

УДК 541 (64+183.12):535.37

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ КОМПЛЕКСОВ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С ИОНАМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

Паутов В. Д., Ануфриева Е. В., Кирпач А. Б.,
Панарин Е. Ф., Гаврилова И. И., Кочеткова И. С.,
Лущик В. Б., Соловский М. В., Ушакова В. Н.

Разработан способ количественного определения стабильности комплексов ионизованных полиэлектролитов с ионами поверхностно-активных веществ в водных растворах. Способ основан на анализе методом поляризованной люминесценции изменений внутримолекулярной подвижности полиэлектролита под действием поверхностно-активных веществ и позволяет определить как значения констант диссоциации комплексов, так и степень заполнения полимерной матрицы ионами. На примере комплексообразования сополимеров винилпирролидона показано, каким образом стабильность комплексов в водных растворах зависит от особенностей строения ионогенных групп сополимера, его состава и природы поверхностно-активного вещества.

Водорастворимые комплексы полиэлектролитов с катионными и анионными поверхностно-активными веществами (ПАВ) характеризуются эффективным антимикробным действием и представляют интерес для создания препаратов медицинского назначения [1]. Эти комплексы обладают хорошими лечебными свойствами, более низкой токсичностью и меньшими побочными эффектами по сравнению со свободными ионами ПАВ [2]. Уменьшение отрицательного биологического действия ПАВ и эффект пролонгирования зависят от доли ионов ПАВ, связанных полимером-носителем, от длительности контактов ионов ПАВ с макромолекулами полиэлектролита.

Для создания препаратов полимер — ПАВ направленного действия необходимо знать длительность контактов полимер — ПАВ, т. е. количественно определять равновесную константу диссоциации соответствующих комплексов. Для оценки стабильности таких комплексов используют обычно методы потенциометрического титрования [3] и калориметрии [4]. Метод потенциометрического титрования применим для оценки стабильности комплексов, состоящих из частично ионизованных полиэлектролитов и ионов ПАВ. Для изучения стабильности комплексов, состоящих из полностью ионизованных полиэлектролитов (П) и ПАВ, нужен способ, основанный на измерении других параметров исследуемой системы. Калориметрический метод оценки стабильности комплексов П — ПАВ применим к растворам с высоким содержанием П и ПАВ. Но при высоком содержании ПАВ становится значительной ионная сила раствора, влияющая на взаимодействие П — ПАВ.

В настоящем сообщении предлагается способ количественного определения констант диссоциации комплексов П — ПАВ в водных растворах, применимый к исследованию взаимодействия П — ПАВ при любых степенях ионизации ПЭ и при низком содержании П и ПАВ в растворе (10^{-3} — 10^{-5} моль/л).

Равновесные константы диссоциации комплексов П — ПАВ описываются соотношением

$$K_d = [\text{ИГ}][\text{ПАВ}] / [\text{ИГ} - \text{ПАВ}], \quad (1)$$

где [ИГ], [ПАВ] – содержание ионогенных групп П и ионов ПАВ, не входящих в комплекс, [ИГ–ПАВ] – содержание звеньев, заполненных ионами ПАВ. Соотношение (1) может быть представлено в виде

$$K_d = \frac{c_{\text{иг}}(\beta - \theta)(1 - \theta)}{\theta}, \quad (2)$$

так как $[ИГ] = c_{\text{иг}} - [ИГ-ПАВ]$, $[ПАВ] = c_{\text{пав}} - [ИГ-ПАВ]$, $c_{\text{иг}}$ – концентрация ионогенных групп П в растворе, $\beta = c_{\text{пав}}/c_{\text{иг}}$ – соотношение концентраций ионов ПАВ и ионогенных групп П в растворе, $\theta = [ИГ-ПАВ]/c_{\text{иг}}$ – доля ионогенных групп П, заполненных ионами ПАВ. Для определения θ получаем соотношение

$$\theta = \frac{c_{\text{иг}}^{(1)} \beta_1 - c_{\text{иг}}^{(2)} \beta_2}{c_{\text{иг}}^{(1)} - c_{\text{иг}}^{(2)}}, \quad (3)$$

вытекающее из равенства значений K_d при одинаковых θ -степенях заполнения ионогенных групп П ионами ПАВ, что следует из теории сложных равновесий [5]; $c_{\text{иг}}$ и β с индексами 1 и 2 – характеристики растворов систем ПАВ – П, для которых значения θ оказываются одинаковыми. Таким образом, для определения значений K_d как функции от θ необходимо определить θ или те значения концентраций взаимодействующих групп $c_{\text{иг}}$ и $c_{\text{пав}}$, при которых значения θ совпадают.

При взаимодействии ионогенных групп П с ионами ПАВ в водном растворе внутримолекулярная подвижность П изменяется из-за гидрофобных взаимодействий алкильных группировок ионов ПАВ, присоединенных к П, и тем сильнее, чем больше ионов ПАВ присоединяется к макромолекулам П, т. е. чем больше θ [6, 7].

Естественно, что при одинаковом заполнении макромолекулярных клубков ионами ПАВ, при одинаковых θ , одинаковыми будут изменения внутримолекулярной подвижности макромолекул П, присоединивших ионы ПАВ. Это положение может нарушаться при повышенных концентрациях полимера в растворе, при которых $[\eta] c > 1$, т. е. при перекрывании гидродинамических радиусов макромолекул.

Для изучения внутримолекулярной подвижности макромолекул П был использован метод поляризованной люминесценции [8], а в качестве параметра, отражающего изменения внутримолекулярной подвижности – обратная величина поляризации люминесценции раствора люминесцентно-меченого полимера $1/P$ (рис. 1). При разных концентрациях взаимодействующих групп $c_{\text{иг}}$ и $c_{\text{пав}}$ условия, при которых степени заполнения θ макромолекулярных клубков ионами ПАВ оказываются одинаковыми и для которых выполняется соотношение (3), определяются теми значениями $c_{\text{иг}}$ и $c_{\text{пав}}$ (или β), для которых значения $1/P$ совпадают (рис. 1). Для определения значений θ с помощью уравнения (3) измеряются зависимости $1/P(\beta)$ при разном содержании П, т. е. ионогенных групп в

растворе, и определяются значения $c_{\text{иг}}^{(1)}$, $c_{\text{иг}}^{(2)}$, β_1 и β_2 , отвечающие одинаковым значениям θ или $1/P$, с помощью графического построения, показанного на рис. 1. Используя соотношения (2) и (3), определяем значения констант диссоциации K_d комплексов П и ПАВ в водных растворах при разных степенях заполнения макромолекулярных клубков ионами ПАВ. Точность определения значений K_d составляет 20%.

Разработанный нами метод был применен для оценки стабильности комплексов ионов ПАВ с сополимерами винилпирролидона, содержащими звенья с ионогенными группами в водных растворах. В системах П – ПАВ широко варьировалось химическое строение сополимера и ионов ПАВ с целью установления факторов, влияющих на стабильность комплексов П – ПАВ.

В макромолекулах П варьировалась природа ионогенных групп (анионные (таблица, строки 1–7) или катионные (строки 8–17) группы), их содержание (от 13 до 50 мол.%), распределение ионогенных групп вдоль цепи сополимера (равномерное (строки 1–6, 8) или микроблочное (строки 7, 9–11)) [9–12]. Направленным образом варьировали химическое строение звена, несущего ионогенную группу: менялось

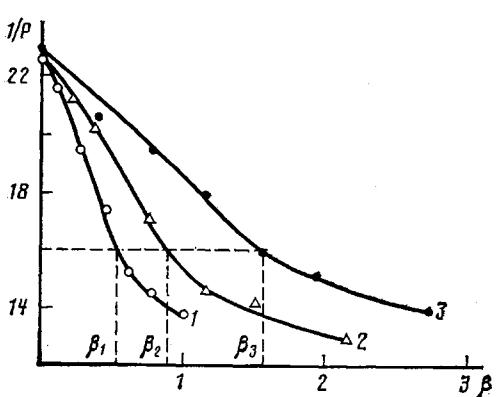


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости $1/P$ (β) водного раствора люминесцентно-меченого сополимера ВП – КК (19 моль %) при добавлении ПАВ (диметилбензиллауриламмонийхлорид) при $c_{\text{ПАВ}} = 33 \cdot 10^{-4}$ (1), $7 \cdot 10^{-4}$ (2), $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3); рН 9, 25°

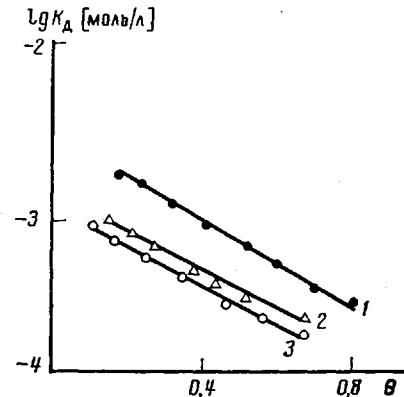


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость K_d (θ) для комплексов сополимера ВП – КК и ПАВ (диметилбензиллауриламмонийхлорид) в воде для сополимеров ВП – КК с 15 (1), 19 (2) и 30 моль % КК (3); рН 9, 25°

положение заместителя при α - и β -углеродном атоме звена с ионогенной группой (строки 1–6, 7), а также строение и число алкильных заместителей при ионогенной группе (строки 10, 12–17). В системах, включающих П с анионными или катионными ионогенными группами, использовали соответственно ионы ПАВ катионной или анионной природы, варьировалась такая важная характеристика строения ионов ПАВ, как длина алкильной группировки (строки 2–4, 9–11).

Существенной особенностью взаимодействия ионов ПАВ с макромолекулами П в водных растворах является взаимодействие алкильных группировок ионов ПАВ, связанных с макромолекулами П, что ярко проявляется в изменениях внутримолекулярной подвижности П под действием ионов ПАВ с различной длиной алкильных заместителей [6, 7]. Этот факт означает необходимость изучения стабильности комплексов П – ПАВ при разных степенях заполнения П ионами ПАВ, т. е. необходимость изучения зависимостей $K_d(\theta)$. Исследования проводили в водных растворах при значениях pH, обеспечивающих полную ионизацию П.

В качестве примеров на рис. 2, 3, 4 представлены зависимости $K_d(\theta)$, иллюстрирующие роль всех рассматриваемых особенностей изменения строения П и ПАВ. Так, на рис. 2 показано влияние содержания ионогенных групп П на взаимодействие ПАВ – П. Интересно отметить, что увеличение содержания таких групп всего лишь от 15 до 19 моль % почти в 2 раза уменьшает K_d .

На рис. 5 приведены данные, указывающие на экстремальный характер зависимости стабильности комплекса П – ПАВ от содержания ионогенных групп в сополимере винилпирролидон – кротоновая кислота, т. е. от состава сополимера. Экстремальный характер зависимости K_d от состава сополимера наблюдается при низких и высоких степенях заполнения П ионами ПАВ. Представленные данные означают, что с увеличением доли ионогенных групп П и связанных с ними ионов ПАВ в результате взаимодействия алкильных группировок связанных с П ионов ПАВ увеличивается стабильность комплекса П – ПАВ лишь до содержания заряженных групп ПЭ, при котором их электростатическое отталкивание не препятствует взаимодействию алкильных группировок ПАВ, связанных с П.

На рис. 3 показано влияние микроблочного характера расположения ионогенных групп в сополимере. На микроблочный характер распределения сомономеров метакриловой кислоты или виниламина при сополимеризации с винилпирролидоном в отличие от равномерного распределения звеньев кротоновой кислоты или аллиламина указывают значения констант гомо- и сополимеризации [9–12].

Значения констант диссоциации комплексов П – ПАВ различного химического строения в воде при 25°

Система, №	Полиэлектролит	Строение ионогенной группы	Содержание ионогенных групп, мол.%	ПАВ	n	$K_d \cdot 10^4$ (моль/л) при θ	
						0,2	0,5
1	ВП – КК То же		15	Диметилбензил-алкиламмоний-хлорид	12	18	7,9
2			19		10	–	23
3			19		12	10	4,6
4			19		14	0,7	0,5
5			30		12	7,1	3,5
6			50		12	16	6
7	ВП – МАК		15		12	8,5	3,5
8	ВП – А		8	Алкилсульфат	12	33	–
9	ВП – ВА То же		9		10	16	–
10			9		12	1,7	1,0
11			9		14	0,3	0,06
12	ВП – ДМАЭМ (R1 = –CH3, R2 = –H)		13		12	7,4	3,8
13	ВП – ДМАЭМ (R1 = –CH3, R2 = –CH3)		13		12	11	5,5
14	ВП – ДМАЭМ (R1 = –CH3, R2 = –C14H29)		13		12	2,1	0,4
15	ВП – ДЭАЭМ (R1 = –C2H5, R2 = –H)		11		12	11	5,3
16	ВП – ДЭАЭМ (R1 = –C2H5, R2 = –C2H5)		11		12	40	26
17	ВП – ДЭАЭМ (R1 = –C2H5, R2 = –C14H29)		11		12	54	21

Примечание. ВП — винилпирролидон, КК — кротоновая кислота, МАК — метакриловая кислота, А — аллиламин, ВА — виниламин, ДМАЭМ — диметиламиноэтилметакрилат, ДЭАЭМ — диэтиламиноэтилметакрилат.

На рис. 4 и в таблице приведено влияние строения заместителей при заряженных группах П на взаимодействие ПАВ – П. Стабильность комплекса ПАВ – П уменьшается, а константа диссоциации увеличивается более чем на порядок при нагружении заряженных групп П массивными заместителями (таблица, строки 10, 12, 13, 15, 16). Для ответа на вопрос, связано ли это с изменением массивности заместителей и возникающими стерическими препятствиями к взаимодействию алкильных группировок ПАВ или с изменением электронной плотности заряда и ослаблением электростатического взаимодействия ионов ПАВ с П, было исследовано влияние алкильных группировок, ковалентно присоединенных к П, на внутримолекулярную подвижность τ_w алкилированного со-полимера (рис. 6).

Из данных рис. 6 следует, что времена релаксации возрастают с уве-

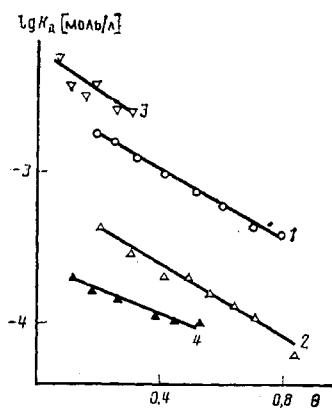


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $K_d(\theta)$ комплексов сополимеров ВП – КК (15 мол. % КК (1), ВП – МАК (15 мол. % МАК) (2), ВП – А (8 мол. % А) (3), ВП – ВА (9 мол. % ВА) (4) с ПАВ в водном растворе. 1, 2 – диметилбензиллауриламмонийхлорид; 3, 4 – додецилсульфат; pH 9 (1, 2) и (3, 4), 25°

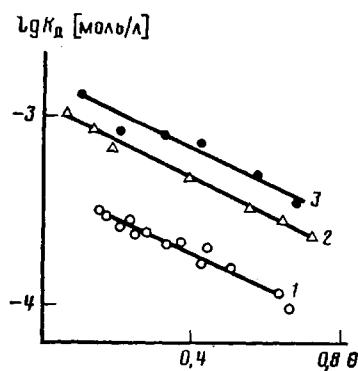


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $K_d(\theta)$ комплексов сополимеров ВП – ВА (13 мол. %) (1), ВП – ДМАЭМ (13 мол. %) (2), ВП – ДЭАЭМ (13 мол. %) (3) и ПАВ (додецилсульфат) в водном растворе; pH 3, 25°

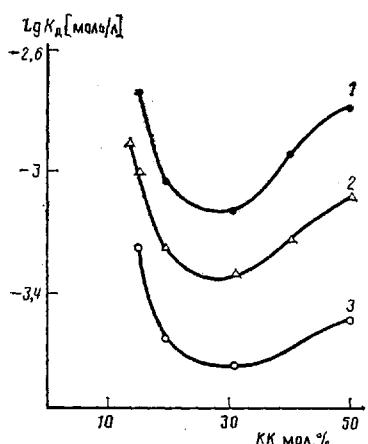


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость K_d комплекса сополимера ВП – КК и ПАВ (диметилбензиллауриламмонийхлорид) от состава сополимера при $\theta=0,2$ (1); 0,4 (2) и 0,7 в водном растворе (3); pH 9, 25°

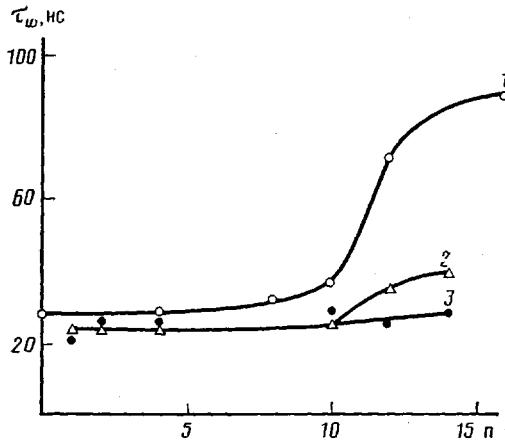


Рис. 6

Рис. 6. Изменение времен релаксации τ_w алкилированных сополимеров ВП – ВА (10 мол. %) (1), ВП – ДМАЭМ (13 мол. %) (2), ВП – ДЭАЭМ (11 мол. %) (3) от длины алкильного заместителя в водном растворе; n – число углеродных атомов в алкильном заместителе; pH 3, 25°

личением длины алкильных заместителей, если другими заместителями при атоме азота, несущем алкильную группировку, являются атомы водорода и не изменяются при замене атомов водорода на массивные группировки C_2H_5 . Возможно, гидрофобные взаимодействия длинного заместителя с неполярными этильными группами того же мономерного звена становятся предпочтительнее взаимодействия с длинными алкильными группами других звеньев. С этим может быть связана и неизменность внутримолекулярной подвижности II этого ряда (рис. 6, кривая 3) и невысокая стабильность комплексов II – ПАВ (таблица).

Сопоставление значений K_d комплексов II – ПАВ с различной длиной алкильных заместителей (таблица, строки 2–4, 9–11) показывает, что при увеличении числа групп CH_2 в ионах ПАВ от 10 до 14 стабильность

комплекса П – ПАВ возрастает почти на два порядка независимо от природы ПАВ.

Анализ представленных данных позволяет убедиться в эффективности предлагаемого способа определения значений K_d комплексов П – ПАВ в водных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панарин Е. Ф., Афиногенов Г. Е. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 3. № 4. С. 378.
2. Афиногенов Г. Е., Брянцева Л. Н., Копылова Т. В., Домород А. А., Владими́ров Н. И., Виденин В. Н., Серых Л. Г., Панарин Е. Ф. // Тез. докл. IV Всероссийского съезда травматологов и ортопедов. Куйбышев, 1984. С. 161.
3. Фельдштейн М. М., Зезин А. Б. Молек. биология. 1974. Т. 8. № 1. С. 142.
4. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М., 1973. С. 54.
5. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., 1965. С. 595.
6. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Семисотнов Г. В., Соловский М. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1329.
7. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Соловский М. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1222.
8. Ануфриева Е. В., Краковская М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
9. Ушаков С. Н., Кропачев В. А., Трухманова Л. Б., Груз Р. И., Маркелова Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 8. С. 1807.
10. Усманов А. Х. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: НИИ химии и технологии хлопковой целлюлозы, 1976. С. 11.
11. Груз Р. И., Шебалович В. Г., Панарин Е. Ф., Ушаков С. Н. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 9. С. 2096.
12. Горбунова О. П., Гаврилова И. И., Панарин Е. Ф., Красников В. Д., Нестеров В. В. // Тез. докл. XIX науч. конф. «Химия и физика высокомолекулярных соединений». Л., 1979. С. 37.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2.VI.1987

DETERMINATION OF DISSOCIATION CONSTANTS OF POLYELECTROLYTE COMPLEXES WITH SURFACTANTS IONS BY POLARIZED LUMINESCENCE METHOD

Pautov V. D., Anufrieva Ye. V., Kirpach A. B., Panarin Ye. F.,
Gavrilova I. I., Kochetkova I. S., Lushechik V. B.,
Solovskii M. V., Ushakova V. N.

Summary

The method of the quantitative determination of stability of the complexes of ionized polyelectrolytes with surfactants ions in aqueous solutions is proposed. The method is based on the analysis of the changes of the intramolecular mobility of polyelectrolytes under the action of surfactants by polarized luminescence method and permits to determine both the values of dissociation constants of complexes and the degree of filling of the polymer matrix with ions. For vinylpyrrolidone copolymers the dependence of complex stability in aqueous solutions on features of the structure of copolymer ionogenic groups, on copolymer composition and on the surfactant nature is shown.