

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 541.64
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-278-283>

Поступила в редакцию 15.03.2020
Received 15.03.2020

Е. В. Воробьева

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь*

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Аннотация. Поверхностная активность амфифильных полимеров возрастает с увеличением содержания гидрофобных групп в полимере и в присутствии низкомолекулярных поверхностно-активных веществ. В бинарных системах, содержащих сополимер метакриловой кислоты с α -пиненом и цетилтриметиламмония бромид солюбилизация толуола увеличивается в 1,4 раза по сравнению с полимером без ПАВ и в 1,3 раза при концентрации ПАВ в растворе ниже критической концентрации мицеллообразования.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, амфифильные полимеры, поверхностно-активные вещества, солюбилизация

Для цитирования. Воробьева, Е. В. Влияние поверхностно-активных веществ на свойства растворов амфифильных полимеров / Е. В. Воробьева // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 278–283. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-278-283>

E. V. Vorobieva

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus*

INFLUENCE OF SURFACTANTS ON THE PROPERTIES OF AMPHIPHILIC POLYMER SOLUTIONS

Abstract. The surface activity of amphiphilic polymers increases with an increase in the content of hydrophobic groups in the polymer and in the presence of low molecular weight surfactants. Binary systems containing methacrylic acid copolymer with α -pinene and cetyltrimethylammonium bromide show that the toluene solubilization increases by 1,4 times compared to a polymer without surfactant and by 1,3 times when the surfactant concentration in the solution is below the critical micelle concentration.

Keywords: Surface tension, amphiphilic polymers, surfactants, solubilization

For citation. Vorobieva E. V. Influence of surfactants on the properties of amphiphilic polymer solutions. *Vestsi Natsyyanal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2020, vol. 56, no. 3, pp. 278–283 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-278-283>

Введение. Амфифильные полимеры, обладающие одновременно гидрофильными и гидрофобными свойствами, широко используются для синтеза наночастиц различной природы, получения пленок и мембран в связи с их способностью к образованию надмолекулярных структур в растворе и мицелл аналогично низкомолекулярным поверхностно-активным веществам (ПАВ), понижению поверхностного натяжения растворов, солюбилизации неполярных веществ [1, 2]. Синтез полимерных поверхностно-активных веществ с разнополярными блоками в полимерной цепи можно рассматривать как перспективный и важный для практических целей способ модификации полимеров, позволяющий управлять коллоидно-химическими свойствами соединений (поверхностной активностью, солюбилизацией, смачиваемостью, вязкостью и пр.), используемых для регулирования стабильности и свойств различных дисперсных систем. Однако возможности этого способа ограничиваются плохой растворимостью в воде гидрофобно-модифицированных полимеров, а также сложностью и трудоемкостью его практической реализации [3, 4].

В растворах в присутствии ПАВ амфифильные полимеры склонны к образованию смешанных мицелл. В общем случае к смешанным мицеллярным растворам можно отнести системы с участием двух и более компонентов, каждое из которых способно к мицеллообразованию в рас-

творе. В более широком понимании смешанные мицеллы – это системы, в которых только один из компонентов способен к мицеллообразованию, тогда как другое дифильное вещество в своем индивидуальном растворе мицелл не образует, но проникает внутрь мицелл первого [5–7].

Взаимодействие низкомолекулярных ПАВ с полимерами и образование смешанных мицеллярных растворов приводит к получению новых комплексных продуктов, свойства которых отличаются от свойств исходных компонентов и зависят от химического строения компонентов и их соотношения в смеси [5, 8, 9]. Для исследователя важно выявить факторы, позволяющие получить комплексы, обладающие синергетическим действием по сравнению с исходными компонентами в отношении требуемого практического использования.

В данной работе приводятся результаты исследования поверхностно-активных свойств полиметакриловой кислоты, сополимера метакриловой кислоты с α -пиненом и смеси сополимера с поверхностно-активными веществами различной природы.

Экспериментальная часть. В работе использовали полиметакриловую кислоту (ПМК) и сополимер метакриловой кислоты с α -пиненом (СМП) с молекулярной массой $2,8 \times 10^4$ и $3,1 \times 10^4$ соответственно и поверхностно-активные вещества цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) и додецилсульфат натрия (ДДС) (Sigma-Aldrich). Значения ККМ для поверхностно-активных веществ (моль/л): ДДС – $9,8 \cdot 10^{-3}$; ЦТАБ – $8,5 \cdot 10^{-4}$ [10, 11]. Среднюю молекулярную массу одного моля мономерных единиц полимера (осново-моль/л или осн-моль/л) рассчитывали в соответствии с методикой [12].

Поверхностное натяжение (σ) измеряли тензиометрическим методом, используя платиновую пластинку Вильгельми, при температуре 25 °С; точность измерения составляла $\pm 0,5$ мДж/м². Значения времен релаксации (τ) адсорбционных слоев рассчитаны из кинетических кривых поверхностного натяжения исследуемых растворов по уравнению [9]:

$$\lg(\sigma_t - \sigma_\infty) = (\sigma_\infty - \sigma_0) - \frac{t}{2,3\tau}, \quad (1)$$

где σ_t – значение поверхностного натяжения раствора к моменту времени t , мН/м; σ_0 – начальное значение поверхностного натяжения ($t = 0$), мН/м; σ_∞ – равновесное значение поверхностного натяжения, мН/м.

В методе солубилизации в качестве низкомолекулярного гидрофобного реагента использовали толуол, который растворяли в водном растворе полимеров с концентрацией $6,2 \cdot 10^{-3}$ осн-моль/л. После смешивания толуола (0–0,2 мл) и раствора полимера (50 мл) смесь оставляли на сутки. Измерения проводились на фотометре КФК-3 не менее 3 раз; погрешность метода не более 0,3 %.

Результаты и их обсуждение. Отличие амфифильных полимерных ПАВ от низкомолекулярных поверхностно-активных соединений проявляется при исследовании кинетики достижения равновесных величин поверхностного натяжения. В растворах низкомолекулярных ПАВ равновесные величины поверхностного натяжения устанавливаются в течение 2–5 мин, тогда как в растворах поверхностно-активных полимеров этот процесс может длиться в течение нескольких часов. Из рис. 1 видно, что время, необходимое для установления равновесия водных растворов СМП, составляет 60–120 мин. Скорость адсорбции макромолекул в разбавленных растворах определя-

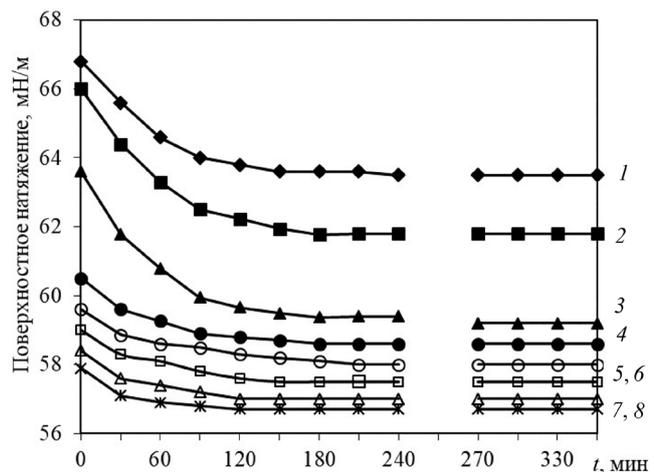


Рис. 1. Поверхностное натяжение растворов СМП в зависимости от концентрации полимера (осн-моль/л): 1 – 0,03; 2 – 0,12; 3 – 0,20; 4 – 0,30; 5 – 0,40; 6 – 0,65; 7 – 0,80; 8 – 0,90

Fig. 1. Surface tension of the CMP solutions depending on the polymer concentration (base-mol/L): 1 – 0,03; 2 – 0,12; 3 – 0,20; 4 – 0,30; 5 – 0,40; 6 – 0,65; 7 – 0,80; 8 – 0,90

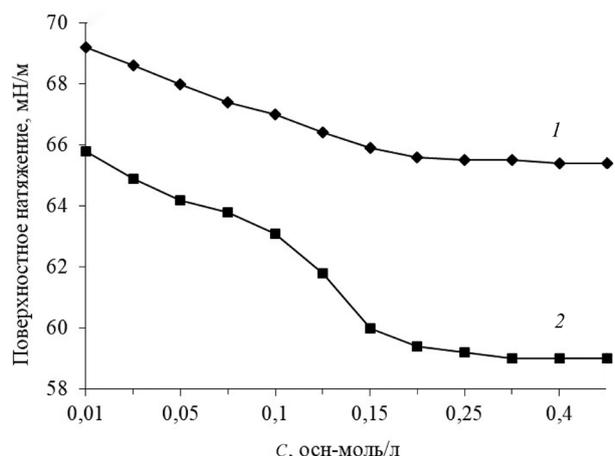


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПМК (1) и СМП (2)

Fig. 2. Surface tension isotherms of PMA (1) and CMP (2) solutions

тем самым избыток свободной энергии межфазной границы и уменьшая поверхностное натяжение растворов. Анализ изотерм поверхностного натяжения водных растворов ПМК и СМП, построенных по значениям σ_{∞} (равновесное значение поверхностного натяжения) и представленных на рис. 2, показывает, что сополимер является более поверхностно-активным соединением по сравнению с ПМК.

На изотермах поверхностного натяжения исследуемых поликислот можно выделить две области концентраций: в первой (менее 0,2 осн-моль/л) особенно заметно различие кривых; во второй области значения σ_{∞} меняются не столь резко. Очевидно, вторая область относится к концентрациям, соответствующим насыщению границы раздела фаз макромолекулами полимеров.

Как видно из данных, приведенных в таблице, увеличение гидрофобности полимера и повышение его концентрации в интервале 0,03–0,2 осн-моль/л приводит к уменьшению значений времени релаксации. В интервале концентраций полимеров 0,3–0,65 осн-моль/л время релаксации адсорбционных слоев макромолекул исследуемых полимеров возрастает, что можно объяснить затруднением конформационных превращений макромолекул в результате усиления внутри- и межмолекулярных взаимодействий и образованием ассоциатов.

Дальнейшее увеличение концентрации полимеров приводит к насыщению адсорбционного слоя поверхностно-активными сегментами макромолекул и некоторому понижению значений времени релаксации адсорбционного слоя.

Время релаксации адсорбционных слоев макромолекул полимеров Relaxation times of adsorption layers of polymer macromolecules

Концентрация полимера, осн-моль/л	Время релаксации τ , мин	
	ПМК	СМП
0,03	170	110
0,12	150	90
0,20	130	70
0,30	300	310
0,40	310	340
0,65	315	350
0,80	270	300
0,90	200	220

ется скоростью их диффузии к границе раздела фаз, а в концентрированных – медленным разворачиванием в адсорбционных слоях [1, 2]. Из кинетических кривых понижения поверхностного натяжения растворов полимеров следует, что степень понижения поверхностного натяжения разбавленных растворов (менее 0,2 осн-моль/л) полимеров в несколько раз выше по сравнению с более концентрированными растворами, что свидетельствует об отличиях в характере адсорбционного процесса в различных концентрационных областях. В области концентраций полимеров до 0,2 осн-моль/л наблюдается более резкое понижение поверхностного натяжения с увеличением концентрации полимера.

Молекулы дифильных полимеров концентрируются на границе раздела фаз, снижая

Влияние гидрофобности полимерных цепей в области концентрированных растворов на скорость изменения поверхностного натяжения выражено значительно слабее, чем в разбавленных растворах, что обусловлено следующими причинами. С ростом гидрофобности, с одной стороны, повышается поверхностная активность сегментов макромолекул, которую можно оценить, согласно Ребиндеру, как предельное значение отрицательной производной поверхностного натяжения по концентрации раствора, когда последняя стремится к нулю [11]. Такая оценка показала, что при переходе от ПМК к сополимеру СМП поверхностная активность увеличивается от $3,85 \times 10^3$ до 10×10^3 Гиббс. С другой стороны, большая гидрофобность макромолекул сополимера приводит к более интенсивному по сравнению с ПМК образованию ассоциатов, что замедляет распределение макромолекул на границе раздела фаз и увеличивает время релаксации адсорбционного слоя [11, 13]. Следствием этого является некоторое увеличение значений времени релаксации адсорбционного слоя концентрированных растворов СМП по сравнению с ПМК при более высокой активности макромолекул сополимера.

На рис. 3 представлены изотермы поверхностного натяжения растворов СМП с добавками ДДС и ЦТАБ с концентрацией ПАВ ниже и выше критической концентрации мицеллообразования. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения раствора полимера с анионным ПАВ отличается от зависимости для СМП более низкими значениями поверхностного натяжения и отсутствием перегибов.

В случае смеси полимера с катионным ПАВ ход кривой зависит от концентрации последнего: до начала мицеллообразования ЦТАБ в растворе (рис. 3, кривая 4) наблюдается уменьшение поверхностного натяжения раствора, а при концентрации полимера более 0,15 осн-моль/л поверхностное натяжение практически не меняется. При концентрации ЦТАБ выше ККМ (рис. 3, кривая 5) на кривой появляются два перегиба при концентрации полимера 0,075 и 0,15 осн-моль/л.

Такой вид концентрационной зависимости поверхностного натяжения растворов СМП в присутствии ПАВ можно объяснить следующим образом. При концентрации ЦТАБ в растворе ниже ККМ при некоторой концентрации сополимера начинается ассоциация макромолекул и молекул ЦТАБ, в связи с чем поверхностная активность раствора полимера остается постоянной. При насыщении макромолекул полимера молекулами ПАВ поверхностная активность снова начинает расти, поверхностное натяжение уменьшается и в растворе формируются ассоциаты макромолекул, в которые могут проникать молекулы ПАВ. При концентрации ЦТАБ выше ККМ возможно взаимодействие мицелл ПАВ и макромолекул СМП; при этом поверхностная активность смеси не зависит от концентрации полимера. Уменьшение поверхностного натяжения раствора связано с образованием смешанных мицелл низко- и высокомолекулярных ПАВ. В этом случае при образовании комплекса не происходит разрушения мицелл и взаимодействие компонентов протекает с участием противоположно заряженных гидрофильных групп и за счет гидрофобного связывания молекул ПАВ с неполярными группами полимера.

В процессах самоорганизации низкомолекулярных ПАВ и амфифильных полимеров одним из основных различий между надмолекулярными структурами является больший размер первых и способность макромолекул к конформационным изменениям благодаря гибкости полимерной цепи. Взаимодействие СМП и ЦТАБ и образование смешанных

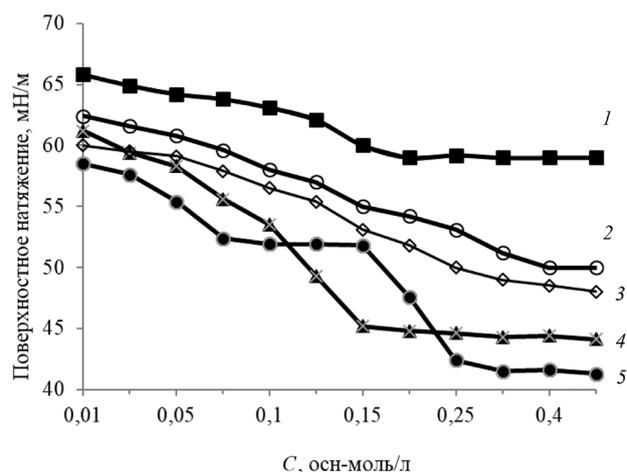


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения растворов СМП с добавками поверхностно-активных веществ: ДДС (2, 3); ЦТАБ (4, 5) с концентрацией ПАВ ниже ККМ (2, 4) и выше ККМ (3, 5)

Fig. 3. Surface tension isotherms of CMP solutions with the addition of surfactants: DDS (2, 3); CTAB (4, 5) with surfactant concentration below CMC (2, 4) and above CMC (3, 5)

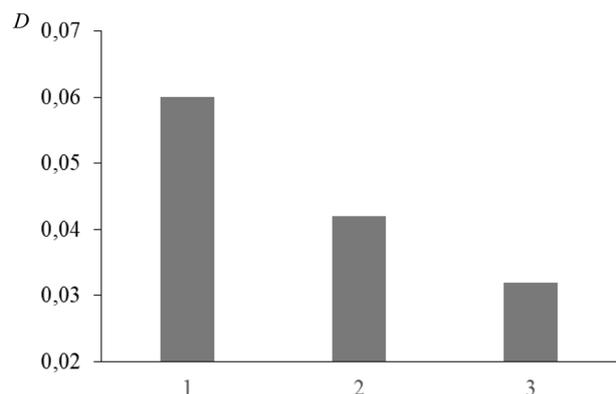


Рис. 4. Оптическая плотность растворов СМР (1), СМР с ЦТАБ (2, 3) с концентрацией ЦТАБ выше ККМ (2) и ниже ККМ (3). Концентрация полимера 0,4 осн-моль/л

Fig. 4. Optical density of solutions of CMP (1), CMP with CTAB (2, 3) with a concentration of CTAB above CMC (2) and below CMC (3). The polymer concentration is 0,4 base-mol/L

мицелл приводит к увеличению солубилизирующей способности полимера в отношении толуола. Из рис. 4 видно, что оптическая плотность раствора СМР в присутствии ЦТАБ ниже по сравнению с раствором полимера с той же концентрацией. Повышение солубилизации может быть обусловлено как образованием гидрофобных областей внутри клубков макромолекул СМР с участием молекул ЦТАБ, так и ассоциацией неполярных групп амфифильного полимера и низкомолекулярного поверхностно-активного вещества. При увеличении концентрации ПАВ и образовании мицелл эффективность солубилизации уменьшается, в связи с чем важно контролировать соотношение компонентов в системе, не допуская избытка поверхностно-активного вещества.

Выводы. Поверхностная активность амфифильных полимеров возрастает с увеличением содержания гидрофобных групп в полимере и в присутствии низкомолекулярных поверхностно-активных веществ. В бинарных системах, содержащих сополимер метакриловой кислоты с α -пиненом и цетилтриметиламмония бромид, обнаружен эффект увеличения поверхностной активности и солубилизирующей способности в отношении толуола. Взаимодействие низкомолекулярного катионного ПАВ с полимером приводит к получению продукта, эффективность солубилизации которого увеличивается в 1,4 раза по сравнению с полимером без ПАВ и в 1,3 раза при концентрации ПАВ в растворе ниже критической концентрации мицеллообразования.

Список использованных источников

1. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М.: Бином. лаб. знаний, 2007. – 528 с.
2. Дебриер, Ж. Межфазные свойства амфифильных систем на основе природных полимеров – производных хитина / Ж. Дебриер, В. Г. Бабак // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52, № 1. – С. 75–83.
3. Гомзак, В. И. Линейные и сверхразветвленные амфифильные блок-сополимеры на основе лактида – синтез, свойства, применение: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / В. И. Гомзак. – М., 2018. – 155 с.
4. Polotsky, A. Conformations of Amphiphilic Polyelectrolyte Stars with Diblock Copolymer Arms / A. Polotsky, T. Birshtein, M. Daoud, O. Borisov // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44. – P. 8999–9012. <https://doi.org/10.1021/ma201652k>
5. Барань, Ш. Взаимодействие высокомолекулярных флокулянтов с ионогенными поверхностно-активными веществами / Ш. Барань // *Коллоид. журн.* – 2002. – Т. 64, № 5. – С. 591–595.
6. Смирнова, Н. А. Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ / Н. А. Смирнова // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74, № 2. – С. 138–154.
7. Guyomard, V. A. Buildup of multilayers based on amphiphilic polyelectrolytes / V. A. Guyomard, G. Muller, V. K. Glinel // *Macromolecules*. – 2005. – Т. 38, N 13. – P. 5737–5742. <https://doi.org/10.1021/ma050867n>
8. Соболева, О. А. Смешанные мицеллы и адсорбционные слои неиногенного поверхностно-активного вещества с катионным (мономерным и димерным) / О. А. Соболева, М. В. Кривобокова // *Вестн. МГУ. Серия 2: Химия*. – 2004. – Т. 45, № 5. – С. 344–349.
9. Wang, C. New Insights on the Interaction Mechanism within Oppositely Charged Polymer/Surfactant Systems / C. Wang, K. Tam // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18. – P. 6484–6490. <https://doi.org/10.1021/la025573z>
10. Иванова, Н. И. Мицеллообразование и поверхностные свойства водных растворов бинарных смесей ТВИН-80 и бромид цетилтриметиламмония / Н. И. Иванова // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. – 2012. – Т. 53, № 1. – С. 44–49.
11. Плетнев, М. Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции / М. Ю. Плетнев. – М.: Клавель, 2002. – 768 с.
12. Воробьева, Е. В. Адсорбция полиакриламида и его ионогенных сополимеров на каолине из солевых растворов / Е. В. Воробьева, В. С. Солдатов // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 2012. – Т. 56, № 1. – С. 93–98.
13. Brattacharya, S. Microcalorimetric and conductivity studies with micelles prepared from multi-headed pyridinium surfactants / S. Brattacharya, J. Haldar // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21, № 13. – P. 5747–5751. <https://doi.org/10.1021/la047072e>

References

1. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. John Wiley & Sons, Ltd, 2002. 545 p. <https://doi.org/10.1002/0470856424>
2. Desbrieres J., Babak V. G. Interfacial properties of amphiphilic systems on the basis of natural polymers—chitin derivatives. *Russian Journal of General Chemistry*, 2008, vol. 78, no. 11, pp. 2230–2238. <https://doi.org/10.1134/s1070363208110443>
3. Gomzyak V. I. *Linear and hyperbranched amphiphilic lactide-based block copolymers – synthesis, properties, application*. Moscow, 2018. 155 (in Russian).
4. Polotsky A., Birshtein T., Daoud M., Borisov O. Conformations of Amphiphilic Polyelectrolyte Stars with Diblock Copolymer Arms. *Macromolecules*. 2011, vol. 44, pp. 8999–9012. <https://doi.org/10.1021/ma201652k>
5. Baran Sh. Interaction of high molecular weight flocculants with ionogenic surfactants. *Colloid Journal*, 2002, vol. 64, no. 5, pp. 591–595 (in Russian).
6. Smirnova N. A. Phase behaviour and self-assembly patterns of surfactant mixtures in solutions. *Uspekhi Khimii = Russian Chemical Reviews*, 2005, vol. 74, no. 2, pp. 138–154 (in Russian).
7. Guyomard V. A., Muller G., Glinel V. K. Buildup of multilayers based on amphiphilic polyelectrolytes. *Macromolecules*, 2005, vol. 38, no. 13, pp. 5737–5742. <https://doi.org/10.1021/ma050867n>
8. Soboleva O. A., Krivobokova M. V. Mixed micelles and adsorption layers of nonionic surfactant with monomeric and dimeric cationic surfactants. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2 Khimiya = Moscow University Chemistry Bulletin*, 2004, vol. 45, no. 5, pp. 344–349 (in Russian).
9. Wang C., Tam K. New Insights on the Interaction Mechanism within Oppositely Charged Polymer/Surfactant Systems. *Langmuir*, 2002, vol. 18, pp. 6484–6490. <https://doi.org/10.1021/la025573z>
10. Ivanova N. I. Micellization and surface properties of aqueous solutions of binary mixtures of tween-80 and bromide cetyltrimethylammonium. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2012, vol. 67, no. 1, pp. 38–43. <https://doi.org/10.3103/s0027131412010038>
11. Pletnev M. Yu. *Surfactants and compositions*. Moscow, Klavel Publ., 2002. 768 p. (in Russian).
12. Vorobieva E. V., Soldatov V. S. Adsorption of polyacrylamide and its ionic copolymers on kaolin from salt solutions. *Vestsi Natsyunal'най akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2012, vol. 56, no. 1, pp. 93–98 (in Russian).
13. Brattacharya S., Haldar J. Microcalorimetric and conductivity studies with micelles prepared from multi-headed pyridinium surfactants. *Langmuir*, 2005, vol. 21, no. 13, pp. 5747–5751. <https://doi.org/10.1021/la047072e>

Информация об авторе

Воробьева Елена Викторовна – д-р хим. наук, доцент, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Information about the author

Elena V. Vorobieva – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by