

© 1990 В. Д. Паутов, А. Б. Кирпач, Е. В. Ануфриева, Е. Ф. Панарин

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С ИОНАМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Методом поляризованной люминесценции проведено исследование влияния солей (NaCl , MgCl_2) на диссоциацию комплексов ионов ПАВ с молекулами полиэлектролитов (сополимеров винилпирролидона, содержащих ионогенные группы) разного химического строения в водно-солевых растворах. Определены значения равновесных констант диссоциации комплексов ПАВ – полиэлектролит в интервале ионных сил от ~ 0 до 0,3 при концентрации полимера $2,0\text{--}0,1 \text{ мг/мл}$ и ПАВ до $4\cdot 10^{-2}$ моль/л. В зависимости от химического строения звена сополимера, содержащего ионогенную группу, увеличение ионной силы раствора приводит не только к увеличению констант диссоциации комплексов ПАВ – полиэлектролит, но и к их уменьшению.

Комплексы ионов ПАВ с молекулами полиэлектролитов (ПЭЛ) входят в состав ряда препаратов медицинского назначения [1, 2]. Важной характеристикой таких комплексов, влияющей на лечебный эффект препаратов, является степень их диссоциации. Для количественного определения констант диссоциации K_d комплексов ПАВ с молекулами ПЭЛ в водных растворах в работе [3] разработан способ, основанный на анализе изменений динамических характеристик макромолекул ПЭЛ в водных растворах при заполнении полимерных цепей ПЭЛ ионами ПАВ. В работе [3] продемонстрирована высокая чувствительность K_d комплексов ПАВ – ПЭЛ в водных растворах к изменениям химического строения ПАВ и ПЭЛ. При создании медицинских препаратов необходимо оценивать степень диссоциации комплексов ПАВ – ПЭЛ в условиях их биологического функционирования, т. е. в водно-солевых растворах, содержащих соли одно- и двухвалентных металлов. Соли оказывают существенное влияние на взаимодействие ПАВ – ПЭЛ [4, 5], поэтому определение значений K_d комплексов ПАВ – ПЭЛ в водно-солевых растворах актуально.

Настоящая работа посвящена исследованию комплексов ПАВ – ПЭЛ различного химического строения в водно-солевых растворах при различном содержании солей одно- и двухвалентных металлов. В качестве ПЭЛ использованы не гомополиэлектролиты, а гетерополимеры с ионогенными группами (11–19%). Это позволило исключить образование нерастворимых ассоциатов при любых соотношениях ПАВ и ПЭЛ в разбавленных водных и водно-солевых растворах. При использовании гомополиэлектролитов даже при небольшом содержании ПАВ в растворе образуются нерастворимые комплексы вследствие сильной агрегации [6].

В работе использованы катионное ПАВ – диметилбензиллауриламмоний хлорид и анионное ПАВ – додецилсульфат натрия. В качестве ПЭЛ использовали сополимеры винилпирролидона с ионогенными группами – анионными (звеньями кротоновой кислоты) и катионными (звеньями алкилированного диглукаминоэтилметакрилата или виниламина). Исследованные системы ПАВ – ПЭЛ представлены в таблице. Значения равновесных констант диссоциации K_d комплексов ПАВ – ПЭЛ в растворах определялись способом, описанным в работе [3] с помощью метода поляризованной люминесценции. Точность определения значений K_d 10–20%. Для применения метода поляризованной люминесценции по способу, описанному в работе [3], были получены люминесцентно-меченные ПЭЛ с ковалентно присоединенными антраценсодержащими люминесцирующими группами. Концентрацию ПЭЛ в растворах варьировали в широких пределах: $2,0\text{--}0,1 \text{ мг/мл}$ (содержание ионогенных групп (ИГ) в системе при этом изменялось от $40\cdot 10^{-4}$ до $2\cdot 10^{-4}$ моль/л). Содержание ПАВ в системе менялось до $3\cdot 10^{-2}\text{--}4\cdot 10^{-2}$ моль/л, что позволяло варьировать соотношение [ПАВ] : [ИГ] от 0 до 10–15. Ионная сила раствора изменялась от ~ 0 до 0,3 (т. е. в интервале, включающем значение ионной силы физиологического раствора) добавлением NaCl или MgCl_2 . При более высоких ионных силах определение K_d комплексов ПАВ–ПЭЛ затруднено из-за ассоциации ионов ПАВ.

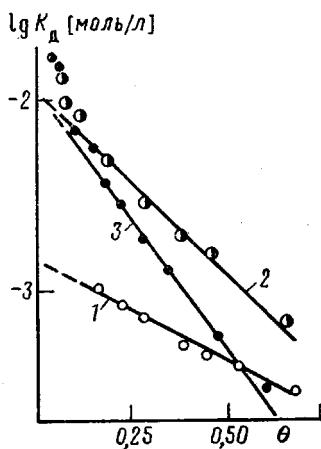
Равновесные константы диссоциации K_d -комплексов ПАВ - ПЭЛ в водных и водно-солевых растворах при $\theta=0,2$ и $0,8$ и параметры Φ и K_0 при 25°

Обозначение системы	Система ПЭЛ+ПАВ	Ионогенная группа ПЭЛ	Ионная сила раствора	Φ	$K_0 \cdot 10^3$, моль/л	$K_d \cdot 10^3$, моль/л	
						$\theta=0,2$	$\theta=0,8$
I	ВП - КК (19%) + ДМБЛАХ	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Na}^+ \end{array}$	Вода	2,4	14	8,7	2,1
			0,1(NaCl)	4,4	110	46	3,3
			0,2(NaCl)	6,3	120	34	0,8
II	ВП - ВА (13%) + ДДС	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \diagup \\ \text{NH}_3^+-\text{Cl}^- \end{array}$	Вода	2,2	4,3	2,8	0,7
			0,1(NaCl)	3,4	26	13	1,7
			0,2(NaCl)	3,9	25	11	1,1
			0,3(NaCl)	3,4	17	8,6	1,1
			0,1(MgCl ₂)	2,8	9	5,1	0,9
			0,2(MgCl ₂)	3,9	12	5,5	0,5
			0,3(MgCl ₂)	4,2	18	7,8	0,6
III	ВП - ДМАЭМ ClR ₂ (13%) + ДДС (R ₁ =R ₂ =CH ₃)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Вода	3,5	180	89	11
			0,1(NaCl)	3,9	68	31	3
			0,2(NaCl)	4,0	58	26	2,4
IV	ВП - ДЭАЭМ ClR ₂ (11%) + ДДС (R ₁ =R ₂ =C ₂ H ₅)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{R}_1-\text{N}^+-\text{R}_1 \\ \\ \text{R}_2 \\ \text{Cl}^- \end{array}$	Вода	1,3	49	38	17
			0,1(NaCl)	4,0	77	35	3,1
			0,2(NaCl)	4,1	72	32	2,7
			0,3(NaCl)	3,9	49	22	2,2
			0,1(MgCl ₂)	4,1	58	26	2,2
			0,3(MgCl ₂)	4,4	52	21	1,5
V	ВП - ДЭАЭМ ClR ₂ (11%) + ДДС (R ₁ =C ₂ H ₅ R ₂ =C ₁₄ H ₂₉)		Вода	2,3	59	37	9,4
			0,1(NaCl)	4,1	73	32	2,7
			0,2(NaCl)	4,1	45	20	1,7

Примечание. ВП — винилпирролидон; КК — кротоновая кислота; ВА — виниламин; ДМАЭМ — диметиламиноэтилметакрилат; ДЭАЭМ — диэтиламиноэтил-

метакрилат; ДДС — додецилсульфат натрия C₁₂H₂₅-O-(SO₃)-Na⁺; ДМБЛАХ — диметилбензиллауриламмоний хлорид $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_{25}\text{Cl}^- \end{array}$

Зависимость $\lg K_d$ от θ -степени заполнения ионогенных групп сополимера ионами ПАВ в воде (1) и в водно-солевых растворах при ионных силах 0,1 (2) и 0,2 (3) NaCl для системы I при 25°



Люминесцентный метод [3] позволяет определять не только значения констант диссоциации K_d комплексов ПАВ – ПЭЛ, но и зависимость K_d от доли ионов ПАВ, связанных с ПЭЛ, т. е. от θ -степени заполнения ионогенных групп сополимера ионами ПАВ. Ранее было обнаружено [3], что K_d комплекса ПАВ – ПЭЛ в водных растворах уменьшается с увеличением θ из-за увеличения вклада гидрофобных взаимодействий неполярных алкильных группировок ПАВ, связанных с ПЭЛ. Уменьшение K_d с увеличением θ наблюдается и для комплекса ПАВ – ПЭЛ в водно-солевых растворах (рисунок). Сравнение кривых 1, 2 и 3 показывает, что для ПАВ – ПЭЛ в водно-солевых растворах зависимости $\lg K_d(\theta)$ имеют больший наклон, чем зависимости $\lg K_d(\theta)$ для ПАВ – ПЭЛ в водных растворах. Это может быть связано с экранировкой заряженных групп ПЭЛ и с усилением в водно-солевых растворах гидрофобных взаимодействий неполярных алкильных группировок ПАВ, заполняющих макромолекулы ПЭЛ.

Для характеристики вклада взаимодействия неполярных групп ПАВ, связанных с ПЭЛ, в изменение значений K_d при изменении строения ПАВ и ПЭЛ или состава растворителя удобно определять наклон зависимостей $\lg K_d(\theta)$, которые в исследованном интервале θ (0,2–0,8) могут быть представлены линейными участками. Наклон зависимостей $\lg K_d(\theta)$ или параметр φ (в этом приближении $K_d = K_o e^{-\varphi \theta}$) отражает кооперативность связывания ионов ПАВ молекулами ПЭЛ или зависимость длительности контактов ПАВ – ПЭЛ от числа ионов ПАВ, связанных ПЭЛ. Величина K_o , видимо, связана с длительностью контактов ионов ПАВ с функциональными группами ПЭЛ: уменьшение (увеличение) K_o может указывать на увеличение (уменьшение) длительности контакта ПАВ – ПЭЛ.

В таблице представлены значения φ и K_o , позволяющие с помощью соотношения $K_d = K_o e^{-\varphi \theta}$ определить значения K_d при любых значениях θ -степени заполнения ПЭЛ ионами ПАВ в интервале θ 0,2–0,8, и значения K_d при $\theta=0,2$ и 0,8 для комплексов ПАВ – ПЭЛ в водных и водно-солевых растворах.

Анализ данных, представленных в таблице, позволяет сделать ряд интересных заключений о влиянии солей на межмолекулярные взаимодействия в системе ПАВ – ПЭЛ в водно-солевых растворах.

В зависимости от строения заместителей при заряженных группах ПЭЛ значения K_o комплекса ПАВ – ПЭЛ в воде изменяются от $4,5 \cdot 10^{-4}$ до $180 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что свидетельствует об изменении длительности контакта ионов ПАВ с ионогенными группами ПЭЛ. Низкими значениями K_o характеризуются комплексы ПАВ – ПЭЛ для ПЭЛ, ионогенные груп-

ны которых не имеют массивных заместителей (системы I, II). Высокие значения K_d получены для комплексов ПАВ – ПЭЛ для ПЭЛ с массивными заместителями при ионогенных группах (системы III – V). Видимо, в системах I и II определяющую роль в связывании ПАВ молекулами ПЭЛ играют электростатические взаимодействия заряженных групп ПАВ и ПЭЛ, в системах III – V – гидрофобные контакты неполярных групп ПАВ и ПЭЛ (заряженные группы ПЭЛ окружены массивными неполярными заместителями). Поскольку при добавлении соли в водный раствор электростатические контакты ослабевают, K_d систем I и II возрастают при переходе от воды к водно-солевым растворам (по крайней мере, при низких ионных силах ($\sim 0,1$)). Так как при этом из-за экранировки заряженных групп ПЭЛ ионами соли гидрофобные контакты неполярных групп ПАВ, связанных с ПЭЛ, усиливаются, K_d систем III – V при переходе от воды к водно-солевым растворам уменьшаются тем значительнее, чем выше ионная сила раствора, как и K_d систем I и II при высоких ($> 0,1$) ионных силах.

Усиление взаимодействия алкильных группировок ПАВ, связанных с ПЭЛ, проявляется в увеличении значений параметра φ , отражающего зависимость K_d от числа цепей ПАВ, связанных ПЭЛ. Увеличение φ при увеличении ионной силы раствора наблюдается для всех исследованных систем. Обнаружено также, что K_d комплексов ПАВ – ПЭЛ для ПЭЛ различного строения (системы II и IV) при высоких степенях заполнения ПЭЛ ионами ПАВ уменьшаются при замене NaCl на MgCl_2 . Таким образом, K_d комплексов ПАВ – ПЭЛ при переходе от воды к водно-солевым растворам при низких ионных силах ($\sim 0,1$) возрастают для ПЭЛ строения I – II или незначительно уменьшаются для ПЭЛ строения III – V. При высоких ионных силах и высоких степенях заполнения ионогенных групп ПЭЛ ионами ПАВ K_d всех исследованных систем уменьшаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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., Копылов Т. В., Доморад А. А., Владимиров Н. И., Виденин В. Н., Серых Л. Г., Панарин Е. Ф. // Тез. докл. IV Всероссийск. съезда травматологов и ортопедов. Куйбышев, 1984. С. 161.
3. 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. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2219.
4. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Семисотнов Г. В., Соловский М. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1329.
5. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Соловский М. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1222.
6. Фельдштейн М. М., Зезин А. Б. // Молек. биол. 1974. Т. 8. № 1. С. 142.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
12.04.89