

УДК 541(64+49+183.12)

НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Ибрагимова З. Х., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А.

Изучены макромолекулярные реакции катионных поверхностно-активных веществ с поликарболовой кислотой. В кислых средах ($\text{pH} 3$) в результате этих реакций образуются нестехиометрические ПЭК постоянного состава, не растворимые в водных средах. В нейтральных и слабощелочных средах ($\text{pH} \geq 7$), где звенья поликислоты ионизованы в значительной мере, возможно образование как водорастворимых нестехиометрических ПЭК, так и стехиометрических нерастворимых ПЭК. Изучены условия образования водорастворимых нестехиометрических ПЭК в зависимости от длины неполярного радикала молекулы ПАВ. Показано, что увеличение длины неполярного радикала приводит к уменьшению значений состава смеси, при котором происходит образование растворимых нестехиометрических ПЭК. Изучено влияние содержания низкомолекулярного электролита на образование нестехиометрических водорастворимых ПЭК.

Полиэлектролитные комплексы (ПЭК) — продукты взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов — образуют новый обширный класс макромолекулярных соединений. Методы получения ПЭК очень просты и заключаются в смешении растворов макромолекулярных компонентов при соблюдении определенных условий (pH , ионная сила раствора). В результате межмакромолекулярной реакции могут образовываться как растворимые в водных и водно-солевых средах нестехиометрические ПЭК (НПЭК), так и нерастворимые стехиометрические ПЭК [1, 2]. Ранее было показано, что НПЭК образуются в результате реакции между противоположно заряженными полиэлектролитами, взятыми в неэквимольных соотношениях, при условии, что степень полимеризации компонента, введенного в избытке, больше степени полимеризации комплементарного ему компонента [3]. Круг НПЭК может быть существенно расширен, если вместо одного из линейных полиэлектролитов использовать заряженные коллоидные частицы. К системам такого рода относятся, например, изученные ранее НПЭК, образованные линейными синтетическими поликатионами и золями поликремневой кислоты [4, 5]. Эти НПЭК, как и НПЭК линейных синтетических полиэлектролитов, представляют собой индивидуальные макромолекулярные соединения, которые характеризуются определенными значениями составов НПЭК, молекулярной массы и размера частиц.

Настоящая работа посвящена изучению НПЭК, образующихся в результате взаимодействия линейных полиэлектролитов с мицеллообразующими поверхностно-активными веществами.

Методика синтеза и фракционирования поликарболовой кислоты приведена в работе [2], в которой использовали фракцию ПАК с $M_w = 1.5 \cdot 10^5$, бромистые соли додецилtrimетиламмония (ДДТМА), тетрадецилtrimетиламмония (ТДТМА) и октадецилtrimетиламмония (ОДТМА) фирмы «Schuchard» (ФРГ). Характеристики использованных ПАВ приведены в работах [6, 7].

Изучение реакций между ПАК и ПАВ проводили методом потенциометрического титрования на потенциометре pH-340 и турбидиметрического титрования на ФЭК-2. Заключение о структуре образующихся ПЭК делали на основании данных о скоростной седиментации. Седиментационные исследования проводили на аналитической ультрацентрифуге «Спинко-Б» при 20° , скорость вращения ротора составляла 56 000 об./мин.

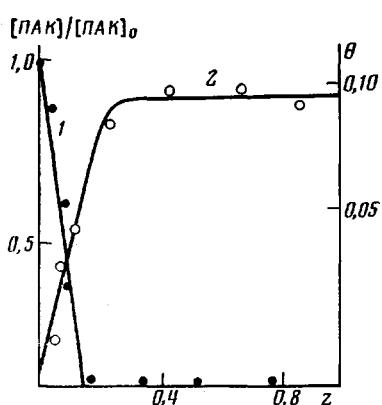


Рис. 1

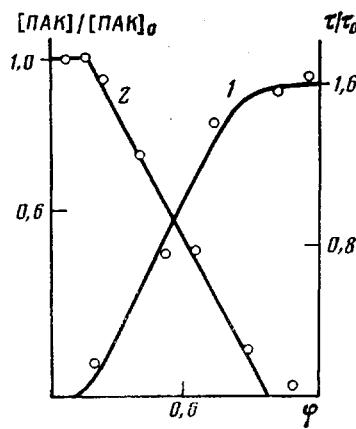


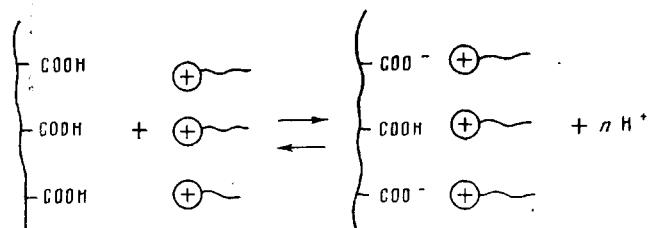
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость концентрации ПАК в надосадочной жидкости (1) и глубины превращения θ в реакции ПАК – ДДТМАБ (2) от состава реакционной смеси z при pH 3 в отсутствие низкомолекулярного электролита. $[ПАК]=0,023$ осново-моль/л; $[ДДТМАБ]=0,05$ моль/л

Рис. 2. Зависимость мутности раствора (1) и концентрации ПАК в надосадочной жидкости (2) от состава реакционной смеси z при pH 7 в отсутствие низкомолекулярного электролита. $[ПАК]=0,03$ осново-моль/л; $[ДДТМАБ]=0,05$ моль/л

Состав смеси ПАВ – ПАК характеризовали отношением концентрации ПАВ в концентрации ПАК, выраженной в осново-молях, в растворе смеси полиэлектролитов.

В работах [8–10] установлено, что взаимодействие линейных синтетических полиэлектролитов с дифильными ионами ПАВ обусловлено протеканием обратимых ионных реакций. Реакцию между свободной ПАК и катионами ПАВ, протекающую в кислых средах, можно изобразить следующей схемой:



Эта реакция сопровождается заметным понижением pH и образованием нерастворимых ПЭК [8]. В настоящей работе в основном изучали реакцию между ПАК и ДДТМАБ. В первую очередь был определен состав нерастворимого ПЭК ПАК – ДДТМАБ, образующегося в кислых средах, при добавлении возрастающих количеств раствора ДДТМАБ к раствору ПАК при постоянном pH 3 в отсутствие низкомолекулярных солей. Осадок ПЭК отделяли в препаративной ультракентрифуге и в надосадочной жидкости определяли концентрацию остаточной ПАК. На рис. 1 (кривая 1) приведена зависимость концентрации ПАК в надосадочной жидкости от состава смеси реагентов $z=[ДДТМАБ]/[ПАК]$ при pH 3.

Видно, что в интервале изменения состава реакционной смеси $0 < z < 0,17$ концентрация ПАК линейно уменьшается с увеличением содержания ДДТМАБ в смеси, что указывает на образование нерастворимого ПЭК постоянного состава, не зависящего от состава реакционной смеси z . При $z=0,17$ в надосадочной жидкости не обнаруживается свободная ПАК. Заметим, что в том же интервале изменения состава реакционной смеси не обнаруживается свободный ДДТМАБ. Следовательно, при $z=0,17$ оба компонента количественно включены в частицу ПЭК и, таким образом,

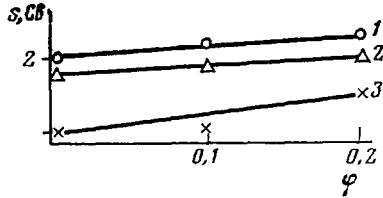


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость коэффициента седиментации S от состава ПЭК ПАК – ДДТМАБ при различной ионной силе раствора; [NaBr], моль/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25. [ПАК] = 0,03 осново-моль/л

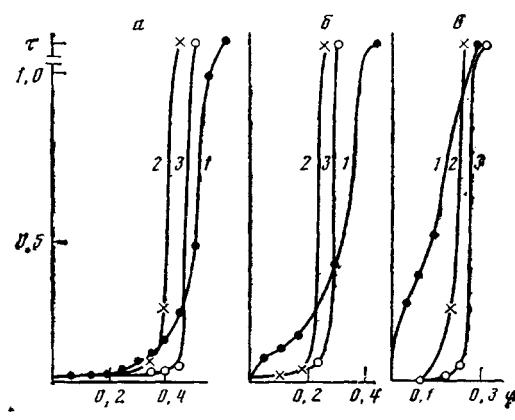


Рис. 4

Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования раствора ПАК растворами ДДТМАБ (a), ТДТМАБ (б), ОДТМАБ (в) при различной ионной силе раствора; [NaBr] моль/л: 1 – 0; 2 – 0,15; 3 – 0,25

имеем дело с нерастворимым НПЭК. В дальнейшем состав реакционной смеси, совпадающей с составом частиц НПЭК, $\varphi = [\text{ДДТМАБ}]/[\text{ПАК}]$ (в данном случае в квадратных скобках указаны число ионов ПАВ и звеньев ПАК, включенных в частицу НПЭК) будем называть характеристическим, $\varphi_{\text{хар}}$.

Видно, что характеристический состав НПЭК, ПАК – ДДТМАБ при $\text{pH } 3 \quad \varphi_{\text{хар}}=0,17$. Приведенные данные показывают, что в интервале состава смеси $0 < z < 0,17$ в системе существуют нерастворимый ПЭК и макромолекулы ПАК, находящиеся в разбавленной фазе. По мере увеличения содержания ДДТМАБ в указанном интервале состава смеси изменяется лишь весовое отношение НПЭК и ПАК, а состав НПЭК остается постоянным, равным характеристическому составу НПЭК в данных условиях. Иными словами, реакция линейного полиэлектролита с мицеллобразующим ПАВ сопровождается отчетливо выраженным неравномерным распределением ионов ПАВ по цепочкам линейного компонента. Возможные причины такого протекания реакции будут рассмотрены ниже. На рис. 1 (кривая 2) приведена зависимость глубины превращения в реакции ПАК – ПАВ от состава реакционной смеси z , рассчитанная из данных потенциометрического титрования согласно работе [8]. Под глубиной превращения в межмакромолекулярной реакции θ , как и ранее, будем понимать отношение числа ионногенных групп полиэлектролита, образовавших солевые связи с ионами ПАВ, к общему числу ионногенных групп полиэлектролита, включенного в частицу ПЭК, т. е. $\theta_{\text{ПАК}} = P/[\text{ПАК}]$, где P – число ионногенных групп ПАК, образовавших солевые связи с ионами ПАВ, $[\text{ПАК}]$ – число карбоксильных групп ПАК, включенных в частицу ПЭК.

Видно, что при малом содержании ДДТМАБ в растворе ($z < 0,2$) θ практически линейно увеличивается с ростом z , а при дальнейшем повышении содержания ДДТМАБ в реакционной смеси глубина превращения в реакции перестает изменяться с ростом z . Существенно, что степень электростатического связывания, равная глубине превращения в реакции θ , существенно меньше величины $\varphi_{\text{хар}}$, характеризующей общее количество ионов ДДТМАБ, включенных в частицы ПЭК. Так, характеристический состав нерастворимого ПЭК $\varphi_{\text{хар}}=0,17$, а глубина превращения θ не превышает 0,1. Это означает, что только около половины катионных ПАВ, включенных в частицы НПЭК, образуют солевые связи с ионизованными звеньями ПАК. Остальные дифильные катионы ПАВ удерживаются в частицах благодаря неполярным взаимодействиям между неполярными алифатическими радикалами ДДТМАБ. Полученные результаты

хорошо согласуются с представлениями о строении таких ПЭК, приведенных в работах [8, 9]. Согласно этим представлениям, ПЭК, образованный линейным полиэлектролитом и ионами ПАВ, представляется в виде мицелл, электростатически связанных с полимерной цепочкой. В этих мицеллах лишь часть дифильных ионов образует с полиэлектролитом ионные пары, а другая часть включена в мицеллы за счет неполярных взаимодействий между алифатическими радикалами ионов ПАВ. Схематически частицы такого НПЭК показаны на рис. 6 работы [8].

Титрование НПЭК характеристического состава $\varphi_{\text{зап}}=0,17$ щелочью сопровождается ростом глубины превращения в реакции, которая достигает значения $\theta=1$ при pH 5. В этих условиях значения величин φ и θ совпадают, т. е. все ионы ПАВ, включенные в частицу НПЭК, образуют солевые связи с ионизированными звенями ПАК. Дальнейшее титрование все еще нерастворимых НПЭК щелочью приводит к ионизации свободных звеньев ПАК, включенных в частицы таких ПЭК в избытке, и как следствие этого при pH 6 наблюдается растворение частиц НПЭК. Подобные превращения нерастворимых НПЭК в растворимые обнаружены и описаны ранее для НПЭК, образованных парами противоположно заряженных линейных полиэлектролитов [1]. Водорастворимые НПЭК, образованные ПАК и ДДИМАБ, могут быть получены и путем непосредственного смешения растворов ионизированной ПАК и ионов ДДИМАБ, взятых в неэквимольных соотношениях, например в нейтральных и слабощелочных средах в присутствии небольшого количества простых солей (0,03 м. NaBr). На рис. 2 (кривая 1) приведена кривая турбидиметрического титрования натриевой соли ПАК ПАНа раствором ДДИМАБ при pH 7. Видно, что смесь растворов ПАНа и ДДИМАБ остается прозрачной до значений состава $z=0,2$, т. е. в области составов смеси $0 < z < 0,2$ образуются водорастворимые НПЭК.

Водорастворимые НПЭК изучены в данной работе методом скоростной седиментации. На всех седиментограммах гомогенных смесей ПАНа – ДДИМАБ неизменно обнаруживается один симметричный пик. Наслоение растворителя в ячейку с раствором в опытах по скоростной седиментации не изменяет форму седиментационного пика. Это указывает на то, что в гомогенных смесях ПАНа – ДДИМАБ отсутствует свободный компонент с низким значением коэффициента седиментации, т. е. ДДИМАБ. Таким образом, седиментационный пик следует отнести к седиментации частиц НПЭК. На рис. 3 приведена зависимость коэффициента седиментации частиц НПЭК ПАК – ДДИМАБ от состава поликомплекса φ . Видно, что увеличение φ приводит лишь к незначительному росту коэффициента седиментации. Небольшие различия коэффициентов седиментации макромолекул ПАНа и частиц водорастворимых НПЭК не позволяют, к сожалению, сделать сколь-нибудь определенные выводы о характере распределения ионов ПАВ по макромолекулам ПАК в таких системах.

НПЭК, образованный линейными полиэлектролитами и ионами ПАВ, как и НПЭК, образованный парами противоположно заряженных линейных полиэлектролитов, по-видимому, следует рассматривать как своеобразные блок-сополимеры, состоящие из чередующихся гидрофильных и гидрофобных блоков. Гидрофобные двухтяжные блоки представляют собой последовательности звеньев ПАНа, образовавшие солевые связи с противоположно заряженными дифильными ионами ПАВ, их количество и протяженность должны зависеть от состава НПЭК. Гидрофильные однотяжные блоки – это последовательности ионизированных звеньев ПАНа. Наличие последних обуславливает растворимость частиц НПЭК. Такая модель рассмотрена в работах [9, 11] в связи с проблемой взаимосвязи между первичной, вторичной и третичной структурами, а также самонастройки в поликомплексах, образованных ионногенными полипептидами и ионами ПАВ.

Звенья ПАНа, включенные в водорастворимый НПЭК в избыточном количестве, способны связывать дополнительное количество ионов ДДИМАБ. Из рис. 2 видно, что повышение содержания катионов ДДИМАБ в реакционной смеси сверх некоторого предельного количества,

равного в исследуемом случае $z_{\text{пред}}=0,2$, приводит к резкому увеличению мутности системы, свидетельствующему об образовании нерастворимых ПЭК. Состав нерастворимых ПЭК, как и ранее, определяли, анализируя состав надосадочной жидкости после отделения осадка ПЭК в центрифуге, а также элементным анализом осадка. Результаты анализа разбавленной фазы приведены на рис. 2 (кривая 2). Видно, что при $z<0,2$ в растворе обнаруживается весь введенный в реакцию ПАНа, что вполне естественно. При $z>0,2$ концентрация ПАН в разбавленной фазе линейно уменьшается с ростом z . Это свидетельствует об образовании нерастворимого ПЭК неизмененного состава. Данные элементного анализа осадков ПЭК показывают, что увеличение содержания ПАВ в смеси приводит к накоплению в концентрированной фазе стехиометричного ПЭК (СПЭК) с $\varphi=1$.

Таким образом, взаимодействие линейного синтетического полизлектролита с мицеллообразующими ПАВ, приводящее к образованию нерастворимых ПЭК, сопровождается отчетливо выраженной неоднородностью распределения дифильных ионов ПАВ по цепочкам полизлектролита. Так, в гетерогенных смесях ПАНа – ДДТМАБ в интервале составов смеси $0,2 < z < 1$ при pH 7 в системе существуют нерастворимый СПЭК и растворимый НПЭК состава $\varphi=0,2$. Изменение мольного соотношения реагентов изменяет лишь весовое соотношение СПЭК и НПЭК. Ранее подобное явление наблюдалось для ИЭК, образованных парой противоположно заряженных линейных полизлектролитов [1, 2], линейными поликатионами и глобулярными белками [3], а также линейными поликатионами и частицами золя поликремневой кислоты [4]. В описанном в настоящей статье случае неравномерное распределение ионов ПАВ по цепочкам ПАНа, по-видимому, объясняется теми же причинами, что и в цитируемых работах.

В НПЭК состава $\varphi=0,2$ лишь 20% от всех функциональных групп линейного полизлектролита образуют солевые связи с ионами ПАВ, а основная часть звеньев поликатиона включена в петли. При выделении таких частиц в концентрированную фазу значительная доля звеньев поликатиона стремится выделиться в разбавленную фазу. Этот процесс сопровождается, с одной стороны, повышением энтропии системы, с другой стороны, количество ионных связей, образуемых компонентами при перераспределении ионов ПАВ по цепочкам полизлектролита, может практически не меняться. Заметим, что необходимым условием такого перераспределения является обмен ионами ПАВ между частицами НПЭК.

Водорастворимые НПЭК образуются также и в результате реакции высших алкилтриметиламмоний бромидов с ПАНа в водно-солевых средах. На рис. 4 приведены кривые турбидиметрического титрования раствора ПАНа растворами ДДТМАБ, ТДТМАБ и ОДТМАБ в присутствии различных количеств низкомолекулярного электролита NaBr. Видно, что в водно-солевых средах при $I>0,1$ м. все гомологи ПАВ способны образовывать водорастворимые НПЭК с поликатионами ПАК. Сравнение коэффициентов седиментации НПЭК с коэффициентами седиментации отдельных компонентов показывает, что эти НПЭК следует рассматривать как своеобразные макромолекулярные соединения.

Существенное влияние на образование водорастворимых НПЭК между ПАНа и различными гомологами алкилтриметиламмоний бромидов оказывает наличие в растворе различных солей. На рис. 4 (кривая 1) приведены кривые турбидиметрического титрования раствора ПАНа растворами гомологов ПАВ в отсутствие добавок низкомолекулярной соли. В смесях ПАНа и ДДТМАБ наблюдается образование гомогенных растворов НПЭК, предельный состав которых равен $\varphi_{\text{пред}}=0,2$. В то же время при титровании раствора ПАНа растворами ТДТМАБ и ОДТМАБ уже введение первых порций ПАВ приводит к помутнению системы, т. е. к образованию нерастворимых ПЭК. В присутствии низкомолекулярной соли NaBr (рис. 4, кривая 2) на кривых турбидиметрического титрования ясно видна область составов реакционной смеси, при которой образуются водорастворимые НПЭК, причем увеличение ионной силы раствора сопровож-

дается уширением этой области, или (что то же самое) ростом значений предельных составов НПЭК, сохраняющих растворимость в водно-солевых средах.

Из приведенных данных следует, что образование водорастворимых НПЭК линейных поликатионов с ионами ПАВ возможно лишь в присутствии низкомолекулярного электролита. Ранее аналогичное влияние простых солей на образование НПЭК парой противоположно заряженных полиэлектролитов было описано в работе [1]. Роль низкомолекулярного электролита в реакциях гомологов ПАВ с линейными полианионами, приводящих к образованию водорастворимых НПЭК, может быть определена исходя из следующих соображений. Выше отмечалось, что частицы водорастворимых НПЭК следует рассматривать как своеобразные блок-сополимеры, в которых гидрофобные блоки чередуются с гидрофильными. Необходимым условием образования структур такого типа является миграция ионов ПАВ по цепочкам линейного полиэлектролита. В противном случае, т. е. когда миграция затруднена, в результате реакции будут образовываться НПЭК, в которых ионы ПАВ статистически распределены по цепочке полиэлектролита. Для описания подобных структур более подходящей является модель статистического сополимера. При таком распределении ионов ПАВ по макромолекулам линейного полиэлектролита невозможно образование сколь-нибудь протяженных последовательностей ионизованных звеньев ПАНа, ответственных за растворение частиц НПЭК. Поэтому в отсутствие низкомолекулярного электролита взаимодействие гомологов катионных ПАВ с ионизованными цепочками ПАНа приводит к образованию нерастворимых продуктов реакции.

В результате введения в реакционную смесь низкомолекулярного электролита последний конкурирует за образование солевых связей с компонентами межмолекулярной реакции, и прочность солевых связей между ионизованными карбоксильными группами ПАНа и четвертичными аммониевыми группами ПАВ с увеличением ионной силы уменьшается. Вследствие этого становится возможной миграция ионов ПАВ по цепочке полиэлектролита. Именно в таких условиях цепочка полианиона принимает конформацию, отвечающую компромиссу между максимальным числом контактов гидрофобных групп ионов ПАВ, включенных в частицы ПЭК, и минимуму энтропийных напряжений цепочки поликислоты. Наилучшим образом этим требованиям удовлетворяет модель блок-сополимера, описанная выше. Впервые идея о «самонастройке» макромолекул, имеющих переменную первичную структуру, была высказана в работе [11].

Количество низкомолекулярного электролита, необходимое для образования водорастворимых НПЭК, увеличивается с ростом длины гидрофобного заместителя гомологов катионных ПАВ (рис. 4). Это, по-видимому, связано с гидрофобными взаимодействиями неполярных заместителей ионов ПАВ с цепочкой полианиона, приводящими к дополнительной стабилизации солевых связей между ионизованными карбоксильными группами ПАНа и четвертичными аммонийными группами ионов ПАВ.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные показывают, что взаимодействие линейных синтетических полиэлектролитов с ПАВ могут приводить, как и в случае реакций между парой противоположно заряженных макромолекул, к образованию стехиометрических, нерастворимых в водных и водно-солевых средах и растворимых нестехиометрических ПЭК. Нестехиометрические ПЭК следует рассматривать как индивидуальные макромолекулярные соединения, строение и свойства которых зависят от ионной силы раствора и состава ПЭК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Зезин А. Б. Успехи химии, 1982, т. 51, № 9, с. 1447.
2. Харенко О. А., Харенко А. В., Калюжная Р. И., Изумрудов В. А., Касацкин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2719.
3. Зезин А. Б., Касацкин В. А., Кабанов В. А., Харенко О. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1519.

4. Ермакова Л. Н., Фролов Ю. Г., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 23, № 10, с. 2388.
5. Ермакова Л. Н., Нусс П. В., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1391.
6. Крюкова Г. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1978.
7. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1979, с. 190.
8. Зезин А. Б., Бакеев Н. Ф., Фельдштейн М. М. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 4, с. 279.
9. Зезин А. Б., Фельдштейн М. М. Молек. биология, 1974, т. 8, № 1, ст. 142.
10. Мусабеков К. Б., Авилов Ж. К., Самсонов Г. В. Коллоид. журн., 1978, № 4, с. 694.
11. Кабанов В. А. В кн.: Успехи физики и химии полимеров. М.: Химия, 1973, с. 283.
12. Кабанов В. А., Мустафаев М. И., Евдаков В. П., Антипина А. Д. Молек. биология, 1977, т. 11, № 5, с. 582.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию:
19.XI.1984

NONSTOICHIOMETRIC POLYELECTROLYTE COMPLEXES OF POLYACRYLIC ACID AND CATIONIC SURFACTANTS

Ibragimova Z. Kh., Kasaikin V. A., Zezin A. B., Kabanov V. A.

Summary

The macromolecular reactions of cationic surfactants with polyacrylic acid have been studied. In acidic media ($\text{pH}=3$) the nonstoichiometric polyelectrolyte complexes (PEC) of the constant composition are formed being insoluble in aqueous media. In neutral and slightly basic media ($\text{pH} \geq 7$) the formation of both water-soluble nonstoichiometric and insoluble stoichiometric PEC is possible. The dependence of conditions of formation of water-soluble nonstoichiometric PEC on the length of the nonpolar fragment of the surfactant molecule and on the content of low-molecular electrolyte has been studied. An increase of the length of the nonpolar fragment results in decrease of concentrations of components corresponding to formation of soluble nonstoichiometric PEC.