

УДК 544.143:537.17.084

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ НА СВОЙСТВА 2D ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МИКРОСФЕР

*С.А. Макарова, аспирант, *И.С. Левачева аспирант,

*И.А. Грицкова профессор, **М.А. Сакварелидзе, профессор,

**А.Е. Харлов, ассистент, **С.М. Левачев, доцент

*кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева МИТХТ
им. М.В. Ломоносова

** Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
e-mail: htvms@mitht.ru

В работе исследовано влияние изменения концентрации сульфата аммония в водной фазе на параметры изотерм двумерного давления 2D пленок. Обнаружено, что введение в систему электролита приводит к росту значений параметров изотерм двумерного давления 2D пленок, что связано с гидрофобизацией поверхности микросфер при поджатии двойного электрического слоя.

The influence of ammonium sulfate concentration in aqueous sybphase on the parameters of 2D films was investigated. It was observe that, adding of electrolyte is causing the growth of parameters of isotherm due to gidrophobisacia of microsphere because of changes in double electrical layer.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, 2D пленки, изотермы Ленгмюра, полистирольные микросферы.

Key words: surface tension, 2D films, Langmur isotherm, polystyrol microsphere.

В отличие от традиционных (низко-, высокомолекулярных) ПАВ меньшее внимание уделяется твердым частицам (нано- или микроразмеров) в качестве объектов, снижающих свободную межфазную энергию, повышающих устойчивость дисперсных систем. Однако еще в пятидесятых годах прошлого века П.А. Ребиндер уделял особое внимание твердым стабилизаторам (эмульгаторам) в аспекте рассмотрения теории структурно-механического барьера как фактора устойчивости коллоидных систем [1, 2].

В случае сферических частиц, которые адсорбируются на поверхности раздела вода/воздух или вода/масло, для характеристики их поверхностных свойств удобным параметром является угол смачивания (избирательного смачивания) Q [3–12]. Для гидрофильных частиц, а именно, оксидов металлов, Q , измеренный в водной фазе, обычно $< 90^\circ$, и большая часть поверхности частицы находится в водной фазе, нежели чем в неполярной. Для гидрофобных частиц, например, для полистирольных микросфер, Q в основном больше, чем 90° , и частицы находятся больше в воздухе или органической фазе, чем в водной. По аналогии с молекулами ПАВ монослои, сформированные из твердых частиц, будут изгибаться так, что большая площадь поверхности частицы остается на внешней стороне, увеличиваясь в сторону образования прямой эмульсии и обратной эмульсии, когда $Q > 90^\circ$. Существует много методов синтеза маленьких монодисперсных частиц с различной формой, диаметром и поверхностным покрытием [13, 14].

В работе использованы четыре образца полистирольных микросфер, синтезированных методом затравочной полимеризации стирола, отличающихся строением поверхностного слоя. Образец 1 представляет собой полистирольные микросферы, содержащие на поверхности сульфогруппы – фрагменты молекул инициатора, персульфата натрия, входящих в состав полимерной цепи. В образце 2 на поверхности полистирольных микросфер, кроме сульфогрупп, представляющих собой фрагменты молекул инициатора в полимерной цепи, содержатся сульфогруппы ионогенного сомономера, стиролсульфоната натрия. Образец 3 был получен сополимеризацией стирола с метакриловой кислотой, иницированной персульфатом калия, и на поверхности полимерных микросфер содержались и сульфо-, и карбоксильные группы – фрагменты молекул инициатора и сомономера в сополимерной цепи. Содержание карбоксильных групп на поверхности частиц согласно [14] составляло $8 \cdot 10^3$ гр./см². Образец 4 представляет собой полимерные микросферы типа ядро-оболочка. Ядро – полистирол, оболочка – α -(карбокси-этил)- ω -(триметилсилокси)-полидиметилсилоксан (ПДМС), кремний-органическое ПАВ, использованное в качестве стабилизатора частиц.

Для формирования и исследования монослоев в работе использовали ванну Ленгмюра кругового типа [15]. Прибор позволяет регистрировать поверхностное натяжение в процессе изменения площади пленки вещества, нанесенного на поверхность раздела фаз жидкость/воздух.

В ходе экспериментов изменение площа-

ди поверхностного слоя составляет 0.028552 м^2 . Площадь поверхности ванны (исходная площадь монослоя) составляет 0.0298 м^2 . Минимальная площадь монослоя 0.001248 м^2 . Скорость сжатия монослоя во всех опытах составляла $3.17 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, опыты проводили при температуре 20°С . Чувствительность прибора при данной температуре составляла 0.1 мН/м .

В работе [15] был предложен метод формирования 2D пленок полистирольных микросфер на поверхности раздела фаз вода/воздух. Основным принципом, положенным в основу этого метода, является общеизвестный прием «замены растворителя». Наносимый раствор полимерной суспензии содержит до 50 об.% этилового спирта. Благодаря присутствию спирта частицы полимерной дисперсии латерально распространяются на всю доступную площадь ванны Ленгмюра с образованием тонкого поверхностного слоя. При этом этанол, растворяясь, не оказывает заметного

(экспериментально определяемого) влияния на поверхностное натяжение раствора в пределах чувствительности измерительной системы.

Известно, что при гидрофобизации поверхности частиц твердого стабилизатора, диспергированного в водной фазе, устойчивость прямых эмульсий, полученных в их присутствии, возрастает [5]. В настоящей работе исследовано влияние концентрации сульфата аммония в водной фазе на параметры изотерм двумерного давления 2D пленок полистирольных микросфер, отличающихся строением поверхностного слоя, для выяснения закономерностей влияния на поверхностно-активные свойства полимерных частиц.

На рис. 1 представлены изотермы двумерного давления 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер образца 1 на границе водный раствор/воздух при различных концентрациях сульфата аммония в субфазе.

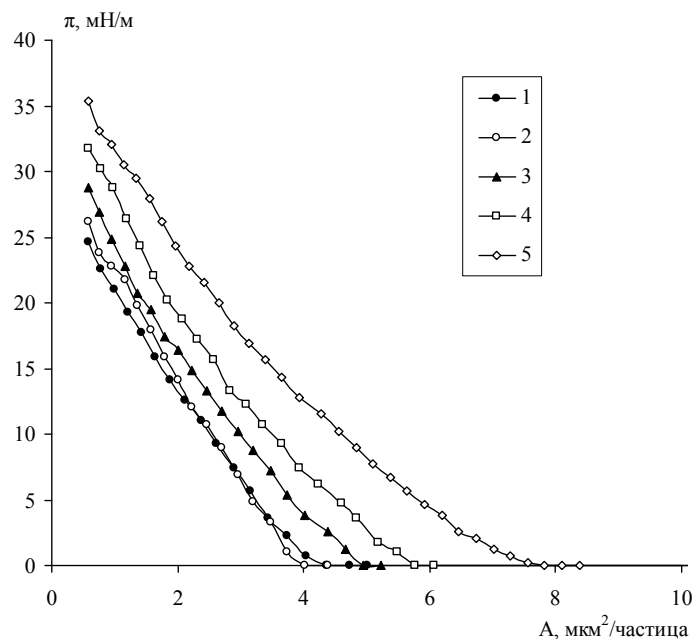


Рис. 1. Изотермы сжатия 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер образца 1 (содержащие на поверхности сульфогруппы – фрагменты молекул инициатора, персульфата натрия) при различной концентрации (моль/л) сульфата аммония в субфазе: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4. $T = 293\text{К}$.

При увеличении концентрации электролита наблюдается рост значения площади на частицу, который сопровождается изменением двумерного давления. В случае образца 1 происходит монотонное возрастание данного параметра при увеличении концентрации сульфата аммония.

Следует отметить, что изменение концентрации электролита способствует росту двумерного давления коллапса (примерно на 40%). Наименьшее значение двумерного

давления коллапса (24.6 мН/м) обнаружено в отсутствие сульфата аммония, а максимальное (35.4 мН/м) – при концентрации сульфата аммония, равной 0.4 М .

Значения площади начала подъема изотермы A_0 , двумерного давления коллапса $\pi_{\text{кол}}$ и эффективной двумерной поверхностной активности γ характеризуют поверхностно-активные свойства объектов, нанесенных на границу раздела фаз. Изменение содержания сульфата аммония в субфазе также приводит

к росту значений эффективной поверхностной активности γ_1 . Значение γ рассчитывалось как: $\gamma = d\pi/\ln A$

Увеличение γ_1 показывает рост поверхностной активности. Аналогично, зависимости A_0 и $\pi_{\text{кол}}$ от концентрации сульфата аммония свидетельствуют о повышении способности полимерных микросфер компенсировать нескомпенсированные межмолекулярные взаимодействия на границе вода/воздух. Согласно литературным данным [9], обнаруженные закономерности определяются изменением краевого угла смачивания полимерной частицы водной фазой. Чем гидрофобнее материал, тем выше значения A_0 , $\pi_{\text{кол}}$ и γ .

Введение электролита не может привести к изменению числа полярных групп на поверхности полимерной микросферы. Увеличение концентрации электролита может влиять на строение двойного электрического

слоя и гидратацию ионогенных групп на поверхности полимерных частиц. В сумме влияние этих факторов приводит к гидрофобизации полимерных микросфер, что отражается на значениях параметров изотерм двумерного давления.

Для образца 2 (рис. 2) при увеличении концентрации электролита наблюдается экстремальный рост значения площади на частицу в начальной точке изотермы. В результате изменения концентрации сульфата аммония наблюдается рост двумерного давления коллапса, примерно на 15%. Наименьшее значение $\pi_{\text{кол}}$, равное 21.3 мН/м, обнаружено при максимальной концентрации электролита (0.4 М). В отсутствие сульфата аммония и при его минимальной концентрации, равной 0.1 М, обнаружено максимальное значение двумерного давления коллапса. Таким образом, можно говорить об экстремальной зависимости A_0 и $\pi_{\text{кол}}$ от концентрации электролита.

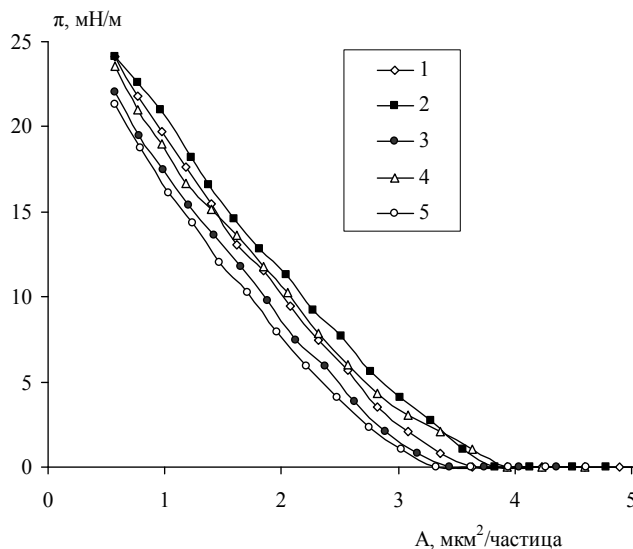


Рис. 2. Изотермы сжатия 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер образца 2 (содержание на поверхности кроме сульфогрупп — фрагментов молекул инициатора, персульфата натрия, сульфогруппы ионогенного сомономер, стиролсульфоната натрия) при различной концентрации (моль/л) сульфата аммония в субфазе: 1 — 0; 2 — 0.1; 3 — 0.2; 4 — 0.3; 5 — 0.4. $T = 293\text{ K}$.

Увеличение содержания сульфата аммония приводит к уменьшению значений эффективной двумерной поверхностной активности. Минимальное значение γ наблюдается при концентрации электролита, равной 0.2 М.

Такое поведение параметров изотерм двумерного давления 2D пленок связано, вероятно, с процессом агрегации частиц в пленке. Увеличение концентрации электролита приводит к гидрофобизации поверхности полистирольных микросфер в результате поджатия двойного электрического слоя. При этом возрастает вероятность коагуляции частиц в пленке, что приводит к

снижению эффективного количества поверхностно-активных компонентов на границе раздела фаз.

Различия в поведении рассматриваемых систем связаны с количеством сульфатных групп на поверхности микросфер образцов 1 и 2. Для получения прогнозируемого изменения гидрофильно-гидрофобных свойств необходимо наличие большого числа сульфатных групп на поверхности, как в образце 1.

На рис. 3 представлены изотермы двумерного давления 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер образца 3. При увеличении концентрации сульфата аммония наблюдается монотонный

рост значений площади на частицу. Для данного образца изотермы двумерного давления 2D пленок имеют один или более перегибов. Такое поведение системы может быть связано со структурными переходами в поверхностном слое. Данный вид кривых наблюдается только для образца 3. Такое поведение системы связано с дополнительным количеством карбоксильных групп на поверхности микросфер. Двумерное давление коллапса изменяется приблизительно на 20%. Максимальное значение $\pi_{\text{кол}}$ (40.0 мН/м)

соответствует концентрации сульфата аммония, равной 0.4 М. Минимальное значение $\pi_{\text{кол}}$, равное 34.1 мН/м, обнаружено при отсутствии электролита.

На начальном участке изотермы изменение содержания сульфата аммония в субфазе приводит к росту эффективной двумерной поверхностной активности, на конечном участке изотермы γ мало зависит от концентрации. Высокие значения A_0 , $\pi_{\text{кол}}$ и γ свидетельствуют о гидрофобизации системы.

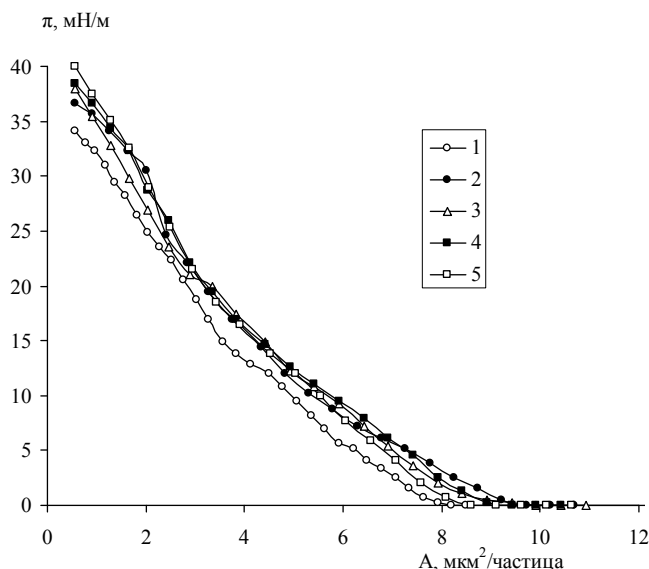


Рис. 3. Изотермы сжатия 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер образца 3 (содержание на поверхности сульфо- и карбоксильные группы – фрагменты молекул инициатора и сомономеров в сополимерной цепи) при различной концентрации (моль/л) сульфата аммония в субфазе: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4. $T = 293\text{K}$.

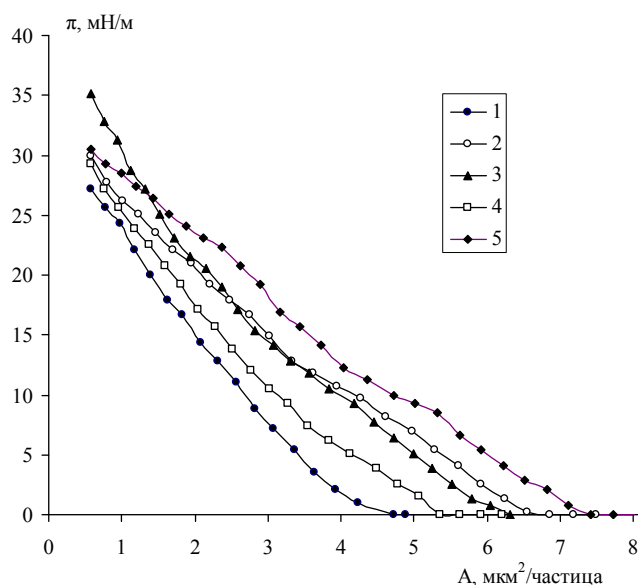


Рис. 4. Изотермы сжатия 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер образца 4 (поверхность полимерных частиц покрыта слоем ПДМС) при различной концентрации (моль/л) сульфата аммония в субфазе: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4. $T = 293\text{K}$.

На изотермах двумерного давления 2D пленок, сформированных из полистирольных микросфер образца 4 (рис. 4), наблюдается

рост значений площади на частицу в начальной точке изотермы, при увеличении концентрации электролита. Двумерное давле-

ние коллапса также увеличивается. Наибольший рост составляет приблизительно 25%. При этом, максимальное значение $\pi_{\text{кол}}$ (35.1 мН/м) соответствует концентрации сульфата аммония, равной 0.2 М. На наш взгляд, это связано с изменением конформационного состояния молекул ПДМС при изменении ионной силы водной фазы. Максимальное значение $\pi_{\text{кол}}$ соответствует максимальной поляризации гидрофильных гидрофобных сегментов образующейся структуры 2D пленки. Это наблюдается при монотонном росте поверхностной активности отдельных полистирольных частиц (зависимость при малых π).

При изменении концентрации электролита на начальном участке изотермы происходит монотонный рост значений двумерной поверхностной активности. Максимальное значение γ_1 соответствует кон-

центрации сульфата аммония, равной 0.4 М. Таким образом, введение ПДМС в систему приводит к возможности гидрофобизации отдельных полистирольных частиц и достижению больших значений $\pi_{\text{кол}}$ при увеличении концентрации сульфата аммония в водной субфазе.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность регулирования поверхностно-активных свойств полистирольных микросфер при изменении концентрации электролита в водной субфазе. Увеличение концентрации сульфата аммония в водной субфазе приводит к гидрофобизации поверхности полимерных частиц. Степень влияния электролита на изменения свойств поверхности полимерных частиц зависит от химического состава полярных групп, содержащихся на поверхности микросфер.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Избранные труды / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 365 с.
2. Таубман, А. Б. Структурно-механические свойства поверхностных слоев эмульгатора и механизм стабилизации концентрированных эмульсий / А. Б. Таубман, С. А. Никитина // Колл. журн. – 1962. – Т. 24, № 5. – С. 633–639.
3. Aveyard, R. Compression and structure of monolayers of charged latex particles at air/water and octane interfaces / R. Aveyard, J. H. Clint, D. Nees // Colloid Polym. Sci. – 2003. – Vol. 278. – P. 155–161.
4. Visschers, M. Forces operative film formation from latex dispersions / M. Visschers, J. Laven, R. van der Linde // Progress in Organic Coating. – 1997. – Vol. 31. – P. 311–321.
5. Investigation of latex particle morphology and surface structure of the corresponding coatings by atomic force microscopy / B. Gtharz [et al.] // Progress in Organic Coating. – 1997. – Vol. 32. – P. 75–82.
6. Velikov, K. P. Direct observation of dynamics of latex particles confined inside thinning water-air films / K. P. Velikov, F. Durst, O. D. Velev // Langmuir. – 1998. – Vol. 14. – P. 1148–1153.
7. Effect of growth conditions on structure of two-dimensional latex crystals: Modeling / S. Maennosomo [et al.] // Colloid Polym. Sci. – 1991. – Vol. 227. – P. 1152–1161.
8. Binks, B. P. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions / B. P. Binks, S. O. Lumsdon // Langmuir. – 2000. – Vol. 16. – P. 8622.
9. Binks, B. P. Solid wettability from surface energy components: Relevance to pickering emulsions / B. P. Binks, J. H. Clint // Langmuir. – 2002. – Vol. 18. – P. 1270–1285.
10. Binks, B. P. Particles as surfactants – similarities and differences / B. P. Binks // Curr. Opinion in Colloid & Interface Sci. – 2002. – Vol. 7. – P. 21–63.
11. Binks, B. P. Transitional phase inversion of solid-stabilized emulsions using particles mixtures / B. P. Binks, S. O. Lumsdon // Langmuir. – 2000. – Vol. 16. – P. 6116–6123.
12. Aveyard, R. Horozov aspects of the stabilisation of emulsion by solid particles: Effects of line tension and monolayer curvature energy / R. Aveyard, J. H. Clint, T. S. Horozov // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 70. – P. 2398–2405.
13. Синтез монодисперсных функциональных полимерных микросфер для иммунодиагностических исследований / Н. И. Прокопов, И. А. Грицкова, В. Р. Черкасов, Ф. Е. Чалых // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 2. – С. 178–192.
14. Топохимия и массоперенос при эмульсионной полимеризации / И. А. Грицкова, Л. И. Седакова, Д. С. Мирадян, Б. М. Синикаев, А. М. Павлов, А. Н. Праведников // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 243, № 2. – С. 403–424.
15. Самоорганизованные структуры в межфазных слоях на жидких границах вода/масло в системах, содержащих желатину и α -(карбоксиэтил)- ω -(триметилсилокси)поли-диметилсилоксан / В. Н. Измайлова, С. М. Левачев, И. А. Грицкова, А. Е. Харлов // Журн. научн. и прикл. фотографии. – 2002. – Т. 47, № 1. – С. 23–37.