

¹Е.М. Шайхутдинов, ²К.Б. Мусабеков, ³К.Ж. Абдиев *, ¹А.Ж. Женисова¹Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы³Казахстанско-Британский технический университет, Казахстан, г. Алматы

E-mail: *abdiyev_almaty@rambler.ru

Поверхностная активность сополимеров на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и Винилбутилового эфира

В работе на примере адсорбции сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с винилбутиловым эфиром (Н-АМС-ВБЭ) на границе раздела вода-воздух рассмотрены пути создания новых высокомолекулярных ПАВ с регулируемыми поверхностно-активными свойствами. Установлено, что изменяя мольный состав (гидрофильно-липофильный баланс макромолекулы) сополимера можно создать полимерный ПАВ с определенными поверхностно-активными свойствами.

Ключевые слова: *поверхностная активность, высокомолекулярные поверхностно-активные вещества, поверхностное натяжение, стандартная свободная энергия адсорбции.*

Водорастворимые высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ВМП АВ) благодаря удачному сочетанию физико-химических свойств высокомолекулярных соединений и низкомолекулярных поверхностно-активных веществ находят широкое применение в различных областях промышленности в качестве регуляторов устойчивости дисперсных систем, структурообразователей, деэмульгаторов, сгустителей, пенообразователей, флотореагентов и т.д. Однако ныне известные ВМП АВ не всегда соответствуют требованиям, предъявляемым к ним, из-за низкой эффективности и дороговизны. В связи с этим создание новых эффективных ВМП АВ с управляемыми коллоидно-химическими свойствами на базе доступных промышленных мономеров, полимеров и ПАВ и расширение их ассортимента является важной и актуальной задачей.

Данная проблема может быть решена целенаправленным синтезом новых ВМП АВ с управляемыми поверхностно-активными свойствами на базе промышленных мономеров и разработкой методики регулирования поверхностно-активных свойств ВМП АВ с помощью реакций интерполимерного комплексообразования.

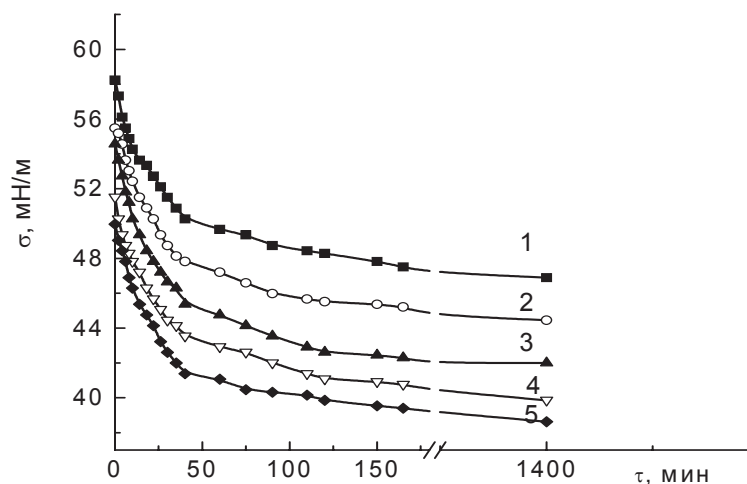
Продукты интерполимерных реакций - полимер-полимерные комплексы (поликомплексы), обладающие совокупностью новых, не присущих индивидуальным компонентам свойств, представляют собой новые полимерные ПАВ. В этой связи установление основных закономерностей изменения поверхностно-активных свойств водорастворимых полимеров в результате интерполимерных реакций комплексообразования открывает широкие перспективы эффективного регулирования поверхностных свойств известных ВМП АВ.

Среди мономеров, выпускаемых в промышленном масштабе, особый интерес представляет 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (Н-АМС), благодаря наличию уникальных свойств, присущих полимерам на его основе. В частности, водорастворимые полимеры на основе Н-АМС обладают хорошей флокулирующей [1,2], адгезивной [3], загущающей [4] и комплексообразующей [5] способностями.

В данной работе изучена адсорбция сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропан-сульфоновой кислоты с винилбутиловым эфиром (Н-АМС-ВБЭ) с различным составом (таблица 1) на границе раздела вода-воздух.

Методики синтеза и очистки гомополимеров Н-АМС и сополимеров Н-АМС-ВБЭ и измерения поверхностного натяжения водных растворов полимеров рассмотрены в [6].

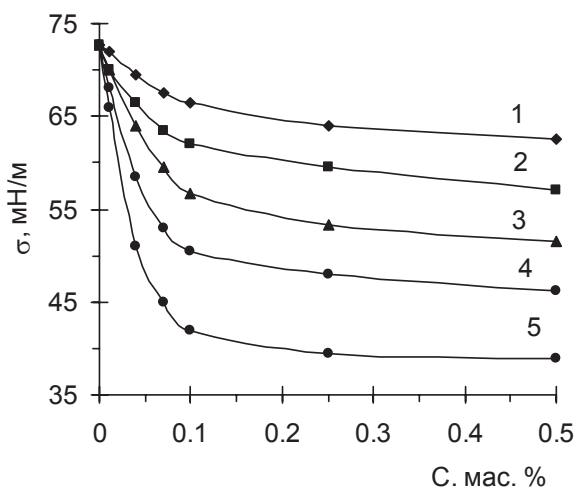
На рисунке 1 представлена кинетика снижения поверхностного натяжения (σ) водных растворов сополимера Н-АМС-ВБЭ. Из рисунка видно, что равновесные значения σ растворов устанавливаются в течение нескольких часов, что характерно для ВМП АВ [7].



1 - 0.01; 2 - 0.04; 3 - 0.07; 4 - 0.1; 5 - 0.5. $T=298\text{ K}$;
Характеристическая вязкость сополимера в растворе 0.1 мас. %
 $\text{NaCl } [\eta]=0.35\text{ дл/г}$

Рисунок 1 – Кинетика снижения поверхностного натяжения водных растворов сополимера Н-АМС-ВБЭ (СПЛ-3) от времени при различных концентрациях раствора (мас. %)

Из равновесных значений (после 24 часов) σ построены изотермы поверхностного натяжения растворов сополимеров (рисунок 2).



СПЛ-1 (3); СПЛ-2 (4) и СПЛ-3 (5).

Рисунок 2 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов поли-Na-АМС (1), поли-Н-АМС (2) и сополимера Н-АМС-ВБЭ (3-5) с различным составом при 298 К

На этих рисунках представлены также изотермы $\sigma=f(c)$ гомополимеров – поли-Н(Na)-АМС.

Как видно из рисунка, кривые зависимости $\sigma = f(c)$ сополимеров лежат ниже кривых изотерм гомополимеров.

Это свидетельствует о большей поверхностной активности сополимеров по сравнению с гомополимерами. Следовательно, можно констатировать, что введение мономера ВБЭ в состав поли-Н-АМС приводит к увеличению поверхностной активности полимера.

Таблица 1 – Влияние состава сополимера Н-АМС-ВБЭ на характеристическую вязкость его водного раствора.

Состав сополимера, мол. %		Характеристическая вязкость [η], дл/г *	Обозначение сополимера
Н-АМС	ВБЭ		
98	2	0.95	СПЛ-1
84	16	0.62	СПЛ-2
70	30	0.35	СПЛ-3
*Характеристическая вязкость определена в водном растворе 0.1 мас. % NaCl при температуре 298 К.			

Из изотерм $\sigma = f(c)$ определены значения поверхностной активности полимеров по Ребиндеру в расчете на моль мономерных звеньев и метиленовых (метильных) групп:

$$g = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right) \quad (1)$$

Число метиленовых (метильных) групп в составе сополимера рассчитано с учетом его мольного состава. Расчетные значения поверхностной активности представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические параметры адсорбционных слоев гомополимеров Н-АМС и сополимеров Н-АМС-ВБЭ при 298 К

Вещество	$g \cdot 10^{-3},$ $\frac{мН \cdot м^{-1}}{осн. - кмоль \cdot м^{-3}}$	Число метиленовы х групп	$g \cdot 10^{-3},$ $\frac{мН \cdot м^{-1}}{осн. - кмоль \cdot м^{-3}}$ на $\sim CH_2 \sim$ группу	$\Delta_{ads} G^0_{298},$ $\frac{кДж}{осн. - моль}$	$\Delta_{ads} G^0_{298},$ $\frac{кДж}{осн. - моль}$ на $\sim CH_2 \sim$ группу
Поли-На-АМС	1.5±0.3	6.0	0.3±0.3	-18.0±0.1	-3.0±0.1
Поли-Н-АМС	2.6±0.3	6.0	0.4±0.3	-19.4±0.1	-3.2±0.1
СПЛ-1	4.8±0.3	6.0	0.8±0.3	-21.0±0.1	-3.5±0.1
СПЛ-2	7.1±0.2	6.0	1.2±0.2	-22.0±0.1	-3.7±0.1
СПЛ-3	10.5±0.3	6.0	1.8±0.3	-22.9±0.1	-3.8±0.1

Из таблицы следует, что поверхностная активность уменьшается в ряду: сополимер Н-АМС-ВБЭ > поли-Н-АМС > поли-На-АМС, что может быть объяснено снижением гидрофобности полимеров в данном ряду. При этом с ростом содержания ВБЭ в составе сополимера Н-АМС-ВБЭ также обнаруживается повышение его g .

Таким образом, на основании полученных данных можно делать следующее заключение: с ростом мольного содержания мономера ВБЭ в составе сополимера Н-АМС-ВБЭ усиливается его поверхностная (адсорбционная) активность.

Для выявления причин и механизма изменения поверхностной активности сополимеров рассчитаны значения стандартной свободной энергии адсорбции ($\Delta_{ads} G^0_{298}$), т.к. она является одной из важных характеристик самопроизвольного накопления вещества на границе раздела фаз и служит мерой стремления поверхностно-активных молекул к адсорбции. Существует несколько методов расчета свободной энергии адсорбции, которые дают практически одинаковые результаты [8-10]. Одним из них является оценка $\Delta_{ads} G^0_{298}$, из значения поверхностной активности ПАВ по Ребиндеру [8,9]. При этом необходимым условием является выбор определенного стандартного состояния объемной и поверхностной фаз, т.к. от этого зависит абсолютное значение свободной энергии адсорбции. Если зафиксировать стандартное состояние в системе раствор ПАВ-поверхность раздела фаз как $a = 1$ кмоль / м³ и $\pi = 1$ мН / м (где a - активность и π - $\Delta\sigma$ - поверхностное давление), то стандартное значение свободной энергии адсорбции можно записать в следующем виде [8-10]:

$$\Delta_{ads} G^0 = - R T \ln K_p = - R T \ln (\pi / a), \quad (2)$$

где K_p - константа равновесия адсорбции; π и a - равновесные значения поверхностного давления и активности, соответственно; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная

температура. В области идеального поведения поверхностного слоя (область Генри) существует линейная зависимость между двумерным давлением и поверхностной активностью ПАВ ($\pi = g \cdot a$) [11], а активность можно считать равной концентрации ПАВ в растворе.

Следовательно, поверхностную активность по Ребиндеру можно представить в виде:

$$g = -(d\sigma / dC)_{C \rightarrow 0} = (d\pi / dC)_{C \rightarrow 0} \cong \pi^* / C^*, \quad (3)$$

а стандартную свободную энергию адсорбции как

$$\Delta_{\text{ads}} G_{298}^0 = -R T \ln g. \quad (4)$$

В настоящей работе с помощью уравнения (4) рассчитаны значения стандартной свободной энергии адсорбции (со)полимеров и гомополимеров Н-АМС при 298 К (таблица 2). Из таблицы следует, что значение стандартной свободной энергии адсорбции сополимеров Н-АМС-ВБЭ намного меньше $\Delta_{\text{ads}} G_{298}^0$ для гомополимеров (поли-Н-АМС и поли-Na-АМС). Следовательно, можно утверждать, что с точки зрения термодинамики адсорбция сополимеров является более выгодным процессом, чем адсорбция гомополимеров.

В таблице 2 представлены также средние числа углеводородных ($\sim\text{CH}_2\sim$ и $\sim\text{CH}_3$) групп в составе повторяющихся мономерных звеньев (со)полимеров с учетом их мольных составов и значения стандартной свободной энергии адсорбции в расчете на один моль метиленовых (метильных) групп. Как видно из таблицы, абсолютное значение $\Delta_{\text{ads}} G_{298}^0$, в расчете на моль метиленовых (метильных) групп гомополимеров Н-АМС, составляет $3.0 \div 3.2$ кДж/моль, а для сополимеров Н-АМС-ВБЭ оно несколько больше и равно $3.5 \div 3.8$ кДж/моль. При этом с ростом мольного содержания ВБЭ в составе сополимера абсолютное значение $\Delta_{\text{ads}} G_{298}^0$ также увеличивается. Известно [8,9], что для неионогенных ПАВ увеличение длины углеводородного радикала на одну $\sim\text{CH}_2\sim$ группу приводит к возрастанию абсолютного значения $\Delta_{\text{ads}} G_{298}^0$ на границе раздела вода-воздух на ~ 2.5 кДж/моль при 298 К. В то же время для ионогенных ПАВ выигрыш стандартной свободной энергии адсорбции при указанной температуре составляет $1.6 \div 1.7$ кДж/моль. Столь заметное по сравнению с низкомолекулярными ПАВ снижение значения стандартной свободной энергии адсорбции для исследованных нами (со)полимеров может быть объяснено возможностью адсорбции одновременно большого количества сегментов макроцепи на межфазной границе, т.е. кооперативным характером адсорбции полимерных макромолекул. В результате этого, благодаря взаимному влиянию сегментов усиливаются адсорбционные активности мономерных звеньев сополимеров.

Литература

- 1 Куренков В.Ф., Шарапова З.Ф., Хайруллин М.Р. Влияние молекулярных характеристик натриевой соли сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с N – винилпирролидоном на флокулирующие свойства //Журн. приклад. хим. - 1999. - Т. 72. - Вып. 8. - С. 1374-1378.
- 2 Куренков В.Ф. Полиакриламидные флокулянты // Соросовский образов. журн. - 1997. - № 7. - С. 57-63.
- 3 Шевцова С.А., Борханова Т.А., Желонкина Т.А., Куренков В.Ф. Антистатические и адгезионные свойства сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном //Материалы конфер. «III Кирпичниковские чтения». – Казань: Изд. КГТУ, 2003. - С. 303-311.
- 4 Куренков В.Ф., Сироткин Р.О., Берячкова Е.А., Хайруллин М.Р. Сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном в водных растворах //Журн. приклад. хим. - 1998. - Т. 71. - Вып. 9. - С. 1533-1537.
- 5 Куренков В.Ф., Шевцова С.А., Антонович О.А., Hartan H.-G., Лобанов Ф.И. Свойства комплексов сополимеров акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с поливиниловым спиртом и формальдегидом // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. - 2004. - Т. 5, № 3. - С. 39-41.
- 6 Абдиев К.Ж. Коллоидно-химические аспекты создания высокомолекулярных поверхностно-активных веществ на основе некоторых виниловых мономеров и интерполимерных реакций. Диссер... доктора хим. наук. – Алматы: КазНУ им. аль-Фараби, 2010. – 261 с.
- 7 Мусабеков К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов (Синтетические полимеры). – Алма-Ата: Наука, 1987. – 112 с.
- 8 Бабак В.Г., Анчиполовский М.А., Вихорева Г.А., Лукина И.Г. Механизм синергетического действия бромида тетрадецилтриметиламмония и карбоксиметилхитина, образующих комплексы ПАВ - полиэлектролит,

на поверхностное натяжение их смешанных водных растворов // Коллоид. журн. - 1996. - Т. 58. - № 2. - С. 155-162.

9 Бабак В.Г., Павлова А.Н., Свитова Т.Ф., Даниленко А.Н., Егоров В.В., Варламова Е.А. Бабак В.Г., Павлова А.Н., Свитова Т.Ф., Даниленко А.Н., Егоров В.В., Варламова Е.А. Поверхностные свойства и мицеллообразование в водных растворах гомологического ряда катионных поверхностно-активных мономеров // Коллоид. журн. - 1996. - Т. 58, № 1. - С. 5-12.

10 Бабак В.Г. Коллоидная химия в технологии микрокапсулирования. - Свердловск: Изд. Уральского ун-та, 1991. - Ч. 1. - 168 с.

11 Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 2006. - С. 96-110.

Е.М. Шайхутдінов, Қ.Б. Мұсабеков, Қ.Ж. Әбдиев, А.Ж. Жеңісова
**2-акриламид-2-метилпропансульфон қышқылы мен винилбутил
эфірі негізіндегі сополимерлердің беттік-активтігі**

Аталмыш жұмыста 2-акриламид-2-метилпропансульфон қышқылының винилбутил эфирімен сополимерлерінің (Н-АМС-ВБЭ) су-ауа фазааралық бөлу бетінде адсорбциясын зерттеу арқылы беттік-активтік қасиетін реттеуге болатын жоғары молекулалық БАЗ-ды синтездеу мүмкіндігі қарастырылған. Зерттеу нәтижесінде Н-АМС-ВБЭ сополимерінің мольдік құрамын (гидрофильдік-липофильдік балансын) өзгерте отырып беттік-активтік қасиеті алдын-ала белгілі полимерлік БАЗ синтездеуге болатындығы дәлелденді.

Кілттік сөздер: беттік активтілік, жоғары молекулалық қосылыстар, беттік-активтік заттар, беттік керілу, адсорбцияның стандарттық бос энергиясы.

Е.М. Shaikhutdinov, K.B. Musabekov, K.Zh. Abdiyev, A.Zh. Zhenisova
**Surface-activity of the copolymers on the base of 2-acrylamido-
2-methylpropanesulfonic acid and vinyl buthyl ether**

On the example of adsorption of copolymer of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid with vinyl butyl ether (H-AMS-VBE) at the water-air it was considered the creation of high molecular surfactants with adjustable surface-active properties. It was found that the polymeric surfactants with the certain surface-active properties can be created by changing the molar composition of copolymer (by regulating of the hydrophilic-lipophylic balance of the macromolecule).

Keywords: surface activity, high molecular compounds, surfactants, surface tension, standard free energy of adsorption.

УДК 541.64:678.744

¹С.Б. Айдарова*, ¹А.А. Шарипова, ²К.Б. Мусабеков, ²М.О.Исахов, ³Р. Миллер

¹Международный институт послевузовского образования “Excellence PolyTech”, Казахстан, г. Алматы

¹Казахский национальный технический университет имени К.И.Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

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

³Институт им. Макса Планк, Германия, Потсдам/Гольм

*E-mail: zvezda.s.a@gmail.com

**Эллипсометрическое исследование смешанных адсорбционных слоев
полиаллиламиногидрохлорида с додецилсульфатом натрия на границе раздела
фаз вода/воздух**

В данной работе исследовано методом тензиометрии поверхностное натяжение смеси ПААХ-ДДСNa, методом эллипсометрии определены адсорбция и толщина смешанного адсорбционного слоя ПААХ-ДДСNa на границе раздела фаз вода/воздух. Изотерма поверхностного натяжения коррелирует с кривой эллипсометрического параметра смешанных адсорбционных слоев ПААХ-ДДСNa. Показано, что с увеличением концентрации ПАВ адсорбция и толщина смешанного адсорбционного слоя ПААХ-ДДСNa увеличивается до 3 нм.

Ключевые слова: полиэлектролит, ПАВ, эллипсометрия, поверхностное натяжение, изотерма адсорбции.