

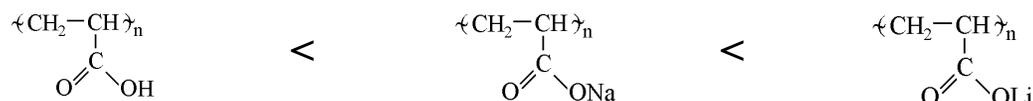
Поверхностная активность карбоксилсодержащих полимеров на основе винильных мономеров в водных растворах

Огнев И.С., Сивцов Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
ingvard_o@mail.ru*

Перспективным, но всё ещё мало изученным направлением химии высокомолекулярных соединений является создание новых полимерных поверхностно-активных веществ. Проблема влияния полимеров на поверхностное натяжение их водных растворов равно важна с теоретической и практической точек зрения.

Изучение поверхностной активности карбоксилсодержащих полимеров показало, что она определяется следующими факторами: 1) молекулярной массой полимера; 2) химическим строением макромолекул, а точнее, соотношением гидрофобной и гидрофильной частей и их взаимным расположением в пространстве; 3) степенью ионизации и характером распределения заряда по полимерной цепи; 4) микроструктурой в случае сополимеров, под которой понимается распределение звеньев мономеров по длине цепи; 5) конформацией макромолекул в растворе, зависящей от "качества" растворителя. Установлено, что поверхностная активность полиакриловой кислоты (ПАК) зависит не только от степени ионизации карбоксильных групп, но и от природы противоиона, и увеличивается в ряду:



Это объясняется тем, что при ионизации распределенный по цепи отрицательный заряд разворачивает полимерные цепи, и делает адсорбцию макромолекул на границе фаз более эффективной. Несколько большая поверхностная активность по сравнению с натриевой солью наблюдается для ПАК(Li): атом лития, имея малый радиус, окружен большой сольватной оболочкой, которая экранирует положительный заряд катиона и ослабляет ионную пару Li⁺-COO⁻. Соответственно отрицательный заряд на цепях менее нейтрализован, и цепи находятся в более развернутой конформации.

Более эффективными в качестве поверхностно-активных веществ являются сополимеры акриловой кислоты с бутилакрилатом (БА), которые явились модельными соединениями для изучения зависимости поверхностной активности от соотношения гидрофильной и гидрофобной частей макромолекул. С увеличением содержания БА эффект понижения поверхностного натяжения становится ярче. Однако эта зависимость является экстремальной, поскольку с возрастанием количества БА ухудшается растворимость сополимеров АК-БА в воде, то есть макромолекулы сворачиваются в плотные клубки вплоть до образования устойчивого коллоида или даже осадка, когда проявление поверхностной активности минимально. Кроме того, этот эффект зависит от молекулярной массы полимеров. Изучено поведение в водных растворах сополимеров АК-БА, полученных в изопропанол и диметилсульфоксиде. Изопропанол является эффективным передатчиком цепи, что приводит к получению относительно низкомолекулярных сополимеров. Показано, что характер изменения поверхностной активности с составом сополимеров различный для полимеров, полученных в разных растворителях. Интересное явление обнаружено при ионизации этих сополимеров. При нейтрализации щёлочью, поверхностная активность сополимеров АК-БА резко уменьшается из-за конформационной перестройки макромолекул в растворе, вызванной изменением pH.