

1. *Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А.* Физическая химия неводных растворов.— Л.: Химия, 1973.—375 с.
2. *Фиалков Ю. Я.* Соотносительное влияние диэлектрической проницаемости и энергии сольватации на термодинамические характеристики равновесий в растворах.— В кн.: Проблемы сольватации и комплексообразования. Иваново: Иванов. хим.-техн. ин-т, 1978, с. 138—146.
3. *Грагеров И. П., Погорельый В. К., Франчук И. Ф.* Водородная связь и быстрый протонный обмен.— Киев: Наук. думка, 1978.—215 с.
4. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование.— М.: Мир, 1975.—353 с.
5. *Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л.* Влияние диэлектрической проницаемости на термодинамические характеристики равновесий в растворах.— Журн. физ. химии, 1979, 53, № 4, с. 885—888.
6. *Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д.* Справочник по дипольным моментам.— М.: Высш. школа, 1971.—416 с.

Киевский  
политехнический институт

Поступила  
17.03.83

УДК 541.183

## АДСОРБЦИЯ ЖЕЛАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ПОЛИСТИРОЛА

Н. М. Соболева, А. А. Баран

Исследование адсорбционных слоев биополимеров и структуры их двойных электрических слоев (ДС) на поверхности дисперсных частиц имеет важное значение в связи с изучением строения и функционирования биологических мембран, а также для выяснения механизмов стабилизирующего и флокулирующего действия высокомолекулярных веществ (ВМС) на дисперсные системы. Кроме того, полиэлектролиты, адсорбированные на поверхности частиц строгой геометрической формы (сферы, иглы и др.), являются удобными объектами для количественной проверки существующих теорий электрокинетических явлений, поверхностной проводимости, фильтрации, обратного осмоса и т. п. Наконец, широкое применение белков и иных биополимеров в медицине, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности также предполагает целесообразность указанных исследований.

Задача наших исследований — определить структуру и свойства адсорбционных слоев биополимеров различной природы на поверхности монодисперсных латексов и осуществить комплексные измерения параметров их двойных электрических слоев. В данной работе приведены результаты изучения адсорбции желатины на поверхности монодисперсных безэмульгаторных полистирольных латексов при различных степенях ионизации макроиона, ионной силы раствора и содержания в системе твердой фазы.

Монодисперсные частицы полистирола диаметром 550 нм получали эмульсионной полимеризацией очищенного стирола в присутствии инициатора  $K_2S_2O_8$  при  $70^\circ$  [1]. Латекс очищали длительным диализом до постоянного значения электропроводности интермицеллярной жидкости во внешнем сосуде диализатора. Была использована изоэлектрическая желатина с молекулярной массой  $6 \cdot 10^4$ , полученная и очищенная по способу, описанному в [2]. По данным потенциометрического титрования ее изоэлектрическая точка соответствует значению рН 4,9.

Об адсорбции желатины судили по разности ее концентрации в растворе до и после контакта с частицами латекса, отделенного от интермицеллярной жидкости центрифугированием. Концентрацию полимера в растворе определяли на спектрофотометре «Spectromom» на длине волны  $\lambda = 204$  нм.

На рис. 1 показаны изотермы адсорбции желатины при различных значениях рН системы (3,7 и 5), соответствующих адсорбции положительно и отрицательно заряженных макроионов и нейтральных моле-

кул на отрицательно заряженной поверхности полистирола. Продолжительность контакта макроионов с частицами в этих опытах составляла 24 ч, что было достаточно, как показали предварительные исследования, для достижения адсорбционного равновесия.

При анализе изотерм установлено, что с увеличением концентрации желатины величина адсорбции  $\Gamma$  непрерывно растет: сначала быстро, а затем медленно; истинное адсорбционное насыщение в исследуемой области концентраций полимера не достигается. Кроме того, величина адсорбции нейтральных макромолекул ( $\text{pH} \sim 5$ ) значительно выше таковой для заряженных ионов, причем положительно заряженные макроионы адсорбируются хуже анионной формы данного полиэлектролита (что на первый взгляд неожиданно); «предельные» величины адсорбции, соответствующие медленному изменению  $\Gamma(C)$  в условиях описанных опытов, достигают  $\sim 2 \text{ мг/м}^2$  для

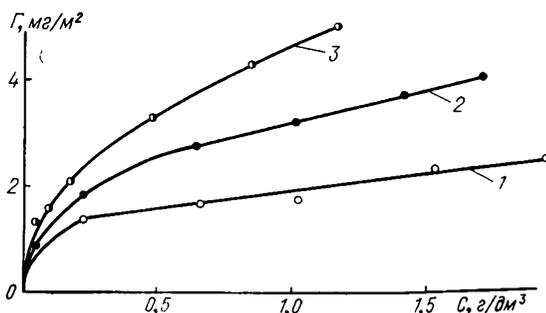


Рис. 1. Изотермы адсорбции желатины на поверхности частиц полистирола при равновесных значениях  $\text{pH}$ : 1—3; 2—7; 3—5. Концентрация  $\text{KCl}$  равна  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/ $\text{дм}^3$ .

катионного полиэлектролита,  $\sim 4 \text{ мг/м}^2$  для анионного и  $\sim 5 \text{ мг/м}^2$  для незаряженных макромолекул.

Адсорбция полиэлектролитов на заряженной поверхности — явление очень сложное [3]. Величина адсорбции и структура формирующихся адсорбционных слоев зависят от многих факторов — энергии адсорбции элементарного звена, концентрации и молекулярной массы полимера, плотности зарядов поверхности и макромолекулярной цепи и степени экранирования этих зарядов (ионной силы раствора), качества растворителя. В связи с этим проанализируем влияние некоторых из упомянутых факторов на адсорбцию желатины частицами полистирола.

Увеличение  $\Gamma$  при изменении равновесного значения  $\text{pH}$  в ряду  $\Gamma_{\text{pH} 3} > \Gamma_{\text{pH} 7} > \Gamma_{\text{pH} 5}$  можно объяснить соответствующим изменением в этом же ряду размеров полимерного клубка, характеризующихся относительной вязкостью раствора или степенью набухания [4]. Таким образом, имеется хорошая корреляция между размерами клубков желатины в растворе и величиной ее адсорбции, что говорит о доминирующем вкладе геометрического фактора в адсорбцию над остальными, например электрическими\*. Обращает на себя внимание и то, что предельные величины адсорбции  $\Gamma_{\infty}$  во всех случаях намного превосходят величины, соответствующие тесному расположению недеформированных макромолекулярных клубков на поверхности. По оптическим данным [4], среднеквадратичные расстояния между концами макроцепи желатины в зависимости от условий колеблются от 26 до 74 нм (приводится и промежуточная величина 59 нм). Этим значениям отвечают величины радиуса эффективной гидродинамической сферы [5]:  $R_h \approx 0,835 \langle S^2 \rangle^{1/2}$ , где радиус инерции  $\langle S^2 \rangle = \frac{\langle r^2 \rangle}{6} = 8,9; 20,1$  и  $25,2$  нм соответственно.

Тогда площадь проекции этих сфер на поверхности приблизительно равна  $2,5 \cdot 10^2; 1,3 \cdot 10^3$  и  $2 \cdot 10^3 \text{ нм}^2$ . Отсюда легко подсчитать, что без деформации на  $1 \text{ м}^2$  поверхности может располагаться лишь  $4 \cdot 10^{15}, 8 \cdot 10^{14}$  или  $5 \cdot 10^{14}$  макромолекул желатины указанных выше размеров, что в десятки раз меньше реально обнаруженных величин адсорбции ( $\Gamma = 1 \text{ мг/м}^2$  соответствует  $1 \cdot 10^{16}$  мол./ $\text{м}^2$  с м. м.  $6 \cdot 10^4$ ). Это говорит о весьма значительной деформации макромолекулярных клубков желати-

\* Подразумевается электростатическое взаимодействие макроионов с поверхностью.

тины при адсорбции, независимо от степени ее ионизации. Подобные данные были получены и при изучении адсорбции солей карбоксиметилцеллюлозы частицами  $AgI$ ,  $Sb_2S_3$  и меламинаформальдегида [6, 7].

Из рис. 2 видно, что влияние добавок электролита ( $KCl$ ) на адсорбцию желатины совершенно различно для анионной, катионной и незаряженной форм полимера. Для первой формы она не зависит от концентрации добавляемой соли, для второй — с ростом  $C_{KCl}$  растет, а для третьей — несколько уменьшается.

Уменьшение адсорбции неионных полимеров дисперсными частицами с ростом концентрации электролита наблюдается и для других систем [8, 9]. Оно может быть объяснено одновременным действием

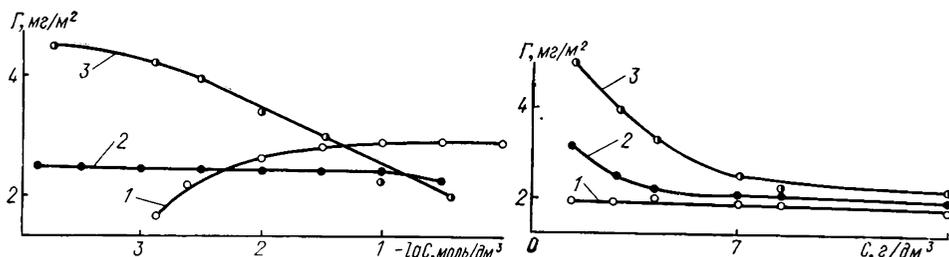


Рис. 2. Зависимость величины адсорбции желатины частицами полистирола от концентрации  $KCl$  в системе при равновесных рН: 1—3; 2—7; 3—5. Исходная концентрация полимера —  $1,5 \text{ г/дм}^3$ .

Рис. 3. Зависимость величины адсорбции желатины от содержания дисперсной фазы в полистирольном латексе при равновесных значениях рН: 1—3; 2—7; 3—5.

ряда эффектов [8]: конкурентной адсорбцией ионов и элементарных звеньев полимера на поверхности, выталкиванием из двойного электрического слоя, приобретающего в концентрированном растворе электролита свойства плоского конденсатора, менее полярных звеньев макромолекул более полярными молекулами воды, частичной дегидратацией звеньев полимера в растворе солей. Это затрудняет образование адсорбционных связей с участием молекул воды, тем более, что можно предполагать [8] возможность адсорбции гидрофильных полимеров даже на гидрофобной поверхности с участием слоя связанной воды.

Зависимость величины адсорбции желатины от содержания дисперсной фазы ( $C_{д.ф}$ ) в латексе, измеренная при одинаковой исходной концентрации ( $1,5 \text{ г/дм}^3$ ) адсорбата, показана на рис. 3. Для анионной и анионной форм полимера значения  $\Gamma$  с ростом  $C_{д.ф}$  снижаются, как часто наблюдается и для других систем [9]. Подобную зависимость обычно объясняют усилением агрегации частиц по мере концентрирования дисперсии, что сопровождается уменьшением поверхности, доступной для адсорбции ВМС. По нашему мнению, в данном случае этот фактор играет второстепенную роль. Причина обнаруженного эффекта кроется скорее всего в том, что с ростом  $C_{д.ф}$  уменьшается равновесная концентрация полимера в системе: именно это и приводит к уменьшению величины  $\Gamma$  в случае выпуклых изотерм, описывающих адсорбцию желатины при рН 5 и 7. В пользу этих соображений говорит тот факт, что для  $\Gamma$  ( $C_{д.ф}$ ) при рН 3, когда изотерма адсорбции близка к насыщению (то есть адсорбция мало зависит от  $C_{равн}$ , см. рис. 1), количество поглощенного полиэлектролита не зависит от  $C_{д.ф}$ .

Неодинаковую зависимость величины адсорбции от концентрации  $KCl$  в системе (от  $10^{-4}$  до  $1 \text{ моль/дм}^3$ ) для анионной и катионной форм желатины можно объяснить с позиций современной теории адсорбции полиэлектролитов, развитой Хесселингом [3], который расширил развитую им теорию адсорбции незаряженных полимеров применительно к полиэлектролитам. Он ввел дополнительные электростатические составляющие энергии адсорбции, изменение свободной энергии за счет адсорбции заряженных звеньев на поверхности и их появления в диффузной части ДС, а также энергию адсорбции незаряженных звеньев

на заряженной поверхности, обусловленную дипольными или поляризационными эффектами. Изменение электростатической составляющей энергии адсорбции по этой теории для не очень сильно заряженных поверхностей описывается следующим выражением [3]:

$$\Delta F = \tau \alpha \sigma_0 (2000 \pi / DRT) c^{1/2},$$

где  $\tau$  — знак заряда полиэлектролита (для катионных  $+1$ , для анионных  $-1$ );  $\alpha$  — степень диссоциации функциональных групп полиэлектролита;  $\sigma_0$  — плотность заряда поверхности адсорбента;  $D$  — диэлектрическая проницаемость;  $RT$  — произведение газовой постоянной на абсолютную температуру;  $c$  — молярная концентрация соли в растворе.

При адсорбции противоположно заряженных макроионов ( $\tau$  и  $\sigma_0$  имеют разные знаки) с ростом  $C$  значение  $\Delta F$  уменьшается, что должно было бы привести к снижению  $\Gamma$ . Между тем, адсорбция положительных макроионов (рН 3) с ростом  $C_{\text{КС}}$  увеличивается. Это говорит о том, что для описания адсорбции данного полиэлектролита теория Хесселинка в чистом виде неприменима. Это, вероятно, обусловлено тем, что она не учитывает вклад в адсорбцию геометрического фактора (изменение размеров макроионов в растворе с увеличением  $C$ ), который в данной системе является доминирующим.

Увеличение  $\Gamma$  с ростом ионной силы в данном случае можно объяснить уменьшением размеров адсорбирующихся кинетических единиц вследствие ухудшения при этом качества растворителя и за счет экранирования заряда макромолекулы. Это обеспечивает возможность большому количеству полимера разместиться на поверхности.

Неизменность  $\Gamma$  ( $C_{\text{КС}}$ ) для анионной формы желатины обусловлена, вероятно, компенсирующим влиянием на адсорбцию двух противоположных эффектов — сжатия полимерного клубка и увеличения  $\Delta F$ . При рН 7 макромолекулы имеют незначительный заряд, поэтому для данной формы оба фактора должны быть слабо выражены.

Таким образом, адсорбция желатины при разных рН на поверхности частиц полистирола определяется скорее всего совместным действием геометрических и электрических факторов, из которых первый является доминирующим. При этом, вероятно, происходит значительная деформация макромолекул на поверхности.

1. Kotera A., Furusawa K., Takeda V. Colloid Chemical studies of polystyrene latices polymerized without any surfactive agents.— Koll. Z. und. Z. Polymere, 1970, Bd. 239, S. 677—681.
2. Леб Ж. Белки и теория коллоидных явлений.— М.: Гизлегпром, 1933.—52 с.
3. Hesselink F. Th. On the theory of polyelectrolyte adsorption. The effect on absorption behavior of the electrostatic contribution to the adsorption free energy.— J. Colloid and Interface Sci., 1977, 60, N 3, p. 448—465.
4. Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах.— М.: Наука, 1974.—200 с.
5. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров / Пер. с англ.— М.: Химия, 1965.—772 с.
6. Изучение адсорбции солей карбоксиметилцеллюлозы коллоидными частицами иодида серебра и сульфида сурьмы / И. М. Соломенцева, И. И. Кочерга, А. А. Баран и др.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 3, с. 265—270.
7. Баран А. А., Величанская Л. А., Соломенцева И. М. Адсорбция натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы на поверхности меламинаформальдегидных частиц.— Там же, 1981, 47, № 4, с. 375—380.
8. Изучение адсорбции поливинилового спирта и структуры адсорбционного слоя на коллоидных частицах сернистой сурьмы / А. А. Баран, И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко.— Коллоид. журн., 1976, 38, № 1, с. 16—24.
9. Климова Г. М., Панасевич А. А., Тарасевич Ю. И. Исследование адсорбции поливинилового спирта на монтмориллоните.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 4, с. 386—389.

Институт коллоидной химии  
и химии воды им. А. В. Думанского  
АН УССР, Киев

Поступила  
22.06.82