

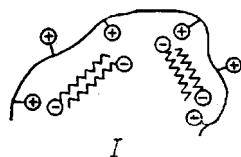
УДК 541(64+183.12+8)

**ИЗУЧЕНИЕ МИКРООКРУЖЕНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО СДВИГА
КРАСИТЕЛЯ**

Копейкин В. В., Афанакина Н. А., Фазиль Г. А.,
Сантурян Ю. Г.

Методом спектрального сдвига красителя (метилоранж) оценено микроокружение полиэлектролитных комплексов додецилсульфата натрия с сополимером N-винилпирролидона и иодэтилата N,N-диэтиламиноэтилметакрилата. Установлено, что в водных растворах комплексов в зависимости от соотношения компонентов и ионной силы формируется два типа упорядоченных структур, характеризующихся различной гидрофобностью микроокружения. Методом вискозиметрии установлено, что комплексы с повышенной гидрофобностью микроокружения характеризуются меньшими гидродинамическими размерами.

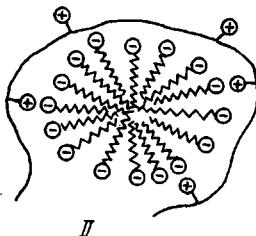
Комплексообразование полиэлектролитов с молекулами ПАВ — один из интереснейших случаев ассоциации полимеров с низкомолекулярными веществами в водной среде. Закономерности и особенности этого процесса, обусловленные спецификой дифильного строения молекул ПАВ, изучали с использованием метода потенциометрического титрования [1] и метода поляризованной люминесценции [2, 3]. На примере полиэлектролитных комплексов (ПЭК) высших алкилсульфатов с сополимерами винилпирролидона и виниламина установлено [2], что стабильность и сам механизм формирования ПЭК зависит от природы ПАВ и мольного отношения ПАВ и звеньев катионного сомономера (КС) в сополимере. Даже при очень низких значениях отношений ПАВ : КС на цепи поликатиона сразу появляются отрицательные заряды за счет необычного явления — «парной посадки» дифильных ионов на макромолекулу [2]. В силу фиксации молекул ПАВ на цепи полиэлектролита за счет электростатических взаимодействий происходит повышение локальной концентрации ПАВ вблизи полимерной цепи, и возникающие при этом гидрофобные взаимодействия алкильных радикалов ПАВ с полимерной цепью приводят к ее деформации и уменьшению внутримолекулярной подвижности полимера и алкильных радикалов ПАВ [2, 3]. В интервале отношений ПАВ : КС = 0,5–2,0 (в зависимости от длины алкильной цепи ПАВ) наблюдается [2] максимальное уменьшение внутримолекулярной подвижности поликатиона при его взаимодействии с анионными ПАВ и образуются ПЭК структурного типа



I

При мольных отношениях ПАВ : КС > 1, а также при общих концентрациях ПАВ, превышающих величину ККМ, гидрофобные взаимодействия алкильных радикалов ПАВ между собой инициируют образо-

вание внутримолекулярных ансамблей ПАВ и формирование ПЭК иной структуры

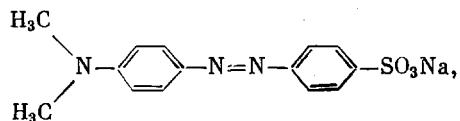


II

Образование таких внутримолекулярных мицеллярных агрегатов приводит к двум важным эффектам: во-первых, алкильные цепи молекул ПАВ, входящих в мицеллу, экранируются от внутрицепных контактов с макромолекулой, что приводит к возрастанию внутримолекулярной подвижности поликатиона [2]; во-вторых, ввиду того что внутримолекулярные мицеллы ПАВ несут высокий эффективный заряд того же знака, что и ПАВ в растворе, из-за электростатического отталкивания блокируется связывание свободных ионов ПАВ с положительно заряженными группами полиэлектролита. Вследствие этого состав формирующихся ПЭК может существенно отличаться от состава исходной смеси ПАВ – полимер, особенно в области значений ПАВ : КС $\gg 1$. Например, в случае полидиметиламиноэтилметакрилата [1] эффективность использования положительно заряженных групп полиоснования для связывания анионов ПАВ не превышает 25%, хотя в целом за счет мицеллообразования ПАВ полиэлектролитный комплекс может содержать сверхэквивалентное по отношению к катионным группам полимера количество молекул ПАВ [1]. Такие нестехиометрические ПЭК (типа II), представляющие собой мицеллы ПАВ, стабилизированные электростатическим взаимодействием с полиэлектролитной цепочкой, характеризуются более высокой внутримолекулярной подвижностью полимера, чем комплексы типа I [2].

Если методы потенциометрического титрования и поляризованной люминесценции дают определенную информацию о стабильности ПЭК и механизме их образования, то методы, позволяющие оценивать микроокружение сформировавшихся комплексов, ранее не применяли.

В данной работе с целью оценки гидрофильно-гидрофобного баланса, характеризующего микроокружение, генерируемое ПЭК, использовали спектральный сдвиг максимума поглощения красителя метилового оранжевого (МО) – 4'-диметиламиноазобензол-4-сульфоната натрия

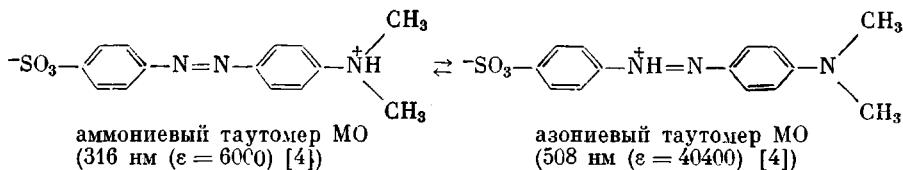


так как положение максимума поглощения МО весьма чувствительно к изменению микроокружения молекул МО [4]. Максимумы в спектрах поглощения МО в воде и углеводородах лежат в областях 463–465 и 420–430 нм соответственно.

Известно, что в водных растворах МО имеет кривые поглощения, состоящие из двух перекрывающихся полос, более низкоэнергетическая из которых интерпретируется [4] как принадлежащая сольвату МО, имеющему водородную связь между молекулой воды и азогруппой МО. Детальный анализ спектральных изменений МО в смешанных водно-органических растворителях и факторов, влияющих на эти изменения, показывает, что сдвиг максимума поглощения МО обусловлен сдвигом равновесия между разновидностями сольватов МО (стабилизированных и нестабилизированных водородной связью [4]), а также изменением структуры самой воды, взаимодействующей с красителем [5].

Длинноволновый сдвиг максимума поглощения МО при переходе от воды к водно-органическим смесям, содержащим небольшое количество

органического растворителя, связан с усилением дальнего порядка в структуре воды [4], что приводит к специфическим сольватационным изменениям молекул МО и сдвигу таутомерного равновесия азониевого и аммониевого иона МО в сторону образования азониевого таутомера в результате его стабилизации за счет образования водородной связи между молекулами воды и азогруппой МО

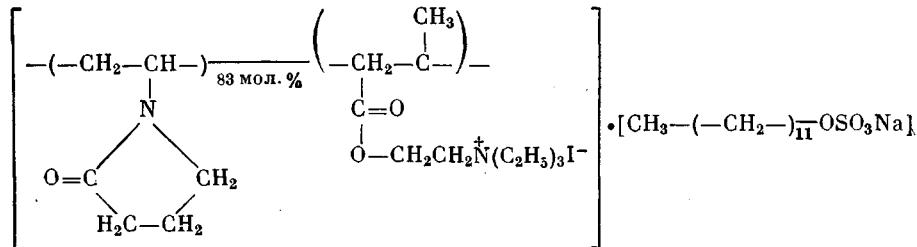


Следует отметить, что длинноволновый сдвиг максимума поглощения МО и других родственных красителей, индуцированный изменением структурных характеристик воды, отмечен не только в водно-органических смесях, обогащенных водой, но и в водных растворах полимеров [5].

Коротковолновый сдвиг максимума поглощения МО наблюдается при переходе от воды в менее полярную среду, например при сорбции МО в гидрофобных центрах белков, мицелл ПАВ и синтетических полимеров [4], и также обусловлен сольватационными изменениями молекул МО. Известно [6–8], что сорбция органических анионов в гидрофобные полости полимерных и мицеллярных систем катионного типа сопровождается уменьшением локальной концентрации протонов вблизи анионов в результате их частичной или полной дегидратации в гидрофобном микроокружении и, как следствие этого, кажущимся сдвигом величины pK_a сорбированного аниона. В случае МО изменение степени его ионизации сопровождается коротковолновым сдвигом максимума поглощения МО, а в случае анионных нуклеофилов – экстраординарным изменением реакционной способности нуклеофила, в частности в реакции гидролиза сложноэфирной связи [7, 8].

Таким образом, МО является удобным высокочувствительным индикатором, позволяющим оценивать гидрофильно-гидрофобный баланс в сорбционных центрах полимерных и мицеллярных систем и получать ценную информацию о структуре этих полимерных и мицеллярных агрегатов в целом. Возможность использования МО для этих целей была ранее продемонстрирована при оценке микроокружения производных полиэтиленимина [6], а также сывороточного альбумина [9].

В данной работе исследовали ПЭК додецилсульфата (ДДС) натрия различного состава на основе сополимера винилпирролидона (ВП) и иодэтилата N,N-диэтиламиноэтилметакрилата (КС), представляющие практический интерес как антимикробные агенты [10]



Мольное отношение ДДС : КС варьировали в диапазоне 0,125–6,0.

При введении красителя в растворы этих ПЭК происходит сорбция МО в гидрофобные полости комплексов и сдвиг ионизационного равновесия красителя, сопровождающийся соответствующими спектральными изменениями, типичный вид которых приведен на рис. 1.

В условиях проведения эксперимента, результаты которого представлены на рис. 2, введение МО в водные растворы индивидуальных компонентов комплекса (сополимер ВП – КС в интервале концентраций

Рис. 1. Спектры поглощения МО в воде (1) и в растворе ПЭК сополимера ВП - КС и ДДС при мольном отношении ДДС : КС = 0,5 (2). [МО] = $6 \cdot 10^{-3}$; [ДДС] = $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ионная сила раствора 0,01 моль/л (KCl); pH 9,18; 25°

Рис. 2. Влияние концентрации ДДС на спектральные сдвиги МО в растворах ПЭК додецилсульфата. $[ДДС] \cdot 10^{-3} = 4$ (1), 13 (2) и 19,6 моль/л (3). Ионная сила 0,01 моль/л (KCl); pH 9,18; 25°

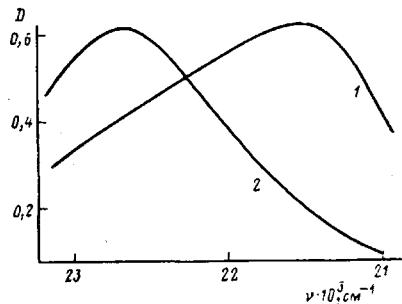


Рис. 1

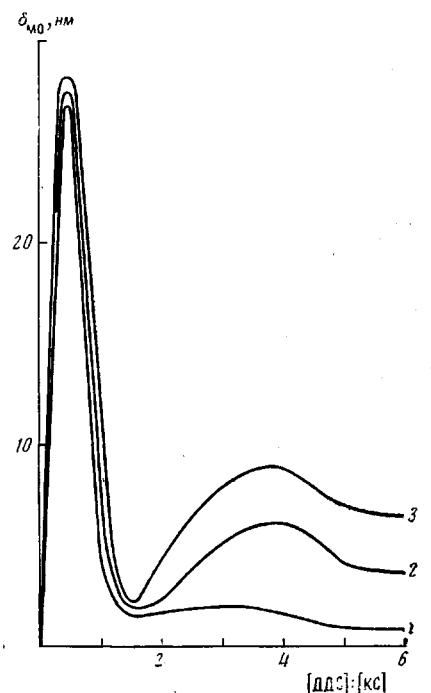


Рис. 2

0,155–1,256% и ДДС в интервале концентраций $4 \cdot 10^{-3}$ – $19,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л не сопровождалось изменением положения максимума поглощения МО ($464,3 \pm 0,2$ нм). Таким образом, наблюдаемые спектральные сдвиги соответствуют истинному сдвигу максимума поглощения МО, вызванному ПЭК. Истинные коротковолновые сдвиги полосы поглощения МО в растворах ПЭК при различных мольных отношениях ДДС : КС и варьируемых общих концентрациях ДДС представлены на рис. 2.

Интересно, что характер изменения микроокружения ПЭК додецилсульфата при повышении общей концентрации ДДС в растворе зависит от структуры ПЭК. Комплексы типа I (ДДС : КС = 0,125–1,5) малочувствительны к повышению концентрации ДДС в растворе от $4 \cdot 10^{-3}$ (0,47 КМ) до $19 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2,31 КМ), тогда как степень гидрофобности микроокружения комплексов типа II (ДДС : КС = 2,0–6,0) существенно возрасала. В изученном диапазоне концентраций ДДС наблюдали линейную корреляцию спектрального сдвига МО в растворе комплекса (ДДС : КС = 4,0) от общей концентрации ДДС (коэффициент корреляции 0,976).

Особенно важно, что на зависимости спектрального сдвига МО от состава ПЭК отмечается наличие двух ярко выраженных максимумов, соответствующих определенным составам ПЭК (мольное отношение ДДС : КС = 0,5 и мольное отношение ДДС : КС = 3–4), характеризующихся повышенной гидрофобностью сорбционных центров. Если наиболее упорядоченные комплексы структурного типа I были известны [2], то формирование наиболее упорядоченных структур типа II (с высокими мольными отношениями ПАВ : КС), оцениваемых в параметрах поляризованной люминесценции, не наблюдалось [2]. Таким образом, метод спектрального сдвига красителя, использованный для оценки микроокружения ПЭК поверхностно-активных веществ, позволил выявить среди ПЭК структурного типа II уникальные структуры со специфическим микроокружением.

Измерение характеристической вязкости ПЭК додецилсульфата различного состава в 0,1 м. растворах солей показало, что гидродинамические свойства этих комплексов зависят от мольного отношения ДДС : КС в комплексе. Как видно из рис. 3, резкое уменьшение характеристиче-

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости водно-солевых растворов комплексов при 25° от состава ($[ДДС]=7 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 1 – растворы ПЭК в 0,1 м. KCl; 2 – растворы ПЭК в 0,1 м. $MgSO_4$.

Рис. 4. Влияние добавок минеральных солей на истинный спектральный сдвиг МО в водных растворах комплексов различного состава: 1 – коротковолновый спектральный сдвиг МО в растворах ПЭК с ионной силой 0,1 моль/л (KCl); 2 – МО в растворах ПЭК с ионной силой 0,1 моль/л (KCl); 3 – МО в растворах ПЭК с ионной силой 0,1 моль/л (NaCl); 4 – МО в растворах ПЭК с ионной силой 0,1 моль/л ($MgSO_4$). pH 9,18; $[ДДС]=7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 25°

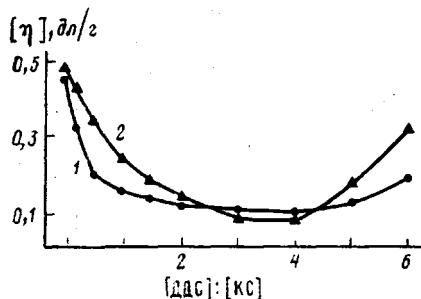


Рис. 3

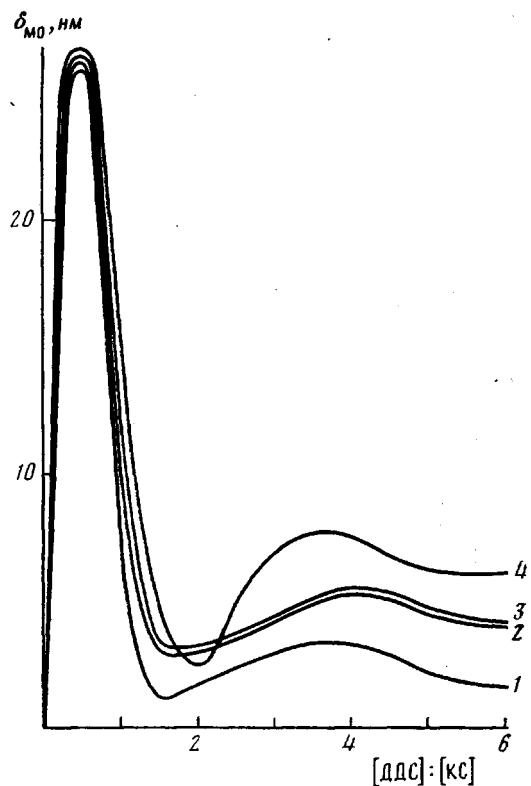


Рис. 4

ской вязкости сополимера ВП – КС при образовании ПЭК соответствует прогрессирующей компактизации ПЭК при увеличении отношений ДДС : КС вплоть до значения 4. Аналогичное изменение гидродинамических размеров было отмечено и в случае ПЭК на основе анионного полиэлектролита и катионного ПАВ, хотя минимальной внутримолекулярной подвижностью характеризовались ПЭК с невысокими мольными отношениями ПАВ : анионный сомономер [3]. Это свидетельствует о том, что ПЭК, включающие в свою структуру мицеллы ПАВ, имеют меньшие гидродинамические размеры, чем ПЭК типа I, включающие в свою структуру ПАВ в виде димеров. Вероятно, это обусловлено более плотной пространственной упаковкой молекул ПАВ в мицеллах, электростатически взаимодействующих с полиэлектролитом.

Изменение степени гидрофобности микроокружения ПЭК при изменении состава ПЭК не коррелирует со степенью компактизации ПЭК, также как и изменение внутримолекулярной подвижности полимера [3]. Наибольшие спектральные изменения МО наблюдаются при его взаимодействии с комплексом типа I ($ДДС : KC = 0,5$), когда солюбилизация МО комплексом происходит за счет кулоновского и гидрофобного взаимодействия, а также при его взаимодействии с комплексом типа II ($ДДС : KC = 3-4$), когда солюбилизация МО комплексом протекает по механизму мицеллярного растворения. Минимальные спектральные изменения МО наблюдаются при отношении $ДДС : KC \approx 1,5$, соответствующем пограничной области между структурами ПЭК типа I и II. Очевидно, в этих условиях солюбилизации МО комплексом за счет гидрофобных взаимодействий препятствует электростатическое отталкивание анионов МО от ПЭК, несущего избыточный отрицательный заряд и имеющего экранированные положительные заряды на цепи полимера.

Обращает на себя внимание тот факт, что при мольных отношениях $ДДС : KC = 3-4$ в водном растворе сульфата магния исследуемые ПЭК имеют более низкую характеристическую вязкость, чем в водном растворе хлорида калия. Если гидрофобность микроокружения ПЭК типа II

действительно характеризует конформационное состояние комплекса, то более низкой характеристической вязкости ПЭК в 0,1 м. растворе сульфата магния должно соответствовать и более гидрофобное микроокружение ПЭК, чем в 0,1 м. растворе хлорида калия.

Как видно из рис. 4, введение низкомолекулярных электролитов в раствор ПЭК додецилсульфата приводит к повышению гидрофобности микроокружения комплексов типа I и II, причем соль двухвалентного металла оказывает на комплекс типа II более эффективное влияние, чем соли моновалентных металлов (калия и натрия). Можно предположить, что обмен катионов натрия в ДДС на ионы магния приводит к существенному уменьшению величины ККМ детергента и, как следствие этого, к увеличению степени гидрофобности микроокружения ПЭК структурного типа II.

Структурирующее действие ионов магния на ПЭК типа II подтверждается тем, что коротковолновый спектральный сдвиг МО в этом водно-солевом растворе ПЭК, содержащем ДДС в концентрации 0,47 ККМ, приблизительно соответствует по величине спектральному сдвигу МО, генерируемому ПЭК, содержащим ДДС в концентрации 2,3 ККМ (рис. 2).

В целом характер поведения ПЭК додецилсульфата при добавлении солей с учетом теоретических представлений о взаимодействии полионов с низкомолекулярными электролитами [11] указывает на определяющую роль гидрофобных взаимодействий анионного ПАВ с поликатионом в формировании комплексов, особенно типа I. Усиление гидрофобности сорбционных центров ПЭК типа II при увеличении ионной силы раствора, очевидно, связано с усилением гидрофобных взаимодействий алкильных радикалов детергента во внутримолекулярных мицеллах ПАВ за счет частичного экранирования анионных зарядов молекул ПАВ при добавлении солей, а также с проявлением первичного солевого эффекта [11], приводящего к усилению взаимодействий отрицательно заряженных внутримолекулярных мицелл ДДС с молекулами ДДС, находящимися в растворе. Конкурентный процесс — нарушение электростатических взаимодействий поликатиона с анионами ПАВ в водных растворах с высокой ионной силой не приводит к разрушению изучаемых систем, вероятно, в силу высокой плотности анионных зарядов на поверхности внутримолекулярных мицеллярных агрегатов.

Исходный сополимер ВП и КС получали известным способом [12] путем совместной полимеризации мономеров и алкилированием полученного сополимера иодистым этилом. Состав сополимера определяли методом кондуктометрического титрования, а молекулярно-массовые параметры оценивали методом ГПХ на стирогеле с использованием ДМФА в качестве элюента. Среднечисленная ММ неалкилированного сополимера составила 23 000 ($M_w/M_n = 1,35$).

ДДС и МО (препараты фирмы «Серва» с содержанием основного вещества более 99%) использовали без дополнительной очистки. Составы ПЭК контролировали по содержанию в них ДДС экстракционно-спектрофотометрическим методом с использованием красителя метилового синего [13]. Постоянную величину pH 9,18 водных растворов ПЭК поддерживали, используя стандартный буфер (раствор 0,01 моль/л тетрабората натрия). Контроль за величиной pH осуществляли на pH-метре — милливольтметре pH-673. Отклонения величины pH водных растворов комплексов не превышали 0,01 от заданного значения pH. Постоянную температуру растворов комплексов ($(25,0 \pm 0,1)^\circ$) при спектрофотометрировании поддерживали, используя термостатируемую ячейку спектрофотометра М-40.

Спектры МО записывали в программируемом циклическом режиме работы прибора с многократным дублированием регистрации спектра и распечаткой протоколов измерений на термочувствительной бумаге печатающего устройства прибора. Во всех случаях максимальное отклонение значений максимума поглощения МО от средних значений не превышало 0,4 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фельдштейн М. М., Зезин А. Б. Молек биол., 1974, т. 8, № 1, с. 142.
2. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Семисотнов Г. В., Соловский М. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1329.
3. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Соловский М. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1222.

4. Reeves R. L., Kaiser R. S., Maggio M. S., Sylvestre E. A., Lawton W. H. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, № 4, p. 628.
5. Reeves R. L., Kaiser R. S. In: Water Structure at the Water-Polymer Interface/Ed. by Yellinek H. H. G. N. Y.: Plenum Press, 1972, p. 56.
6. Okahata Y., Kunitake T. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 8, p. 1865.
7. Kunitake T., Shinkai S., Okahata Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, № 2, p. 540.
8. Kunitake T., Shinkai S., Hirotsu T. Biopolymers, 1976, № 5, p. 1143.
9. Klotz I. M., Burkhard R. K., Urquhart J. M. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 1, p. 202.
10. Соловский М. В., Афиногенов Г. Е., Панарин Е. Ф., Костун Г. И. Хим.-фарм. журн., 1980, № 11, с. 51.
11. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967. 398 с.
12. Панарин Е. Ф., Гаврилова И. И. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 4, с. 251.
13. Поверхностно-активные вещества: Справочник/Под ред. Абрамзона А. А., Гаевого Г. М. Л.: Химия, 1979, с. 350.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15.VII.1985

**STUDY OF MICROENVIRONMENT OF POLYELECTROLYTE COMPLEXES
OF SODIUM DODECYLSULFATE IN AQUEOUS SOLUTIONS
BY THE DYE SPECTRAL DISPLACEMENT METHOD**

Kopeikin V. V., Afanakina N. A., Fazil' G. A., Santuryan Yu. G.

S u m m a r y

Microenvironment of polyelectrolyte complexes of sodium dodecylsulfate with N-vinylpyrrolidone – N,N-diethylaminoethylmethacrylate copolymer has been evaluated by the dye (methyl orange) spectral displacement method. For various components ratios and ionic strength two types of ordered structures are formed characterized by different hydrophobicity of microenvironment. The complexes having the elevated hydrophobicity of microenvironment have the lower hydrodynamic dimensions.