ПЭИ<sub>ВМ</sub>.

Величина ККМ резко снижается при введении полимера, но практически не зависит от его концентрации как для ПЭИ<sub>1200</sub>, так и для ПЭИ<sub>ВМ</sub>, то есть во всех системах наблюдается синергетический эффект (см. табл.), очевидно за счет образования смешанных ассоциатов. В данных системах существует возможность кооперативного связывания за счет взаимодействия непротонированной пары кислорода с атомами водо-





рода и атома водорода с вторичным атомом азота полиэтиленimina, возникает возможность образования водородных связей типа  $O \cdots H$  и  $N \cdots H$ . Не исключено взаимодействие между неподделенной парой азота и бензольным кольцом (типа катион –  $\pi$  – взаимодействия). Все это может привести к кооперативному связыванию полимера и молекул ПАВ.

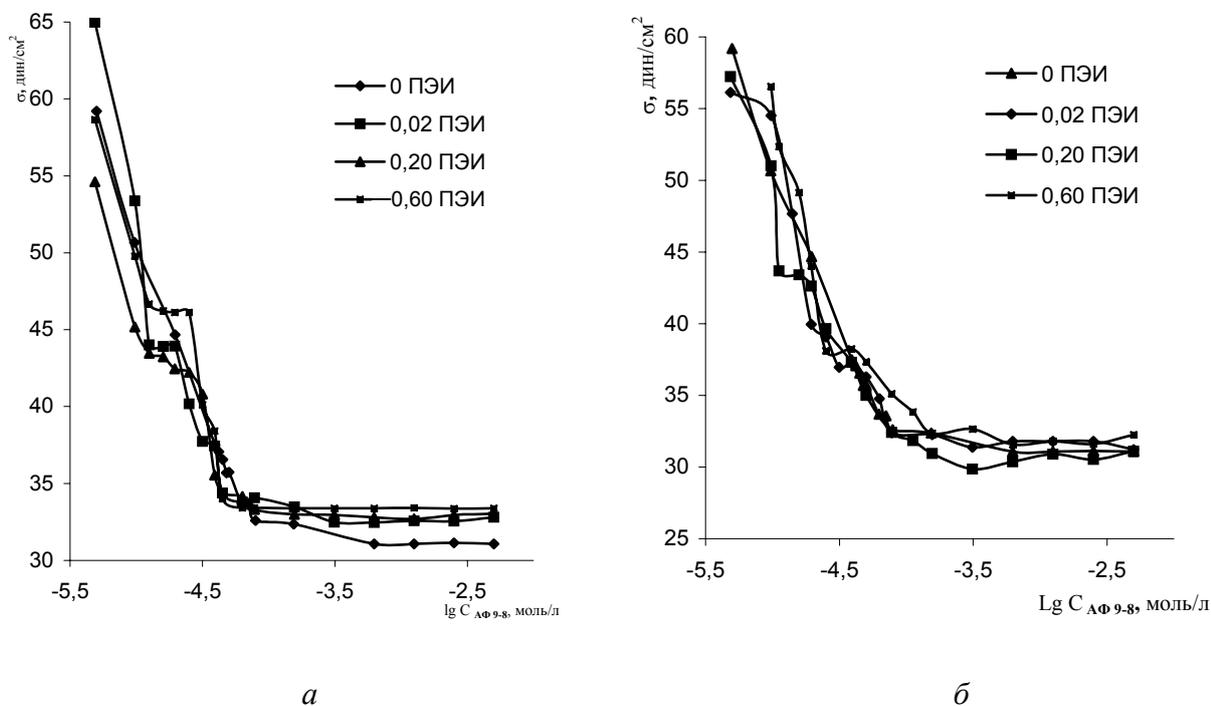


Рис. 1. Изменение поверхностного натяжения в системе АФ<sub>9.8</sub>–ПЭИ<sub>1200</sub>–вода (а) и АФ<sub>9.8</sub>–ПЭИ<sub>вм</sub>–вода (б) от концентрации АФ<sub>9.8</sub>

На рис. 2 показано влияние числа оксигрупп на концентрационную область существования ассоциатов (КОСА). Для всех изученных систем оно характеризуется наличием максимума для  $n = 8 - 10$ , что говорит о наличии оптимальной длины оксиэтиленовой цепочки, для формирования устойчивого комплекса.

Из тензиометрических кривых нами определены области существования ассоциатов (ККА – ККМ), моль/л. Последняя практически не зависит от содержания полимера, но зависит от его молекулярной массы (см. табл.). Аналогичная ситуация наблюдается для систем ионное ПАВ – полимер. Для описания структуры агрегатов можно применить модель «pearl – necklace». Данная модель трактует агрегацию ПАВ – полимер через образование дискретных мицеллоподобных кластеров, вдоль полимерной цепи [4].

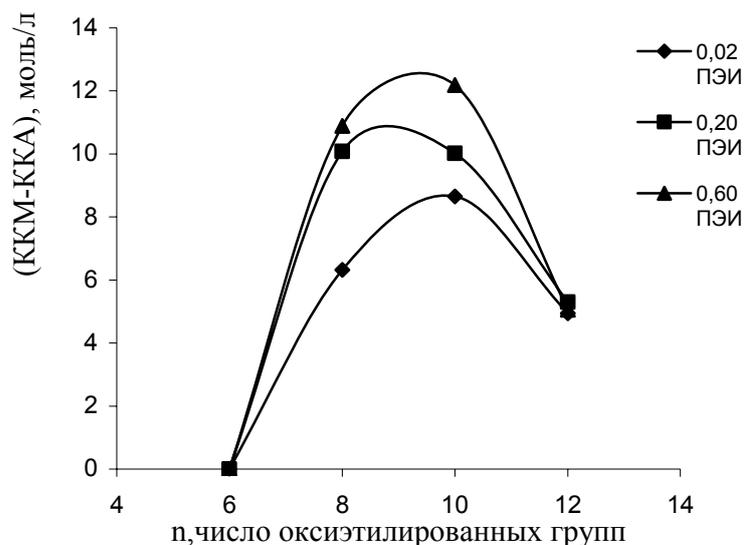


Рис. 2. Зависимость области существования полимер – коллоидных комплексов от числа оксиэтилированных групп, при введении в систему ПЭИ

Если считать, что при концентрации ПАВ, равной ККА достигается предельная адсорбция и на поверхности воды образуется сплошной монослой адсорбированных мономеров, то для каждой из изученных систем по значениям предельных адсорбций можно определить величины посадочных площадок (площадь, занимаемая мономером в плотно сжатом адсорбционном слое)

$$S = \frac{1 \text{ см}^2}{\Gamma_{\text{пред}} \cdot N_{\text{AB}}}, \quad (1)$$

где  $\Gamma_{\text{пред}}$  – величина предельной адсорбции,  $N_{\text{AB}}$  – число Авогадро [5].

В системе **Ia** посадочная площадка ( $S$ ) существенно возрастает при добавлении полимера (с 62,66 до 137,8 м<sup>2</sup> моль/А°). Очевидно, молекулы ПАВ сорбируются на полимере за счет взаимодействия с активными центрами. Это ведет к изменению ориентации углеводородных цепей молекул ПАВ на поверхности раздела и увеличения занимаемой площади. Дальнейшее добавление полимера приводит к снижению  $S$  с 137,8 до 114,72 м<sup>2</sup> моль/А° за счет эффектов ориентации углеводородных цепей ПАВ.

Тем не менее, посадочная площадка в системе с добавлением полимера существенно превышает  $S$  для системы АФ<sub>9-12</sub> – Н<sub>2</sub>О. Аналогичная картина наблюдается для всех систем. Следует отметить, что, однако ПЭИ<sub>вм</sub> оказывает большее влияние на величину  $S$ . Это можно объяснить тем, что степень связывания ПАВ – полимер зависит от молярной массы полимера.

Влияние молярной массы ПЭИ менее существенно для АФ<sub>9-12</sub>, чем для АФ<sub>9-8</sub>, это видимо, обусловлено различием в длине оксиэтиленовой цепи, что приводит к меньшему количеству центров связывания и к меньшему размеру ассоциатов.

Уменьшение фактической площади, занимаемой оксиэтилированной группой в насыщенном слое при адсорбции алкилфенола с достаточной величиной гидрофильной части, а также при комплексообразовании с полимерами может быть связано как с на-

клонным, так и многослойным расположением этих групп в полиоксиэтиленовой цепи, свернутой в виток на границе раздела фаз [4].

Изотерма поверхностного натяжения позволяет также графически оценить такую важную характеристику исследуемого класса веществ, как поверхностная активность, которая, как известно, является мерой способности вещества понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз [5]. Согласно Ребиндеру

$$G = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{C_{\text{ККМ}}},$$

где  $\sigma_0$  – исходное поверхностное натяжение системы;  $\sigma_{\text{ККМ}}$  – поверхностное натяжение при ККМ;  $C_{\text{ККМ}}$  – критическая концентрация мицеллообразования, т. е.  $G$  – обратно пропорционально ККМ. Значения величин поверхностной активности представлены в таблице.

Следует отметить, что ранее методом МУРН нами показано, что в системе АФ<sub>9-12</sub> – ПЭИ<sub>1200</sub> – Д<sub>2</sub>О при  $C_{\text{АФ 9-12}} = 0,005$  моль/л формируются эллиптические мицеллы с радиусами **a** и **b**. Увеличение концентрации полимера приводит к небольшому сжатию смешанных мицелл, радиус **a** уменьшается от 24,4 Å до 23,0 Å, тогда как радиус **b** растет от 42,6 Å до 45,5 Å [3].

Таким образом, можно видеть, что в системе неионное ПАВ – полимер возможно образование ассоциатов и смешанных мицелл. Область существования, которых зависит от молярной массы полимера и числа оксиэтилированных групп ПАВ. Кроме того, полимер оказывает существенное влияние на величину посадочной площадки молекул и размеры ассоциатов.

### Список литературы

1. Смирнова Н. А. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 2. С. 138 – 154.
2. Кудрявцев Д. Б. Бакеева Р. Ф., Кудрявцева Л. А. и др. // Известия РАН. Серия «Хим.». 2000. № 9. С.1510 – 1513.
3. Бакеева Р. Ф., Разина И. С., Горбунова Т. С. и др. // Вестник КГТУ. 2004. № 1/2. С. 234 – 240.
4. Lindmann J., Kronberg H. Surfactant and polymers in aqueous solution. N. Y., 1999. 438 p.
5. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л.: Химия, 1975. 248 с.

Поступила в редакцию 22.10.2007 г.