

УДК 541(64+183.12+8)

**ВЛИЯНИЕ рН НА СОСТОЯНИЕ МИКРООКРУЖЕНИЯ  
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛКИЛСУЛЬФАТОВ  
НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

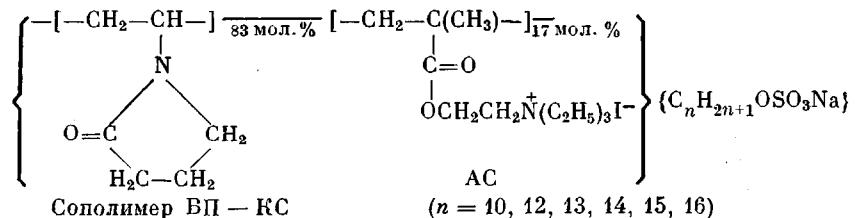
Копейкин В. В., Гаврилова И. И.

В водных растворах полиэлектролитных комплексов высших алкилсульфатов натрия на основе сополимера N-винилпирролидона и иодэтата N,N-диэтиламиноэтилметакрилата методом спектрофотометрического титрования метилоранжа оценено микроокружение комплексов различных структурных типов при варьируемых значениях pH. Показано, что гидрофильно-гидрофобный баланс микроокружения можно регулировать, меняя длину цепи алкилсульфата натрия, pH и ионную силу раствора.

Известно, что в водных растворах высшие алкилсульфаты (AC) натрия при взаимодействии с сополимером винилпирролидона (ВП) и виниламина (cationный сополимер — КС) образуют полиэлектролитные комплексы (ПЭК) двух структурных типов [1]. При величинах мольных отношений AC : КС до единицы образуются комплексы типа I, представляющие собой димеры AC, связанные за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий с поликатионом, а при AC : КС > 1 формируются ПЭК структурного типа II, представляющие собой внутримолекулярные мицеллы AC, стабилизированные электростатическим взаимодействием с полимерной цепью. Установлено [1], что возможна перестройка комплексов типа I в комплексы типа II при повышении гидрофобности AC, его концентрации в растворе, а также при увеличении ионной силы раствора.

Поскольку электростатические взаимодействия вносят существенный вклад в формирование ПЭК, степень ионизации макромолекулы и молекул AC должна влиять на микроокружение ПЭК (полярность микросреды в комплексе и степень гидрофобизации макромолекул электростатически связанными дифильными ионами или мицеллами AC). Однако изучение полиэлектролитных комплексов AC в этом отношении не проводилось.

В настоящей работе объектами исследования служили известные полиэлектролитные комплексы AC с антимикробной активностью [2] на основе сополимера ВП и иодэтата N,N-диэтиламиноэтилметакрилата, выступающего в качестве КС



Для изучения влияния pH среды на микроокружение полиэлектролитных комплексов AC использовали метод спектрофотометрического титрования метилоранжа (МО). Типичный вид кривых титрования МО представлен на рис. 1. Микроокружение исследуемых ПЭК оценивали по изменению спектральных характеристик МО, обусловленному не его

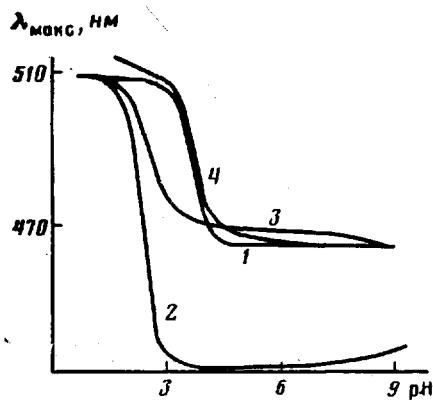


Рис. 1

Рис. 1. Кривые спектрофотометрического титрования МО ( $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в водных растворах ПЭК на основе додецилсульфата натрия (ДДС) при  $25^\circ$  и ионной силе раствора  $m_s \sim 0$ . 1 — МО в воде; 2 — МО в растворе ПЭК при ДДС : КС = 0,5, [ДДС] =  $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 3 — МО в растворе сополимера ВП — КС, [КС] =  $14 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 4 — МО в растворе ДДС, [ДДС] =  $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л

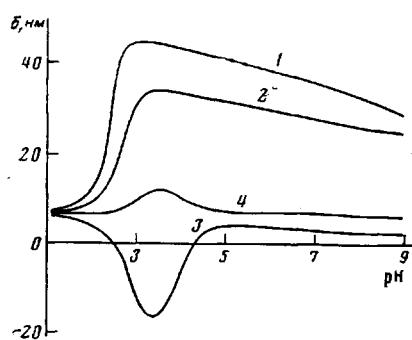


Рис. 2

Рис. 2. Истинные спектральные сдвиги максимума поглощения МО в растворах полиэлектролитных комплексов ДДС ([ДДС] =  $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при  $25^\circ$  и различных значениях pH и ионной силы раствора. 1 — ДДС : КС = 0,5;  $m_s \sim 0$ ; 2 — ДДС : КС = 0,5;  $m_s = 0,5$  (KCl); 3 — ДДС : КС = 4,0;  $m_s \sim 0$ ; 4 — ДДС : КС = 4,0;  $m_s = 0,5$  (KCl)

кислотно-основными индикаторными свойствами, а вызванному изменением микроокружения, в котором находится молекула МО [3]. Как видно из рис. 1, сдвиг кривой титрования МО в область более низких значений pH при титровании МО в присутствии ПЭК типа I (АС : КС = 0,5) эквивалентен кажущемуся сдвигу величины  $pK_a$  МО на две единицы  $pK_a$ , т. е. очень существенному увеличению доли анионной формы МО при его сорбции комплексом. Такая ситуация, как известно [4—6], соответствует высокой гидрофобности микроокружения сорбционных центров ПЭК и частичной или полной дегидратации молекул МО, сопровождающейся мощным коротковолновым сдвигом максимума его поглощения [3].

Истинный спектральный сдвиг  $\delta$  МО, генерируемый ПЭК в целом, определяли относительно положения максимума поглощения МО в воде и при данном значении pH за вычетом наблюдаемых спектральных сдвигов МО (с учетом их направления) в растворах индивидуальных компонентов ПЭК при соответствующих им концентрациях. Как видно на рис. 2, коротковолновый сдвиг спектра МО наблюдается в растворах полиэлектролитных комплексов АС типа I во всем изученном интервале pH и соответствует высокой степени гидрофобности [3] сорбционных центров комплексов данного типа.

Наиболее сильные спектральные изменения МО наблюдаются в растворах ПЭК при значениях pH, близких к величине  $pK_a$  красителя ( $pK_a$  МО 3,46 при  $25^\circ$  [7]). Это, очевидно, связано с усиленной сорбцией МО комплексом, так как в этих условиях сводится к минимуму электростатическое отталкивание одноименно заряженных групп красителя и АС. Так, при переходе от МО к родственному азокрасителю, метилово-му красному (МК), максимальные спектральные изменения в растворах тех же комплексов наблюдаются (рис. 3) при более высоких pH, соответствующих величине  $pK_a$  этого красителя ( $pK_a$  МК 5,00 при  $25^\circ$  [7]).

Отличительной особенностью полиэлектролитного комплекса АС типа II является то, что в области pH, близкой к величине  $pK_a$  красителя, они вызывают не коротковолновый, а длинноволновый сдвиг максимума поглощения МО и МК (рис. 2 и 3), сопровождающийся увеличением интенсивности полосы поглощения МО в 2 раза. Такое спектральное поведение МО, как известно [3, 8], соответствует попаданию молекул этого красителя в микроокружение, характеризующееся наличием в среде структурированных или поляризованных молекул воды, которые

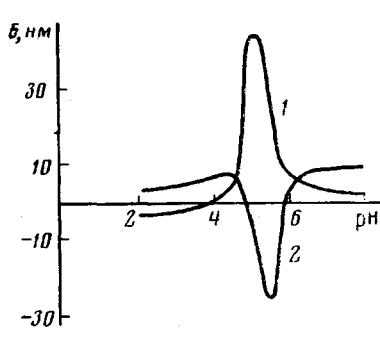


Рис. 3

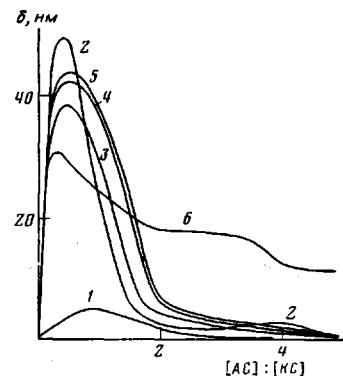


Рис. 4

Рис. 3. Истинные сдвиги максимума поглощения МК ( $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в растворах полиэлектролитных комплексов ДДС с мольными отношениями ДДС : КС = 0,5 и 4,0 при различных значениях pH;  $m_s \sim 0$ , [ДДС] =  $= 7 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 25°

Рис. 4. Истинные спектральные сдвиги максимума поглощения МО в водных растворах ПЭК на основе высших АС и сополимера ВП – КС при pH 3,56,  $m_s = 0,05$  (KCl), 25° и различных соотношениях [AC] : [KC] при [AC] =  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. 1 – ПЭК децилсульфата натрия, 2 – ПЭК додецилсульфата натрия, 3 – ПЭК тридекилсульфата натрия, 4 – ПЭК тетрадецилсульфата натрия, 5 – ПЭК пентадецилсульфата натрия, 6 – ПЭК гексадецилсульфата натрия

повышают степень гидратации молекул МО за счет водородных связей или ион-дипольных взаимодействий с атомами азота азо-группы красителя. Можно предположить, что изменение структурных характеристик воды в микроокружении комплексов типа II вызвано поляризацией молекул воды под действием сильного электрического поля, генерируемого внутримолекулярными мицеллами АС, несущими на своей поверхности отрицательный заряд высокой плотности.

В связи с тем, что в области pH, близкой к рН<sub>a</sub> МО, этот крашитель наиболее чувствителен, как индикатор микроокружения ПЭК, комплексы сополимера ВП – КС с другими АС изучали при величине pH 3,56 (стандартный буфер на основе кислого виннокислого калия). Как видно из рис. 4, при общих концентрациях АС в растворе ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ), изменение гидрофобности микроокружения, оцениваемой по истинным спектральным сдвигам МО, зависит нелинейно от длины алкильного радикала АС. В пределах структур ПЭК типа I образование комплексов с повышенной гидрофобностью микроокружения наблюдается при АС : КС = 0,5, за исключением гексадецилсульфата натрия, который формирует наиболее гидрофобные сорбционные центры ПЭК уже при АС : КС = 0,25. В пределах структур ПЭК типа II образование сорбционных центров с оптимумом гидрофобности наблюдается только у двух АС – додецил- и гексадецилсульфата натрия.

Можно предположить, что отсутствие тенденции к повышению гидрофобности микроокружения ПЭК при увеличении длины алкильного радикала АС обусловлено особенностями конформационного состояния ПЭК и эффектами стерического взаимодействия ансамблей АС с полиэлектролитной цепочкой. Это подтверждается тем, что при различных значениях pH и соответственно при различных степенях ионизации поликатиона и АС, зависимости величин спектральных сдвигов МО в растворах ПЭК от числа углеродных атомов в алкильном радикале АС характеризуются различными профилями (рис. 5).

В области низких значений pH гидрофобность микроокружения ПЭК была минимальной и практически не зависела от природы АС входящего в состав комплекса. При умеренно кислых pH (от 3 до 6) наблюдалось нормальное возрастание гидрофобности сорбционных центров ПЭК при

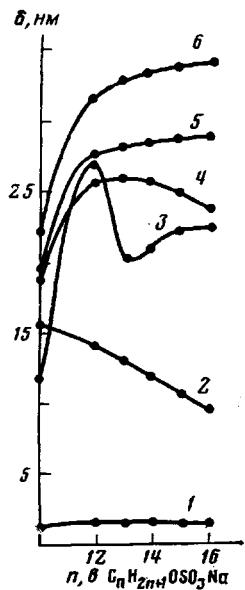


Рис. 5

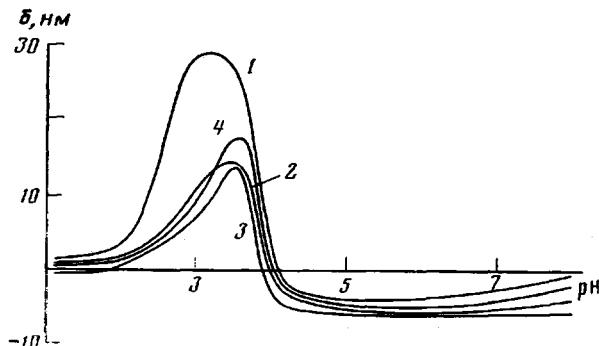


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость истинного коротковолнового сдвига максимума поглощения МО в растворах полиэлектролитных комплексов АС структурного типа I (АС:КС=0,5) от числа углеродных атомов в алкильном радикале АС при pH 2,5 (1); 8,0 (2); 3,0 (3); 7,0 (4); 6,0 (5) и 4,0 (6);  $m_s \sim 0$ , [АС]= $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 25°

Рис. 6. Наблюдаемые спектральные сдвиги МО в водных растворах сополимера ВП-КС и ПВП при различных значениях pH и ионной силы раствора; 25°, [ПВП]= $=7 \cdot 10^{-2}$  моль/л, концентрация сополимера ВП-КС 1,256 вес.% ( $7 \cdot 10^{-2}$  моль/л по звеньям ВП). 1 – МО в растворе ВП-КС при  $m_s \sim 0$ ; 2 – МО в растворе ВП-КС при  $m_s = 0,5$  (KCl); 3 – МО в растворе ПВП при  $m_s \sim 0$ ; 4 – МО в растворе ПВП при  $m_s = 0,5$  (KCl)

увеличении длины и соответственно гидрофобности алкильной цепи ПАВ. Аномальным поведением при pH 3,0 характеризовались ПЭК на основе додецилсульфата натрия, которые имели более высокую гидрофобность микроокружения, чем ПЭК на основе других АС. В нейтральной среде (pH 7,0) максимальной гидрофобностью характеризовались комплексы АС, содержащие в алкильной цепи от 12 до 14 атомов углерода, а в щелочной области (pH 8,0) гидрофобность микроокружения ПЭК практически линейно уменьшалась с увеличением длины алкильной цепи АС.

Ввиду того что в связывании МО с полиэлектролитными комплексами АС определенную роль могут играть звенья ВП катионного сополимера, так как поливинилпирролидон (ПВП) способен образовывать комплексы с органическими анионами, в том числе с додецилсульфатом натрия [9], а также с метилоранжем [10] и его аналогами [11], оценивали спектральное поведение МО в растворах сополимера ВП-КС и ПВП при различной ионной силе раствора. Как видно из рис. 6, увеличение ионной силы раствора сополимера ВП-КС при pH 2–4 приводит к снижению гидрофобности микроокружения сополимера и формированию сорбционных центров, идентичных сорбционным центрам ПВП, находящегося в растворе с ионной силой, близкой к нулю. Это свидетельствует о том, что в формирование комплексов катионного полиэлектролита с органическими анионами существенный вклад вносят электростатические взаимодействия, однако определяющими являются гидрофобные взаимодействия, как и в случае взаимодействия МО с ПВП [10]. Интересно, что в водных растворах сополимера ВП-КС и ПВП максимум поглощения МО претерпевает длинноволновый сдвиг, который, как известно [3], соответствует наличию в микроокружении МО поляризованных и структурированных молекул воды. Это согласуется с данными

о том, что в водных растворах ПВП на уровне элементарных звеньев имеет место равновесие сольватов лактамных колец ПВП, образованных за счет водородных связей либо с одной, либо с двумя молекулами воды [12], причем именно эти молекулы воды, поляризованные за счет взаимодействия с карбонильной группой лактамного кольца, ответственны за комплексообразование ПВП с органическими и неорганическими анионами [12, 13], а также за конформационное состояние макромолекул ПВП в воде [14].

При переходе от сополимера ВП – КС к полиэлектролитным комплексам АС, характер влияния ионной силы раствора на комплексы зависит от структурного типа комплекса, а также от величины pH раствора, как это видно из рис. 2.

Если комплексы структурного типа I (AC : KC=0,5) при повышении ионной силы раствора понижают степень гидрофобности своего микроокружения, подобно сополимеру ВП – КС, то ПЭК типа II (AC : KC=4,0) при увеличении ионной силы раствора повышают степень гидрофобности микроокружения очевидно в результате экранирования заряженных групп полимера и мицелл АС и усиления гидрофобных взаимодействий алкильных радикалов АС с полимерной цепью.

Таким образом, проведенное физико-химическое исследование полиэлектролитных комплексов АС показывает, что гидрофильно-гидрофобный баланс микроокружения ПЭК можно легко регулировать, изменения не только природу ПАВ, входящего в состав комплекса, но также и величину pH и ионную силу раствора. В частности, обнаруженный эффект усиления сорбции органических анионов под влиянием полиэлектролитных комплексов АС в области pH, соответствующей величине рK<sub>a</sub> органического иона, может иметь практическое значение, например при решении проблемы растворения в воде труднорастворимых веществ или при создании катализитических систем на основе гидрофобных анионных нуклеофилов.

Исходный сополимер ВП – КС с  $\bar{M}_n=2,3 \cdot 10^4$  ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,35$ ) получали известным способом [15]. Состав сополимера определяли кондуктометрическим титрованием, а ММ и ММР – методом ГПХ на стирогеле (элюент ДМФА). Красители (МО и МК – препараты фирмы «Серва» с содержанием основного вещества >99%) применяли без дополнительной очистки. В работе использовали ПВП с  $M=2,3 \cdot 10^4$  (коммерческий препарат фирмы «Loba Feinchemie», Австрия).

АС получали взаимодействием высших спиртов с хлорсульфоновой кислотой в хлороформе. После отгонки хлороформа и нейтрализации реакционной массы спиртовым раствором гидроокиси натрия АС очищали перекристаллизацией и экстракцией петролейным эфиром от примеси высших спиртов. Контроль за чистотой АС осуществляли методом ТСХ на стеклянных пластинках, покрытых силикагелем, с использованием смеси растворителей бутанол – уксусная кислота – вода в объемном соотношении 4 : 1 : 1. Для работы использовали хроматографически чистые алкилсульфаты. Спектрофотометрическое титрование МО проводили, последовательно изменяя кислотность растворов на 0,1 единицы pH путем добавления микролицеств 1 н. соляной кислоты с помощью автоматического микродозатора ПЛ 01-200. При этом величина ионной силы растворов практически не изменялась, и отклонение ионной силы от начального значения к концу титрования не превышало 0,001 моль/л. Спектрофотометрирование растворов с фиксированной величиной pH проводили при  $25 \pm 0,1^\circ$  с использованием термостатируемой ячейки спектрофотометра М-40 («Карл Цейсс», ГДР). Во всех случаях максимальное отклонение значений максимума МО от среднего значения (пяти-семи-кратное дублирование записи спектра) не превышало 0,4 нм. Контроль за величиной pH растворов в ходе титрования осуществляли на pH-метре-милливольтметре типа pH-673.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Семисотнов Г. В., Соловский М. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1329.
2. Соловский М. В., Афилогентов Г. Е., Панарин Е. Ф., Коетун Г. И. Хим.-фармацевт. журн., 1980, № 11, с. 51.
3. Reeves R. L., Kaiser R. S., Maggio M. S., Silvestre E. A., Lawton W. H. Canad. Chem., 1973, v. 51, № 4, p. 628.
4. Kunitake T., Shinkai S., Hirotsu T. Biopolymers, 1976, v. 15, p. 1143.
5. Kunitake T., Shinkai S., Okahata Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, № 2, p. 540.
6. Okahata Y., Kunitake T. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 8, p. 1865.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979, с. 183.
8. Reeves R. L., Kaiser R. S. In: Water Structure et the Water-Polymer Interface/Ed. by Yellinek H. H. G. N. Y.: Plenum Press, 1972, p. 56.
9. Saito S., Taniguchi T., Kitamura K. J. Colloid Interface Sci., 1971, v. 37, № 1, p. 154.
10. Takagishi T., Kuroki N. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 8, p. 1889.
11. Takagishi T., Yoshikawa K., Kuroki N., Kozuka H., Mitsuishi H. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1984, v. 22, № 1, p. 185.
12. Кобяков В. В., Осепян А. М., Панов В. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 150.
13. Сусь Т. А., Карапутадзе Т. М., Байрамов Ю. Ю., Казарин Л. А., Кирш Ю. Э. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 439.
14. Glasel J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, № 2, p. 375.
15. Панарин Е. Ф., Гаврилова И. И. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 4, с. 251.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15.VII.1985

### pH EFFECT ON THE STATE OF MICROENVIRONMENT OF POLYELECTROLYTE COMPLEXES OF SODIUM ALKYLSULFATES IN AQUEOUS SOLUTIONS

Kopeikin V. V., Gavrilova I. I.

#### S u m m a r y

In aqueous solutions of polyelectrolyte complexes of highest sodium alkylsulfates on the basis of N-vinylpyrrolidone - N,N-diethylaminoethylmethacrylate copolymer the microenvironment of complexes of various structural types has been evaluated by spectrophotometric titration of methyl orange with variation of pH values. The hydrophilic-hydrophobic balance can be regulated by the change of the length of sodium alkylsulfate chain, pH and ionic strength.