

УДК 541.64:547.29

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЕТОК С ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ: ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ОБЪЕМОВ ГЕЛЯ И РАСТВОРА

Ле Минь Тхань, Е. Е. Махаева, С. Г. Стародубцев

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

Исследовано влияние соотношения объемов геля и водного раствора ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ): додецилсульфата натрия и цетилапиридиний хлорида на коллапс катионных сеток на основе полидиаллилдиметиламмонийбромидов и анионных сеток на основе сополимера метакрилата натрия с акриламидом. Показано, что увеличение объема раствора приводит к обострению коллапса, при этом область сколлапсированного состояния смещается в сторону меньших концентраций ПАВ. Результаты эксперимента находятся в согласии с опубликованными теоретическими предсказаниями.

В настоящее время большое внимание уделяется принципам создания и исследованию физико-химических свойств комплексов, образованных сетчатыми полиэлектролитами с линейными макромолекулами, а также поверхностно-активными веществами (ПАВ). Показано, что редко сшитые полиэлектролитные сетки эффективно взаимодействуют с ПАВ. При этом происходит интенсивная сорбция молекул ПАВ гелем и значительное уменьшение его объема (коллапс) [1—6]. Ионы ПАВ в сетке находятся в агрегированном состоянии и обладают способностью абсорбировать гидрофобные вещества. Вследствие этого комплексы гель-ПАВ представляют практический интерес как эффективные адсорбенты различных органических соединений, в частности, они могут быть использованы для очистки воды от примесей [1, 4].

Теория коллапса полиэлектролитных сеток при их взаимодействии с противоположно заряженными ПАВ рассмотрена в работе [7]. Показано, что существенный вклад в стабилизацию комплексов заряженных сеток с ПАВ вносят энтропийные эффекты. Высвобождение противоионов сетки при замене их на ионы ПАВ приводит к значительному росту трансляционной энтропии, причем этот эффект усиливается при возрастании объема раствора.

Взаимодействие полиэлектролитных сеток с противоположно заряженными ПАВ происходит в водной среде, поэтому весьма актуальным представляется рассмотреть в данных системах влияние соотношения объемов геля и водной среды на конформационное состояние геля. Цель настоящей работы — исследование влияния соотношения объемов геля и воды, а также знака и плотности заряда полимера на взаимодействие слабосшитых полиэлектролитных сеток с противоположно заряженными ПАВ.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были выбраны катионный гель слабосшитого полидиаллилдиметиламмонийбромидов (ДАДМАБ) и анионный гель на основе сополимера метакрилата натрия (30%) и акриламида (70%).

Гели N, N' — диаллилдиметиламмонийбромидов получали радикальной полимеризацией мономера в 60%-м водном растворе в присутствии сшивателя — N, N' -метилён-бисакриламида (1 звено

сшивающего агента на 200 звеньев ДАДМАБ). В качестве инициатора использовали редокс-систему: персульфат аммония и N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамин в эквимольном соотношении ($4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Полимеризацию осуществляли в цилиндрических трубках диаметром 4 мм при комнатной температуре в течение 24 ч. После завершения полимеризации гель промывали в дистиллированной воде в течение одного месяца. Влагосодержание набухшего до равновесия геля составляло 99,0%.

Гели сополимера метакрилата натрия и акриламида (МАК—АА) получали радикальной сополимеризацией метакриловой кислоты (30%) и акриламида (70%) в 20%-м водном растворе в присутствии эквимольного количества МАК и NaOH по методике, описанной выше. Содержание сшивки было также 1:200. Влагосодержание набухшего до равновесия геля — 98,8%.

В качестве противоположно заряженных ПАВ были выбраны додецилсульфат натрия (ДДСН) и цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) производства фирмы «Chemopol».

Полученные цилиндрические образцы разрезали на диски одинаковой толщины, помещали в закрытые сосуды, содержащие рассчитанные количества ПАВ и воды; и выдерживали в термостате при 25°C до тех пор пока масса геля не становилась постоянной. Объем воды варьировали: на 1 моль заряженных звеньев МАК брали 80, 400, 2000 л воды; на 1 моль звеньев ДАДМАБ брали 40, 400, 1000 л воды. Таким образом, исходное отношение объема воды к объему геля V/V_0 составляло 3,5; 17,5 и 87,5 для геля МАК—АА; 2,3; 23 и 58 для ДАДМАБ. Изменение массы образцов характеризовали величиной m/m_0 , где m — равновесная масса геля, m_0 — масса геля при равновесии с водой.

Для количественной характеристики связывания ЦПХ гелем использовали величину эффективной константы его распределения в системе гель—вода: $K = C_g/C_s$, где C_g и C_s — концентрация ЦПХ в геле и в растворе соответственно. Величину K рассчитывали по формуле

$$K = (M\varepsilon - DV)/mD, \quad (1)$$

где M — общее количество молей ЦПХ в растворе, ε — коэффициент молярной экстинкции (ЦПХ имеет характерную полосу поглощения в УФ-области $\lambda_{\max} = 259$ нм, при этом $\varepsilon = 4100$), D — оптическая плотность раствора при $\lambda = 259$ нм.

Результаты и их обсуждение

В ранее проведенных исследованиях было показано, что при взаимодействии полиэлектролитных сеток с противоположно заряженными ПАВ наблюдается коллапс гелей, причем относительное изменение массы геля зависит от соотношения между ионами ПАВ и сетки [1—3]. Ионы ПАВ концентрируются в полиэлектролитных сетках вследствие ионного обмена, при этом в раствор выделяются ионы соли. Следует ожидать, что результаты реакции должны зависеть от отношения объемов воды и геля. Чем это отношение больше, тем большее количество противоионов сетки должно быть заменено ионами ПАВ и тем раньше должен наблюдаться коллапс полиэлектролитной сетки.

На рис. 1, 2 представлены зависимости относительной массы геля ДАДМАБ от исходной концентрации (C_0) ДДСН (см. рис. 1) и геля МАК—АА от исходной концентрации ЦПХ (см. рис. 2) в растворе при различных значениях отношения объемов воды к объему гелей V/V_0 . Из приведенных данных следует, что для обоих гелей добавление ПАВ при определенных концентрациях индуцирует коллапс набухших сеток.

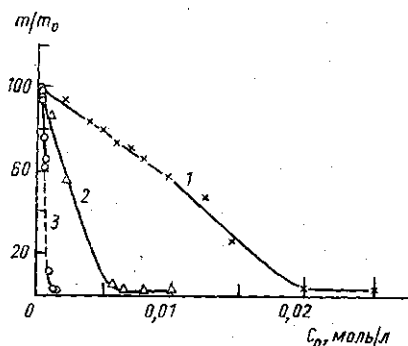


Рис. 1. Зависимость равновесной относительной массы образцов геля ДАДМАБ m/m_0 от исходной концентрации ДДСН: $V/V_0=2,3$ (1); 23 (2) и 58 (3)

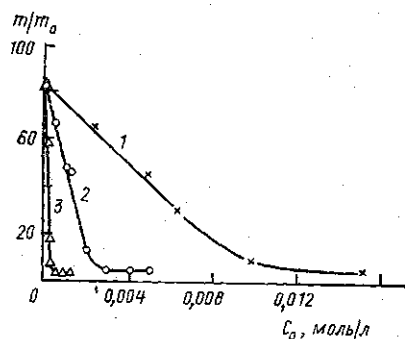


Рис. 2. Зависимость равновесной относительной массы образцов геля МАК-АА m/m_0 от исходной концентрации ЦПХ: $V/V_0=3,5$ (1); 17,5 (2) и 87,5 (3)

При этом для геля МАК-АА варьирование отношения V/V_0 не приводит к изменению вида зависимости m/m_0 от C_0 , но при увеличении V/V_0 наблюдается значительное смещение соответствующих кривых в сторону меньших концентраций ПАВ. В то же время для геля ДАДМАБ увеличение объема раствора приводит к существенному обострению коллапса и при $V/V_0=58$ вместо непрерывной зависимости массы геля от концентрации ПАВ наблюдается скачкообразный переход в сколлапсированное состояние: увеличение концентрации ДДСН от 0,00085 до 0,0010, т. е. всего на 15%, приводит к уменьшению объема сетки почти в 10 раз. Следует отметить, что скачкообразный коллапс полиэлектролитных сеток, индуцированный взаимодействием с противоположно заряженными ПАВ, ранее был предсказан теоретически [7], однако до настоящего времени экспериментально он не наблюдался.

Для всех исследованных систем на кривых зависимости m/m_0 от C_0 можно выделить три участка: при малых концентрациях ПАВ наблюдается плавное уменьшение объема, далее объем изменяется более резко (в случае ДАДМАБ при большом отношении V/V_0 наблюдается скачок), а после перехода геля в сколлапсированное состояние объем геля практически перестает зависеть от добавления новых порций ПАВ.

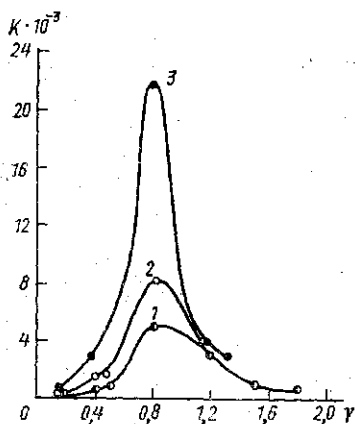
Из теоретического анализа набухания заряженной сетки в присутствии противоположно заряженного ПАВ [7] следует, что конформационное состояние полимерной сетки в зависимости от концентрации ПАВ должно соответствовать одному из трех режимов. В первом режиме, когда концентрация ПАВ мала, мицеллы внутри сетки не образуются, равновесные размеры сетки и концентрация в ней ионов различного сорта определяются обычными условиями равновесия. Во втором — при некоторой критической концентрации C^* внутри сетки начинают образовываться мицеллы. Далее, при критической концентрации C^{**} , число молекул ПАВ, организующихся в мицеллы внутри сетки, сравнивается с числом зарядов сетки и дальнейшее сжатие геля прекращается — третий режим.

Сопоставление результатов эксперимента с теорией показывает, что последняя хорошо описывает поведение системы ДАДМАБ—ДДСН. Действительно, на приведенных экспериментальных зависимостях можно выделить две критические концентрации — C^* , когда гели

начинают коллапсировать и их объем резко уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ, и C^{**} — после перехода геля в коллапсированное состояние. При $C > C^{**}$ объем геля перестает меняться с концентрацией ПАВ. Из приведенных данных следует, что значение концентрации C^* при переходе от режима 1 к режиму 2 зависит от отношения объемов наружного водного раствора к объему геля V/V_0 : чем это отношение больше, тем меньше C^* . Последний результат также находится в соответствии с теоретическими предсказаниями. Наконец, экспериментальное подтверждение находит также ранее предсказанный скачкообразный коллапс при больших значениях V/V_0 . В то же время для системы МАК-ЦПХ первый участок кривой выражен слабо, гели сжимаются уже при минимальных исследованных концентрациях ЦПХ. По-видимому, в этом случае не достигалась область концентраций C_0 , при которой мицеллы в сетке не образуются. Последний факт может быть объяснен большей гидрофобностью цетильного остатка в ЦПХ по сравнению с додецильным в ДДСН.

Рассмотрим далее, как влияет соотношение объемов геля и воды на эффективность поглощения ПАВ гелем. Для этого удобно анализировать зависимости K от степени заполнения γ , где величина γ — отношение числа катионов ЦПХ в сетке к общему числу заряженных звеньев сетки.

На рис. 3 приведены зависимости K от γ для анионной сетки на



основе полиметакрилата натрия, взаимодействующей с катионами ЦПХ. Для всех рассматриваемых систем полученные зависимости проходят через максимум, отвечающий наиболее эффективной сорбции молекул ПАВ из раствора, причем положение максимума ($\gamma \sim 0,8$) заметно не зависит от объема системы. Абсолютные значения K существенно возрастают при увеличении отношения V/V_0 . Ранее аналогичные зависимости наблюдались в работах [1, 2].

Рис. 3. Зависимость константы распределения ЦПХ K в системе гель — вода от отношения числа катионов ЦПХ в сетке к общему числу заряженных звеньев сетки (γ): $V/V_0 = 3,5$ (1); 17,5 (2) и 87,5 (3)

Полученные данные находят естественное объяснение в рамках теории [7]. В силу причин, рассмотренных выше, при изменении зарядов сетки вплоть до точки нейтрализации их ионами ПАВ замещение противоионов сетки агрегированными ионами ПАВ сопровождается увеличением энтропии системы. В этой области объем геля резко уменьшается и величина K многократно возрастает. В дальнейшем, при $\gamma > 1$, объем геля перестает меняться. В этой области включение катионов ЦПХ в агрегаты ПАВ в геле сопровождается переносом эквивалентного количества хлорид анионов из раствора в гель и снижением их трансляционной энтропии. Вследствие этого при $\gamma > 1$ наблюдается резкое уменьшение значений K . Возрастание параметра K при увеличении отношения V/V_0 объясняется тем, что при заданном значении γ объем геля и концентрация ионов ПАВ в сетке C_g приблизительно одинаковы, в то время как объем раствора многократно увеличивается и соответствующая концентрация C_s резко уменьшается.

В заключение следует отметить, что при взаимодействии полиэлектролитных сеток с противоположно заряженными ПАВ соотношения объемов геля и воды определяет как положение, так и характер коллапса. Наблюдаемые экспериментальные закономерности находятся в хорошем согласии с предсказаниями теории.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4187) и Международного научного фонда по гранту М6Т000.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стародубцев С. Г., Рябина В. Р., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соединения. А. 1990. 32, № 5. С. 969.
2. Khokhlov A. R., Kramarenko E. Yu., Makhaeva E. E., Starodubtsev S. G. // Macromolecules. 1992. 25. P. 4779.
3. Khokhlov A. R., Starodubtsev S. G., Vasilevskaya V. V. // Adv. in Polymer Sci. 1993. 109. P. 123—171.
4. Ле Минь Тхань, Махаева Е. Е., Стародубцев С. Г. // Высокомолек. соединения. А. 1993. 35, № 4. С. 408.
5. Хандурина Ю. В., Дембо А. Т., Рогачева В. Б. и др. // Там же. 1994. 36, № 2. С. 235.
6. Хандурина Ю. В., Рогачева В. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Там же. С. 229.
7. Василевская В. В., Крамаренко Е. Ю., Хохлов А. Р. // Там же. 1991. 33, № 5. С. 1062.

Поступила в редакцию
11.01.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 5

УДК 537.632; 538.975

МАГНИТООПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

Е. Е. Шалыгина, В. Л. Козловский, Ду Сяньбо

(кафедра магнетизма)

Приведены результаты исследования магнитных и магнитооптических свойств ультратонких пленок железа и кобальта, а также влияния на указанные характеристики толщины и состава немагнитного слоя (Си и Та) между пленкой и подложкой. Установлена сильная зависимость магнитных и магнитооптических свойств пленок железа и кобальта от их толщины. Впервые дано объяснение зависимости экваториального эффекта Керра в ферромагнитных пленках от их толщины на основе расчетов глубины формирования магнитооптического сигнала.

Фазовые переходы в двухразмерных (2Д) ферромагнетиках являются объектом исследования физиков-теоретиков в течение последних 50 лет. Работа Онсагера [1] оказалась поворотной вехой в теоретической физике. В отличие от позже выполненных расчетов [2] в [1, 3, 4] было доказано, что в 2Д-изотропных гейзенберговских системах возможно существование дальнего и ближнего порядка при конечных температурах. Экспериментальное исследование 2Д-ферромагнетиков и соответственно проверка теоретических предсказаний о физических эффектах, появляющихся при существенном уменьшении толщины магнетика t [5—7] (например, поведение намагниченности с изменением t), стали возможными лишь в последние годы, когда были разработаны методы получения ультратонких (вплоть до одного монослоя) пленок 3d-переходных металлов. Появление тонкопленочных устройств (в ча-