

University of Groningen

Polymer-surfactant interactions

Kevelam, Jan

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1998

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Kevelam, J. (1998). Polymer-surfactant interactions: Aqueous chemistry of laundry detergents [Groningen]: [S.n.]

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Dit proefschrift omvat een studie van de interacties tussen surfactanten en wateroplosbare polymeren met hydrofobe eindgroepen. Dit onderzoek werd opgezet in het kader van onze interesse in de eigenschappen van vloeibare textielwasmiddelen. Twee hoofdthema's komen aan bod, samenhangend met de mate waarin de surfactanten in de waterige oplossing zijn geconcentreerd. De wijze waarop hydrofoob gemodificeerde polymeren interactie hebben met surfactantmonomeren, micellen en vesicles in verdunde waterige oplossingen wordt beschreven in de hoofdstukken 2 en 3. De gebruikte surfactantconcentraties zijn vergelijkbaar met typische detergentconcentraties in een wassop. Het tweede thema behelst de invloed van hydrofoob-enkel-eindstandig gemodificeerde polymeren op de microstructuur en reologie van gestructureerde vloeibare wasmiddelen (hoofdstukken 4 en 5).

Commerciële 'geconcentreerde' vloeibare wasmiddelen bestaan voor ongeveer 30 procent van hun gewicht uit mengsels van anionogene en niet-ionogene surfactanten. Deze amfifiele moleculen aggregeren, gedreven door hydrofobe interacties, tot colloïdale structuren die gekenmerkt worden door een minimaal contact tussen de alkylketens en de watermoleculen. Micellen zijn een bekend voorbeeld van de resulterende aggregaatmorphologieën. Bij de in vloeibare detergentia gewenste hoge surfactantconcentraties spelen niet alleen hydrofobe interacties een rol, maar uiteraard ook de tussen aggregaten optredende repulsieve krachten. Deze kunnen elektrostatisch van aard zijn (indien de surfactanten geladen kopgroepen hebben), maar ook osmotisch of sterisch. Teneinde de repulsies te minimaliseren worden geordende mesofasen gevormd. De domeinen met een vloeibaar-kristallijne structuur worden gemakkelijk dermate groot dat fasescheiding optreedt. Dit proces is ongewenst, omdat een 'zichtbaar' fasegescheiden product visueel onaantrekkelijk is voor de consument. Bovendien maakt fasescheiding een homogenisatiestap nodig voordat het wasmiddel kan worden uitgeschonken, en vele consumenten houden niet van 'schudden voor gebruik'.

De vorming van vloeibaar-kristallijne fasen kan worden tegengegaan door het toevoegen van hydrotropen zoals natrium p-xyleensulfonaat. Deze stoffen intercaleren tussen de surfactantmoleculen, zodat hun pakking wordt bemoeilijkt en de vloeibare kristallen oplossen.

Bij het formuleren van gestructureerde vloeibare wasmiddelen wordt volledige fasescheiding van surfactanten juist geïnduceerd. Door toevoeging van ca. 15 gewichtsprocent van een zout, natriumcitraat, wordt hydratatie water onttrokken aan de kopgroepen van de surfactanten. Dit heeft tot gevolg dat de amfifielen aggregeren in bilaagstructuren. De osmotische attracties tussen de niet-ionogene kopgroepen geven aanleiding tot een dichte opeenstapeling van de bilagen, afgewisseld door waterlagen met een dikte van ca. 1.5 nm. Doordat een surfactant*mengsel* wordt gebruikt is de spontane kromming van deze bilagen ongelijk aan nul. Het gevolg is dat grote multilamellaire vesicles worden gevormd, lamellaire druppels genaamd. De lamellaire dispersie is colloïdaal instabiel: dezelfde osmotische attractie die de concentrische lagen binnen een druppel op elkaar perst, werkt ook tussen naburige lamellaire druppels, waardoor de multilamellaire vesicles neigen tot agglomereren en uitvlokken. Er ontstaan twee gescheiden fasen: een heldere vloeistof, bestaande uit water en natriumcitraat, en daar bovenop een surfactanrijke lamellaire fase. Door toevoeging van een zogenaamd decouplingpolymeer kan dit mengsel worden ontvlokt. Het decouplingpolymeer dat sinds 10 jaar wordt toegepast heeft een hoofdketen die goed oplosbaar is in de geconcentreerde zoutoplossing, met daaraan gekoppeld hydrofobe zijketens die verankerd worden in de buitenste bilagen van de lamellaire druppels. De hydrofiële hoofdketen steekt naar buiten in de oplossing, loodrecht op het druppeloppervlak, als een 'haar op een knikker'. Sterische interacties voorkomen de

Samenvatting

geadsorbeerde 'haren' dat de 'knikers' elkaar raken. Met ander woorden, een osmotische stroom van water naar het gebied waar overlap van de repulsieve lagen plaatsvindt, staat het samenkomen en uitvlokken van de druppels in de weg.

Het lot van elk vloeibaar wasmiddel is dat het ongeveer 200 maal wordt verdund met water om zo het wassop te vormen. De surfactantconcentratie wordt gereduceerd tot minder dan 10 mM, en de waterige oplossing bevat dan surfactantmonomeren in evenwicht met micellen. Vettig vuil kan worden verwijderd door adsorptie van surfactantmoleculen gevolgd door emulgering, of door solubilisatie in micellen. Echter, de oplossing bevat ook moleculen van het decouplingpolymeer, welke interacties kunnen aangaan met surfactantmoleculen en/of micellen, hetgeen begrip van de vetverwijderingsprocessen in het wassop compliceert. Een studie van deze interacties in verdunde oplossing, met behulp van fluorescentiespectroscopie en titratie microcalorimetrie, is beschreven in hoofdstuk 2. Decouplingpolymeren kunnen onderling associëren via hun n-alkylzijketens, waarbij hydrofobe microdomeinen worden gevormd. Domeinvorming kan worden aangetoond in geval van 1.5-gewichtsprocentige oplossingen van copolymeren van natriumacrylaat en n-alkylmethacrylaat met meer dan 4% dodecyl- of octadecylzijketens. Surfactantmonomeren adsorberen vanuit de oplossing aan deze domeinen, gedreven door hydrofobe interacties. Dientengevolge wordt de concentratie van micellen gereduceerd.

Decouplingpolymeren met 4% nonylzijketens zijn niet in staat om efficiënt hydrofobe microdomeinen te vormen, en het evenwicht tussen surfactantmonomeren en micellen wordt niet beïnvloed door monomeeradsorptie. De kritische micelconcentratie wordt enigszins verlaagd, en dit resultaat wordt geïnterpreteerd in termen van stabilisatie van micellen door decouplingpolymeren die zich om het micel wikkelen. Dit stabilisatiemechanisme is reeds lang bekend voor interacties tussen micellen en wateroplosbare homopolymeren als poly(ethyleen oxide).

De interacties tussen decouplingpolymeren en unilamellaire bilaagvesicles in verdunde oplossing zijn bestudeerd in hoofdstuk 3. De concentratie van vrij (dubbelstaartig) surfactantmonomeer is verwaarloosbaar, zodat adsorptie van surfactantmoleculen aan hydrofobe microdomeinen geen rol speelt. De interacties kunnen het beste worden beschreven in termen van 'verankering' van hydrofobe zijgroepen van het decouplingpolymeer in de bilaag. Met differentiële-scanningcalorimetrie (DSC) werd aangetoond dat ankerende polymeren de fase-overgangstemperatuur van de vesicles verlagen, alsmede de smeltwarmte die met deze overgang samenhangt. Hieruit wordt geconcludeerd dat de pakking van de dubbelstaartige surfactanten in de bilaag wordt verstoord door de ankers. De verstoring is echter minimaal als de ankerlengte gelijk is aan de lengte van de alkylstaarten van de surfactanten. De bindingsprocessen zijn vervolgens bestudeerd met titratie microcalorimetrie teneinde kwantitatieve gegevens met betrekking tot de affiniteit van hydrofoob gemodificeerde polymeren voor bilaagvesicles te verkrijgen. Voor bilagen opgebouwd uit surfactanten met n-dodecylstaarten is de ankering van n-dodecylzijketens inderdaad sterker dan de binding van n-octadecylketens, ondanks het feit dat laatstgenoemde een groter hydrofoob karakter hebben. Hydrofobe match/mismatch blijkt derhalve een belangrijke rol te spelen bij de interacties tussen decouplingpolymeren en bilagen, en dit effect is belangrijk voor de keuze van de lengte van het hydrofobe anker dat in het decouplingpolymeer wordt gebruikt.

Niet alleen de ankerlengte, maar ook de verdeling van de ankers over de hoofdketen bepaalt de uiteindelijke eigenschappen van het decouplingpolymeer. Zo wordt het commerciële polymeer gemaakt door *copolymerisatie* van acrylzuur en n-dodecylmethacrylaat, in een verhouding van ongeveer 25:1. Door

toevoeging van natronloog worden alle zuurgroepen geneutraliseerd, waardoor een hoofdketen van poly(natriumacrylaat) ontstaat. Tengevolge van deze copolymerisatietechniek zijn de $C_{12}H_{25}$ -ankers willekeurig verdeeld over de hoofdketens, en bevat zo'n 30% van alle polymeren geen hydrofobe zijgroep. Met andere woorden: een fractie van het huidige decouplingpolymeer is niet als zodanig werkzaam. Dit deed ons ertoe besluiten om een syntheseroute te ontwikkelen voor decouplingpolymeren die specifiek enkel-eindstandig hydrofoob gemodificeerd zijn (hoofdstuk 4). Radicaalpolymerisatie van acrylzuur in aanwezigheid van dilauroyl peroxide als initiator en n-dodecaanthiol als ketenoverdrachtsmiddel, levert na neutralisatie en zuivering het gewenste polymeer in meer dan 70% opbrengst. Deze methode heeft als groot voordeel boven de copolymerisatietechniek dat, door variatie van de verhouding tussen monomeer, initiator en ketenoverdrachtsmiddel, het molecuulgewicht van het decouplingpolymeer gevarieerd kan worden, *onafhankelijk* van het aantal ankers per polymeer. Aldus is een serie eindstandig gemodificeerde polymeren verkregen met molecuulgewichten tussen 750 en 34000 g/mol.

De onderzochte lamellaire dispersies zijn gebaseerd op een 40/60/20 model systeem, bevattende 28 (gewichts)delen natriumdodecylbenzeensulfonaat, 12 delen Synperonic A7 (een niet-ionogeen surfactant), 60 delen water en 20 delen natriumcitraat. Gevlokte lamellaire druppels blijken colloïdaal stabiel te worden door toevoeging van minder dan 1 gewichtsprocent van bovengenoemde eindstandig gemodificeerde polymeren met een molecuulgewicht tussen 3000 en 9000. Het mechanisme achter dit 'ontvlokkingsproces' is hoogstwaarschijnlijk sterische stabilisatie. Met behulp van confocale scanning laser microscopie kon een selectief aan de buitenkant van de lamellaire druppels geadsorbeerde laag van fluorescent gelabeld eindstandig gemodificeerd polymeer ($M_n = 9000$) direct worden gevisualiseerd. Van praktisch belang is het feit dat de stabiliserende eigenschappen van deze eindstandig gemodificeerde polymeren tenminste vergelijkbaar zijn met die van commercieel gebruikte copolymeren van natriumacrylaat en laurylmethacrylaat.

Van wetenschappelijk en praktisch belang zijn de vragen met betrekking tot polymeeradsorptie in relatie tot de druppelgrootteverdeling (Hoofdstuk 4). Beïnvloeden geadsorbeerde polymeren de druppelverdeling, en zo ja, wat is de rol van het molecuulgewicht van het polymeer? Teneinde de microstructuur van deze lamellaire dispersies als functie van het molecuulgewicht van het geadsorbeerde polymeer te bestuderen, werden de decouplingpolymeren toegevoegd op basis van constante ankerconcentratie. De gemiddelde deeltjesgrootte van de lamellaire druppels, zoals bepaald met colloïdale refractometrie en laserdiffractie, blijkt dan af te nemen met toenemend molecuulgewicht van het geadsorbeerde polymeer. Dit resultaat kan worden verklaard uit een toename van de concentratie van polymeersegmenten aan het druppeloppervlak met de polymerisatiegraad. De toename van de lokale segmentdichtheid leidt tot een verhoogde laterale druk in de geadsorbeerde laag. De zelf-assemblerende lamellaire druppels heffen de toename van de laterale druk gedeeltelijk op door een kleinere gemiddelde deeltjesgrootte aan te nemen, waardoor hun specifiek oppervlak wordt vergroot. Op basis van deze theorie verwacht men dat de gemiddelde deeltjesgrootte eveneens afneemt met toenemende polymeerconcentratie in het modelsysteem, bij constant molecuulgewicht. Deze hypothese werd inderdaad bevestigd, zij het dat de afname van de deeltjesgrootte het meest uitgesproken is als de polymeerconcentratie in het modelsysteem lager is dan 1 gewichtsprocent. Daarboven leidt een stijging van de polymeerconcentratie slechts tot een marginale afname van de druppelgrootte. Een waarschijnlijke verklaring voor deze waarneming ligt in het empirische feit dat polymeeradsorptie minder gunstig wordt naarmate de bezettingsgraad van het druppeloppervlak toeneemt. Een algemene conclusie is dat zowel de absolute

Samenvatting

hoeveelheid geadsorbeerd polymeer, als de verhouding tussen de concentratie geadsorbeerd polymeer en de totale polymeerconcentratie in directe wisselwerking staan met de gemiddelde deeltjesgrootte, via de laterale repulsies van polymeersegmenten in de geadsorbeerde laag.

Een bijzonder effect op de microstructuur van lamellaire dispersies hebben polymeren met een molecuulgewicht lager dan ca. 3000 (Hoofdstuk 5). De polymeermoleculen zijn zo klein dat ze in de lamellaire druppels kunnen doordringen. Als gevolg hiervan worden de waterlagen dikker, en de druppels zwellen. Een duidelijke indicatie voor het 'inbouwen' van polymeer levert de toename van de volumefractie van de lamellaire fase (ϕ_{lam}) met polymeerconcentratie, bij gelijkblijvende surfactantconcentratie. Naarmate zich meer polymeer tussen de lagen in de druppels bevindt, vervaagt het onderscheid tussen intra- en interlamellaire interacties. Wanneer de volumefractie van de lamellaire fase naar 1 nadert, worden de gekromde druppels geleidelijk getransformeerd in continu lamellaire structuren.

Naast de microstructuur zijn tevens de reologische eigenschappen van lamellaire dispersies van aanzienlijk wetenschappelijk en praktisch belang (Hoofdstuk 5). De reologie van een vloeibaar wasmiddel is direct gerelateerd aan het gevoel dat de consument heeft bij het uitschenken in het wasbolletje. Het 'lekker schenken'-gevoel is van niet te onderschatten invloed op de beslissing van de consument om een bepaald wasmiddel (een tweede keer) aan te schaffen. Een tweede aspect is meer technologisch van aard. Men kan zich voorstellen dat het interessant is om vaste deeltjes 'op te hangen' in een lamellaire dispersie. Om te voorkomen dat de deeltjes uitzakken, kan de dispersie erg dik worden gemaakt. Een manier om een wasmiddel te verdikken bij constante surfactantconcentratie ('zeepgehalte') is door polymeer toe te voegen dat zich inbouwt tussen de lagen. Door de toenemende volumefractie van de lamellaire druppels worden de druppel-druppel interacties sterker, en daarmee stijgt de viscositeit. Deze aanpak is echter niet de meest geschikte, omdat een te dikke dispersie niet prettig schenkt. Veel beter is het om een dispersie te formuleren die een duidelijke consistentie heeft als hij met rust wordt gelaten, maar onder invloed van afschuifkrachten vloeibaar wordt, liefst onder de afschuifcondities die corresponderen met het uitschenken van het wasmiddel. Dit 'shear-thinning' gedrag hebben wij kunnen bewerkstelligen door toevoeging van gelijke hoeveelheden van eindstandig gemodificeerd, stabiliserend polymeer en van een hoogmoleculair copolymeer van natriumacrylaat en laurylmethacrylaat. Het laatstgenoemde polymeer bevat meerdere ankers per molecuul, en kan daardoor naast elkaar gelegen druppels aan elkaar vast knopen ('bruggen'). Hierdoor ontstaat een netwerk van aan elkaar vastgeknoopte druppels, dat voor de stevigheid van de dispersie in rust zorgt. Aangezien de bruggende interacties niet sterk zijn ten gevolge van de aanwezigheid van het stabiliserende polymeer, kan het netwerk gemakkelijk worden verbroken onder invloed van kleine afschuifkrachten. Hierdoor is het wasmiddel gemakkelijk uit te schenken, terwijl het toch vaste deeltjes kan suspenderen.

Wetenschappelijk interessant is een beschrijving van de elastische component van lamellaire dispersies in termen van de interacties tussen de deeltjes. Wanneer de volumefractie van de lamellaire druppels hoger is dan 0.8, worden deze wisselwerkingen gedomineerd door overlap van de repulsieve, geadsorbeerde polymeerlagen. De deeltjes zijn dan gerangschikt in een repulsief netwerk. Een verstoring van de evenwichtsposities van de druppels leidt tot een verhoging van de totale potentiële energie van het systeem, en de deeltjes reageren door een tegengestelde kracht uit te oefenen. Dit is de reden waarom geconcentreerde lamellaire dispersies een aanzienlijke elastische modulus (G') hebben.

Bij constante surfactantconcentratie neemt de elastische modulus toe met het molecuulgewicht van het geadsorbeerde polymeer. De reden is dat de geadsorbeerde laag deel uitmaakt van de *effectieve*

volumefractie van de lamellaire druppels (ϕ_{eff}). Als het molecuulgewicht van het polymeer toeneemt, stijgt de geadsorbeerde laagdikte (Δ) ten opzichte van de straal van de druppels (R). Hierdoor stijgt ook de effectieve volumefractie, waardoor de interacties tussen de deeltjes in het repulsieve netwerk sterker worden, en de elastische modulus toeneemt. Indien de verhouding R/Δ groter blijft dan 15, gedragen de lamellaire druppels zich als harde bollen. Dit ‘harde-bollengedrag’ wordt afgeleid uit het feit dat de exponent in de empirische relatie $G' \propto \phi_{\text{lam}}^n$ ongeveer 20 bedraagt, een waarde die vergelijkbaar is met die welke gevonden wordt voor (monodisperse) latex- en silicadeeltjes. De elastische modulus kan met redelijke precisie worden beschreven in termen van de tweede afgeleide van een theoretische interactiepotentiaal voor sterisch gestabiliseerde deeltjes.

Wat heeft het onderzoek opgeleverd? In de eerste plaats zijn we te weten gekomen dat de interacties tussen enkelstaartige surfactanten en hydrofoob gemodificeerde polymeren in verdunde waterige oplossingen beschreven kunnen worden in termen van binding van surfactantmoleculen aan hydrofobe microdomeinen van geassocieerde polymeren, welke bij dit bindingsproces worden gestabiliseerd. Dit is een interessant en onverwacht resultaat, als het wordt afgezet tegen het feit dat wateroplosbare homopolymeren zoals poly(ethyleenoxide) en poly(vinylpyrrolidon) zich om hele micellen wikkelen, waarbij de hydrofobe bindingsplaatsen van met name het *micel* worden gestabiliseerd. In de tweede plaats hebben wij een methode ontwikkeld voor de synthese van eindstandig hydrofoob gemodificeerde polymeren. Door toevoeging van kleine hoeveelheden van deze decouplingpolymeren aan geconcentreerde, gestructureerde vloeibare wasmiddelen wordt uitvlokken voorkomen. Bijzonder is dat deze polymeren alle van één anker zijn voorzien, in tegenstelling tot de commercieel gebruikte decouplingpolymeren, waarvan een fractie geen hydrofoob anker bezit. De reologische eigenschappen en de microstructuur van lamellaire dispersies met deze eindstandig gemodificeerde polymeren hebben we diepgaand bestudeerd. Met de verkregen inzichten kan het schenkgedrag van de vloeibare wasmiddelen worden geoptimaliseerd. Zo is het mogelijk om een wasmiddel te verdikken door toevoeging van polymeren die in de druppels worden ‘ingebouwd’. Een andere interessante toepassing is het gebruik van polymeren die de druppels aan elkaar vastknopen, zodat het vloeibare wasmiddel het vermogen krijgt om vaste deeltjes te suspenderen. Deze voorbeelden illustreren hoe boeiend de fysische chemie van gestructureerde vloeibare wasmiddelen kan zijn, vanwege de mogelijkheid om door rationeel ontwerp van moleculen de fysische eigenschappen van de uiteindelijke producten te beïnvloeden.