

УДК 541(64+183.12)

**АССОЦИАЦИЯ И СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ  
СЛАБООСНОВНОЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ — НЕИОННОЕ  
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО**

Мусабеков К. Б., Пальмер В. Г., Юй Цун-син Т. И.

Исследовано взаимодействие слабоосновного полиэлектролита — полиэтиленимина с неионным поверхностно-активным веществом ОП-7. Показано, что водные растворы смесей полиэтиленимина — ОП-7 при высоких относительных концентрациях поверхностно-активного вещества проявляют свойства неионогенных полимеров. Ассоциация полиэтиленимина с ОП-7 сопровождается образованием гидрофобных областей, способных солюбилизировать маслорастворимый краситель. Рассчитаны емкости гидрофобных областей.

Коллоидно-химические свойства полиэлектролитов, такие, как поверхностная активность, смачивание, солюбилизация, вязкость и т. д., можно эффективно регулировать с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ). В свою очередь свойства ПАВ могут быть изменены малыми добавками полиэлектролитов, образующими с ними ассоциаты.

Исследование взаимодействий в системах полиэлектролит — ПАВ [1—3] показало, что ассоциаты полиэлектролита и ПАВ стабилизированы гидрофобными взаимодействиями. Одним из методов обнаружения этих взаимодействий является изучение солюбилизации различных неполярных веществ водными растворами ассоциатов полиэлектролитов с ПАВ.

В настоящей работе методами потенциометрического титрования, вискозиметрии и солюбилизации олеофильного красителя судана-III исследована межмолекулярная ассоциация в водной среде слабоосновного полиэлектролита — полиэтиленимина (ПЭИ) с неионным поверхностно-активным веществом (НПАВ) ОП-7.

Для исследования использовали фракции ПЭИ различной молекулярной массы ( $5 \cdot 10^3$ ,  $1 \cdot 10^4$ ,  $4 \cdot 10^4$  и  $1 \cdot 10^5$ ), синтезированные и охарактеризованные П. А. Гембизким, а также оксиэтилированный алкилфенол ОП-7, счищенный по методике [4]. Солюбилизатором служил маслорастворимый краситель судана-III квалификации х. ч. без дополнительной очистки.

Растворы для исследования готовили непосредственно перед измерениями путем смешения растворов индивидуальных компонентов.

Вязкость растворов полиэлектролитов и их смесей с НПАВ определяли в вискозиметре Убеледе с временем истечения чистого растворителя (дистиллированная вода) порядка 100 с. Потенциометрические измерения проводили с помощью универсального ионометра ЭВ-74. Солюбилизацию красителя в водных растворах смесей ПЭИ — ОП-7 проводили в запаянных ампулах при интенсивном перемешивании в воздушном термостате. Количество солюбилизированного судана-III определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр СФ-16) при  $\lambda=490$  нм. Емкость гидрофобных областей рассчитывали по методу В. Н. Измайловой и П. А. Ребиндера [5].

Все измерения выполняли при термостатировании при  $25 \pm 0,1^\circ$ . Исследования проводили в зависимости от концентрации НПАВ, которую задавали в виде мольного соотношения компонентов  $n = [\text{НПАВ}]:[\text{полиэлектролит}]$  ( $[\text{НПАВ}]$  и  $[\text{полиэлектролит}]$  — концентрации ОП-7 и ПЭИ, выраженные в моль/л и осново-моль/л соответственно), концентрация ПЭИ была постоянна и равна  $3,3 \cdot 10^{-2}$  осново-моль/л.

По результатам потенциометрического титрования растворов ПЭИ неионным ПАВ (рис. 1) наблюдается заметное снижение pH растворов с увеличением относительной концентрации ПАВ  $n = [\text{НПАВ}]:[\text{ПЭИ}]$ .

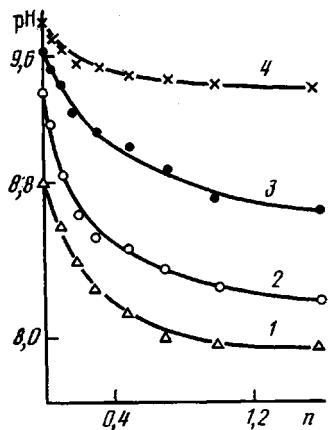


Рис. 1

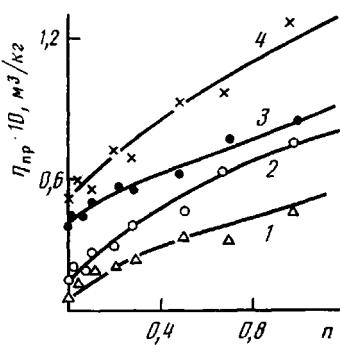
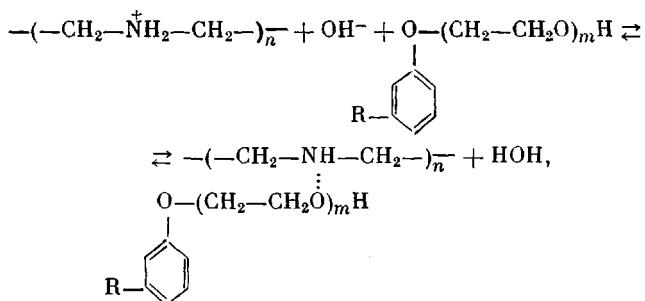


Рис. 2

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования водных растворов ПЭИ раствором ОП-7. Здесь и на рис. 2  $M_{\text{ПЭИ}} = 5 \cdot 10^3$  (1),  $1 \cdot 10^4$  (2),  $4 \cdot 10^4$  (3) и  $1 \cdot 10^5$  (4) при  $25^\circ$

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости водных растворов ПЭИ от концентрации ОП-7 ( $n = [\text{ОП-7}] : [\text{ПЭИ}]$ )

Наблюдаемый эффект может быть объяснен, если допустить, что связи аминогрупп ПЭИ с молекулами воды замещаются на водородные связи этих же групп с кислородом оксиэтиленовой цепочки ионного ПАВ и происходит смещение ионизационного равновесия ПЭИ



где  $R-C_8H_{17}$ ;  $m=7$ . Это приводит к уменьшению концентрации гидроксиль-ионов в растворе и соответственно к снижению рН.

В результате ассоциации ПЭИ с ОП-7 посредством водородных связей макромолекулы ПЭИ гидрофобизируются неполярными радикалами НПАВ. Гидрофобные взаимодействия последних, очевидно, должны привести к компактизации макромолекул ПЭИ, т. е. процессу, аналогичному бензилированию ПЭИ, когда полимерные цепи ПЭИ приобретают в воде глобулярную конформацию, о чём, как известно, свидетельствует уменьшение вязкости раствора ПЭИ с увеличением степени бензилирования [6].

Однако характер полученной нами зависимости приведенной вязкости растворов ПЭИ от относительной концентрации НПАВ противоположен эффекту, наблюдавшемуся при его бензилировании: вязкость растворов ПЭИ с увеличением содержания в растворе НПАВ (при постоянной концентрации ПЭИ, равной  $3.3 \cdot 10^{-2}$  осново-моль/л) повышается (рис. 2).

Для выяснения причины роста вязкости растворов ПЭИ в смеси с ОП-7 было изучено влияние концентрации ПЭИ на изменение приведенной вязкости раствора при больших соотношениях компонентов в смеси ( $n=10, 20$  и  $35$ ) (рис. 3). Для сравнения проводили разбавление раствора ПЭИ в отсутствие ОП-7. Как видно из рис. 3, разбавление приводит к возрастанию приведенной вязкости  $\eta_{sp}/c$  раствора индивидуального ПЭИ (кривая 2), т. е., согласно теории [7], слабоосновной полиэлектролит

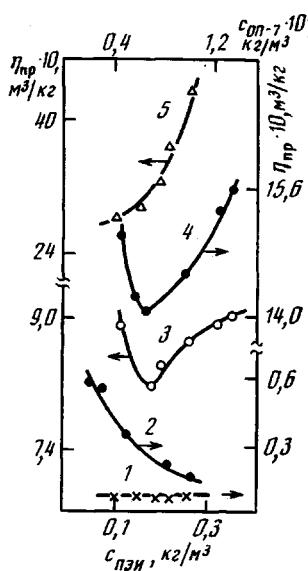


Рис. 3

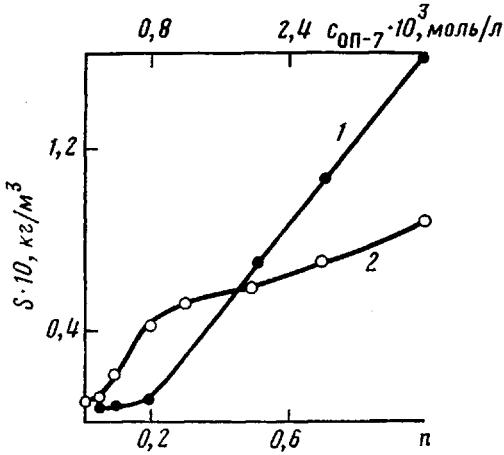


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости водных растворов ОП-7 (1), ПЭИ (2) и смесей ПЭИ с ОП-7 состава  $n=10$  (3), 20 (4), 35 (5) от концентрации ОП-7 (1), ПЭИ (2–5) при 25°.  $M_{\text{пэи}}=1 \cdot 10^4$

Рис. 4. Солюбилизирующая способность водного раствора ОП-7 (1) и его смесей с ПЭИ (2) при 25°.  $M_{\text{пэи}}=1 \cdot 10^4$

ПЭИ проявляет аномальную зависимость  $\eta_{\text{уд}}/c$ , являющуюся следствием эффекта полиэлектролитного набухания. При уменьшении же концентрации ПЭИ в растворе смеси ПЭИ – ОП-7 при  $n=10$ , 20 и 35 наблюдается резкое снижение значений приведенной вязкости, т. е. полиэлектролитные свойства ПЭИ оказываются подавленными.

Рост вязкости растворов смесей ПЭИ – ОП-7 с увеличением  $n=[\text{ОП-7}]:[\text{ПЭИ}]>0,2$ ) не может быть объяснен накоплением в растворе индивидуального НПАВ, поскольку приведенная вязкость раствора ОП-7 в отсутствие ПЭИ незначительна и в исследуемом интервале концентраций постоянна (рис. 3, кривая 1). Наблюдаемый эффект повышения вязкости (рис. 2), по-видимому, связан с образованием ассоциатов ПЭИ – НПАВ довольно больших размеров. Не исключено, что имеет место и агрегация нескольких ассоциатов.

Устойчивость ассоциата ПЭИ – ОП-7 к разбавлению, судя по данным рис. 3, увеличивается с возрастанием доли НПАВ в исследуемой смеси. Так, в области малых концентраций ПЭИ ( $c_{\text{пэи}}<0,2 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) наблюдается рост приведенной вязкости раствора ПЭИ в смеси с ОП-7 для  $n=10$  и 20 (рис. 3, кривые 3, 4). Это, очевидно, связано с разрушением ассоциата ПЭИ – ОП-7 и существованием в растворе уже неассоциированного ПЭИ, поскольку повышение  $\eta_{\text{уд}}/c$  водного раствора с уменьшением концентрации – типичное свойство полиэлектролитов, обусловленное увеличением диссоциации полимеров при разбавлении, вызывающей рост заряда и соответственно объема макромолекул (отталкивание одноименно заряженных функциональных групп, в нашем случае – аминогрупп) [7]. При  $n=35$  в области указанной концентрации ПЭИ ассоциат сохраняет устойчивость (рис. 3, кривая 5).

Неионогенные полимеры (в отличие от полиэлектролитов), как известно, не обладают аномалией вязкости. Для них характерно снижение приведенной вязкости при уменьшении концентрации раствора [7]. Для исследуемых смесей ПЭИ – ОП-7, как было указано выше, наблюдается такой же эффект.

Как следует из анализа полученных экспериментальных данных, водные растворы смесей ПЭИ – ОП-7 при больших относительных концентра-

циях НПАВ проявляют свойства неионогенных полимеров, что может быть следствием ассоциации ПЭИ с большим количеством молекул НПАВ. При этом, очевидно, образуются гидрофобные области, которые могут быть обнаружены по солюбилизирующей способности ассоциатов.

Результаты исследования солюбилизации красителя судана-III водными растворами смеси ПЭИ – ОП-7 представлены на рис. 4. Изотермы солюбилизации получены согласно времени достижения солюбилизационного равновесия, которое составляет 42 ч при 25°, и по классификации Китахары и Кон-но [8] относятся к Д-типу.

Как видно, в смесях ПЭИ – ОП-7 наблюдается существенная солюбилизация красителя в области концентраций ОП-7 ( $n=0,05–0,2$ ), при которых сам ПАВ краситель не солюбилизирует. Рост величины солюбилизирующей способности смеси ПЭИ – ОП-7 и соответственно емкости гидрофобных областей (таблица) продолжается вплоть до  $n=0,45$ . Далее ( $n>0,45$ ) солюбилизирующая способность индивидуального НПАВ по сравнению с растворами смесей ПЭИ – ОП-7 возрастает. Аналогичные зависимости получены в работах [9–11], в которых исследовалась солюбилизация олеофильных красителей (желтого-ОВ и диметиламиноазобензола) смесями полизиленгликоля, поливинилпирролидона, ПАК и другими полимерами с катионными, анионными и неионным ПАВ [9], судана-III водными растворами смесей ПЭИ – додецилсульфат натрия [10], ПАК – цетилtrimетиламмоний бромид [11].

Следует отметить, что при малых концентрациях ОП-7, намного меньших, чем критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) (по данным солюбилизации судана-III  $\text{KKM}_{\text{оп-7}}=0,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л), смеси почти не солюбилизируют краситель ( $n=0–0,05$ ). По-видимому, малые концентрации неионного ПАВ не могут существенно гидрофобизировать, а следовательно, и глобулировать полимерную цепь ПЭИ, т. е. образование компактных гидрофобных областей, ответственных за солюбилизацию, несущественно, что и отражается на величинах солюбилизации судана-III.

Резкий рост солюбилизирующей способности смеси ПЭИ – ОП-7 в области концентраций НПАВ, меньших ККМ, свидетельствует о сдвиге ККМ неионного ПАВ в присутствии ПЭИ (рис. 4, кривая 2) в сторону меньших концентраций ОП-7. Очевидно, солюбилизация красителя происходит в мицеллах ПАВ, связанных с полиэлектролитной цепью по указанному выше механизму.

Меньшая солюбилизирующая способность смесей ПЭИ – ОП-7 по сравнению с солюбилизирующей способностью индивидуального ОП-7 при  $n>0,45$ , вероятно, связана с тем, что в мицеллярном растворе ОП-7 при ассоциации с ПЭИ действуют одновременно два эффекта. С одной стороны, солюбилизация красителя увеличивается в результате образования ассоциата ПЭИ – ОП-7 и соответственно гидрофобных областей. С другой стороны, происходит снижение солюбилизации в мицеллах ПАВ, поскольку часть мицелл в растворе смеси ПЭИ и ОП-7 оказывается разрушенной вследствие связывания ионов ПАВ с полиэлектролитной цепью аналогично [9–11].

#### Емкость гидрофобных областей ассоциата ПЭИ – ОП-7

$n=[\text{ОП-7}]:$ [ПЭИ]	$N \cdot 10^4$	$V^{**} \cdot 10^2, \text{ \AA}^3$	$n=[\text{ОП-7}]:$ [ПЭИ]	$N \cdot 10^4$	$V^{**} \cdot 10^2, \text{ \AA}^3$
0	10	200	0,3	39	900
0,05	10	200	0,5	42	1000
0,1	16	400	0,7	50	1200
0,2	30	700	1,0	63	1500

\* Связывание судана-III ассоциатом ПЭИ – ОП-7 по отношению к 1 моль ПЭИ.

\*\* Емкость гидрофобных областей.  $V=N \cdot v$  ( $v$  — объем одной молекулы красителя,  $\text{\AA}^3$ )

Анализ результатов позволяет заключить, что исследуемое неионное поверхностно-активное вещество ОП-7 взаимодействует с макромолекулами ПЭИ в основном в виде мицелл. При ассоциации макромолекул ПЭИ с мицеллами ОП-7 за счет возникновения водородных связей между аминогруппами ПЭИ и кислородом оксиэтиленовой цепочки НПАВ происходит, вероятно, гидрофилизация цепей ПЭИ полярными группами НПАВ, обращенными в раствор, а солюбилизация красителя судана-III осуществляется во внутренней гидрофобной части связанных с полиэлектролитной цепью мицелл НПАВ.

Таким образом, взаимодействие слабоосновного полиэлектролита ПЭИ с неионным поверхностно-активным веществом ОП-7 приводит к образованию ассоциатов ПЭИ – ОП-7, обладающих рядом новых свойств, отличных от свойств индивидуальных компонентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абилов Ж. А. Дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: Ин-т хим. наук АН КазССР, 1982. С. 185.
2. Musabekov K. B., Aidarova S. B., Abilov Dz. A. // 5th Yugoslav. Symp. Surface-active Substance, 1981. Р. 265.
3. Мусабеков К. Б., Легкунец Р. Е., Пальмер В. Г. // Коллоид. журн. 1980. Т. 42, № 6. С. 1189.
4. Береснев В. Н., Хачатурова Л. Р., Фермор Н. А., Смирнов Н. И. // Журн. прикл. химии. 1965. Т. 38. № 12. С. 2655.
5. Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. М., 1974. С. 38.
6. Pshezetskii V. S., Murtazaeva G. A., Kabanov V. A. // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. P. 581.
7. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М., 1967. С. 398.
8. Китахара А., Кон-но К. // Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмulsionи. М., 1980. С. 382.
9. Saito S., Hirata H. // Kolloid-Z. 1959. B. 165. № 2. S. 162.
10. Юй Чун-син Т. И., Пальмер В. Г., Мусабеков К. Б. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1984. № 2. С. 19.
11. Юй Чун-син Т. И., Пальмер В. Г., Мусабеков К. Б. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49, № 4. С. 819.

Казахский государственный  
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
20.III.1987

#### ASSOCIATION AND SOLUBILIZATION IN THE WEAK BASIC POLYELECTROLYTE – NONIONIC SURFACTANT SYSTEM

Musabekov K. B., Pal'mer V. G., Yui Tsun-sin T. I.

#### Summary

Interaction of weak basic polyelectrolyte – polyethylene imine – with nonionic surfactant OP-7 has been studied. For high relative concentrations of the surfactant the aqueous solutions of its mixtures with polyethylene imine are shown to manifest properties of nonionogenic polymers. Association of polyethylene imine with OP-7 is accompanied by formation of hydrophobic regions being capable to solubilize the oil-soluble dye. The volume capacities of hydrophobic regions have been calculated.