

УДК 541(183.12+64)

## ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КОНКУРЕНЦИЮ МЕЖДУ ПОЛИМЕТАКРИЛАТ-АНИОНАМИ И АНИОННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ЗА СВЯЗЫВАНИЕ С ДОДЕЦИЛПИРИДИНИЕВЫМИ КАТИОНАМИ<sup>1</sup>

© 1994 г. Е. А. Лысенко, Т. К. Бронич, В. А. Касаинин, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов

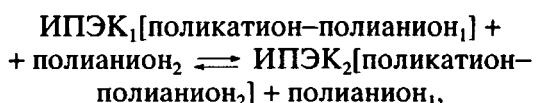
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 16.07.93 г.

Методами тушения люминесценции и УФ-спектроскопии показано, что низкомолекулярные анионные ПАВ могут эффективно конкурировать с полиметакрилат-анионами за связывание с катионным ПАВ – додецилпиридиний хлоридом. Изучено влияние химической природы и строения анионного ПАВ на равновесие в соответствующей реакции замещения. Показано, что способность вытеснять полианион из его комплекса с катионным ПАВ изменяется в ряду алкилсульфонатов: бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия > тетрадецилсульфонат натрия > децилсульфонат натрия > октилсульфонат натрия. При прочих равных условиях анионные ПАВ, содержащие сульфонатные группы, обладают большим сродством к катионному ПАВ, чем карбоксилсодержащие, и соответственно легче вытесняют полианионы из комплексов с додецилпиридиний хлоридом.

В литературе описаны реакции обмена и замещения компонентов интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК), в частности реакции между ИПЭК и полионами с относительно высокой плотностью заряда, протекающие в водно-солевых растворах. Наиболее подробно изучены интерполиэлектролитные реакции замещения:



в которых участвуют полианионы различной химической природы [1 - 3]. Описаны также реакции замещения одного из полионов ИПЭК молекулами ионогенных ПАВ. Было установлено [4], что при концентрациях, сравнимых с ККМ, алкилсульфонаты вытесняют полиметакрилат анионы из ИПЭК (поли-N-этил-4-винилпиридиний-полиметакрилат). В результате вместо ИПЭК в системе образуются полиэлектролитколлоидные комплексы (ПЭКК) – соединения полииона с противоположно заряженным ионом ПАВ.

В отличие от реакций с участием ИПЭК подобные реакции для ПЭКК исследованы в гораздо меньшей степени. Можно лишь указать на работу [5], в которой изучена реакция замещения, протекающая между комплексом поликатион-анионное ПАВ и поликатионом другой химической природы.

Настоящая работа посвящена изучению факторов, способных влиять на конкуренцию между полиметакрилат-анионами и анионными ПАВ за связывание с додецилпиридиневыми катионами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиметакриловая кислота (ПМАК,  $\bar{P}_w = 5630$ ) получена радикальной полимеризацией [6]. Люминесцентно меченная пиреновой меткой полиметакриловая кислота (ПМАК\*) была получена по методике [7]. Количество люминесцентных меток, приходящихся в среднем на одну цепь поликислоты, определяли методом УФ-спектроскопии. В работе использовали фракцию ПМАК\* с  $\bar{P}_w = 2150$ , содержащей в среднем 1 метку на 450 звеньев цепи. В качестве катионного ПАВ в работе использовали додецилпиридиний хлорид (ДДПХ) фирмы "Aldrich Chemical Company" (США). ПАВ перекристаллизовывали из смеси ацетона с метанолом и сушили в вакууме до постоянной массы. В качестве анионных ПАВ применяли додецилсульфат натрия (ДДСНа) фирмы "Aldrich Chemical Company" (США), тетрадецилсульфонат натрия (ТДСНа), децилсульфонат натрия (ДСНа), октилсульфонат натрия (ОСНа) фирмы "Schuchardt" (ФРГ) и бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) фирмы "Fluka" (Швейцария) без дополнительной очистки. В работе также использовали в качестве карбоксилсодержащих ПАВ натриевые соли лауриновой и каприновой кислот, предварительно очищенных методом дробной кристаллизации из этанола.

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5999).

За протеканием реакции замещения следили по изменению интенсивности люминесценции растворов с помощью спектрофлуориметра "Jobin-Ivon-3CS" (Франция). УФ-спектры растворов записывали на спектрофотометре "Specord M-40", молярный коэффициент экстинкции ДДПХ при  $\lambda = 259$  нм составил 4100 л/моль см. Состав продуктов реакции устанавливали с помощью аналитической ультрацентрифуги "Beckman" (США) со шлирен-оптикой.

Состав нерастворимых комплексов двух противоположно заряженных ПАВ исследовали методом элементного анализа. Все исследования проводили при 20°C и pH 10, т.е. в условиях, когда ПМАК полностью ионизирована и существует в виде натриевой соли (ПМАНа).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что при смешении растворов двух противоположно заряженных ПАВ образуется нерастворимый комплекс, включающий оба ПАВ [8]. Мы изучили реакцию замещения, протекающую в трехкомпонентной системе, составленной из двух противоположно заряженных ПАВ, один из которых включен в состав растворимого нестехиометричного ПЭКК (НПЭКК). В качестве НПЭКК использовали комплексы, образованные натриевой солью полиметакриловой кислоты и катионным ПАВ (ДДПХ). Состав НПЭКК  $\phi = [\text{ДДПХ}]/[\text{ПМАНа}]$  выражали в виде отношения количества ионов катионного ПАВ к количеству звеньев полианиона, включенных в частицы комплекса. Во всех экспериментах звенья полиэлектролита включены в частицу НПЭКК в значительном избытке:  $\phi = 0.1 - 0.2$  [9]. Исследованные нами НПЭКК в условиях эксперимента (pH 10) представляют собой продукты завершенных реакций, т.е. практически все ионы ПАВ образуют солевые связи с ионогенными группами полиэлектролита, и только незначительная часть ионов ПАВ в концентрации значительно ниже ККМ [10] находится в растворе в равновесии с частицами НПЭКК. Поэтому в условиях опыта состав НПЭКК практически совпадает с составом реакционной смеси. Свойства и строение водорастворимых НПЭКК подробно описаны ранее [9, 10].

Для изучения взаимодействия НПЭКК с анионным ПАВ был использован метод тушения люминесценции, примененный ранее для изучения реакций с участием ИПЭК [1-4]. В экспериментах по тушению люминесценции использовали водные растворы НПЭКК\*, образованного люминесцентно меченным пиреновыми метками полиметакрилатом натрия (ПМА\*Na) и ДДПХ, пиридиниевые звенья которого являются эффективными тушителями люминесценции [11]. Как видно из рис. 1, при введении в раствор ПМА\*Na молекул ДДПХ существенно уменьшается интен-

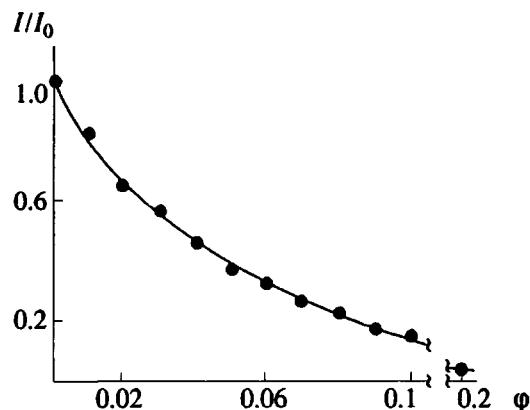


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности люминесценции  $I/I_0$  раствора НПЭКК\* (ПМА\*Na-ДДПХ) от его состава  $\phi = [\text{ДДПХ}]/[\text{ПМА*Na}]$ .  $[\text{ПМА*Na}] = 1 \times 10^{-3}$  осново-моль/л.

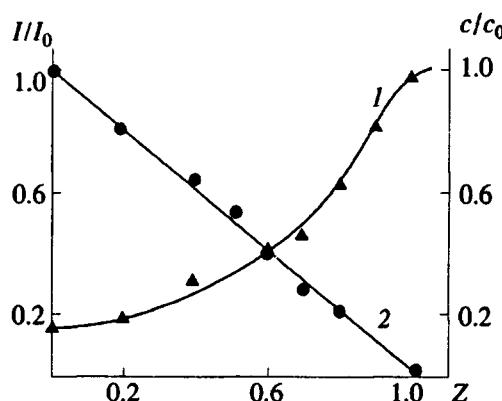


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности люминесценции  $I/I_0$  раствора НПЭКК\* (ПМА\*-ДДП) + ДДСНа (1) и относительной концентрации ДДПХ ( $c/c_0$ ) в супернатанте (2) от состава смеси  $Z = [\text{ДДСНа}]/[\text{ДДПХ}]$ .  $\phi(\text{НПЭКК}) = [\text{ДДПХ}]/[\text{ПМАНа}] = 0.1$ ;  $[\text{ДДПХ}] = 1.0 \times 10^{-3}$  моль/л.

сивность люминесценции и уже при  $\phi = 0.1$  около 85% меток оказываются затушеными. В качестве анионного ПАВ был использован ДДСНа. На рис. 2 (кривая 1) приведена зависимость относительной интенсивности люминесценции  $I/I_0$  ( $I$  – интенсивность люминесценции реакционной смеси,  $I_0$  – интенсивность люминесценции свободного ПМА\*Na той же концентрации, что и в реакционной смеси) раствора НПЭКК\* от состава реакционной смеси  $Z = [\text{ДДСНа}]/[\text{ДДПХ}]$ . Видно, что введение анионного ПАВ в раствор НПЭКК\* сопровождается увеличением  $I/I_0$ , и при  $Z = 1$  интенсивность люминесценции реакционной смеси совпадает с интенсивностью люминесценции свободного ПМА\*Na. Это свидетельствует о разрушении контактов между полиметакрилатами

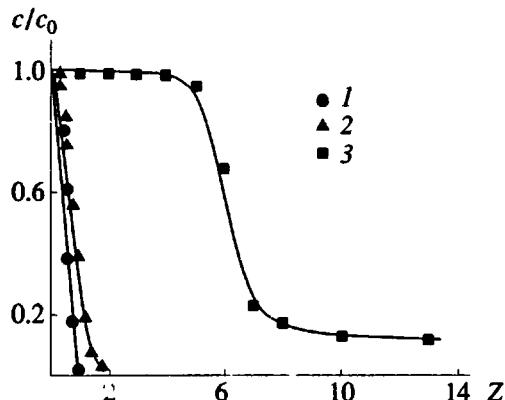


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации  $c/c_0$  ДДПХ в растворе смесей НПЭКК (ПМА–ДДП) и анионного ПАВ от соотношения концентраций анионного и катионного ПАВ.  $Z = [\text{анионное ПАВ}]/[\text{ДДПХ}]$ ; анионное ПАВ – тетрадецилсульфонат натрия (1), децилсульфонат натрия (2), октилсульфонат натрия (3).  $\phi(\text{НПЭКК}^*) = [\text{ДДПХ}]/[\text{ПМА}^*\text{Na}] = 0.1$ ;  $[\text{ДДПХ}] = 1.0 \times 10^{-3}$  моль/л.

нионом (ПМА\*) и катионами додецилпиридиния (ДДП) – тушителя люминесценции. Из данных скоростной седиментации прямо вытекает, что взаимодействие НПЭКК\* с ДДСNa сопровождается выделением в раствор свободных полианионов. На седиментограмме реакционной смеси с  $Z = 1$  отчетливо виден один седиментационный пик, коэффициент седиментации которого совпадает с таковым для свободного ПМА\*Na.

Смешение растворов НПЭКК (ПМА–ДДП) и ДДСNa сопровождается фазовым разделением. На рис. 2 (кривая 2) приведена зависимость относительной концентрации ионов ДДПХ –  $c/c_0$  (где  $c$  – концентрация ДДПХ в надосадочной жидкости, а  $c_0$  – исходная концентрация ДДПХ) от состава реакционной смеси  $Z = [\text{ДДСNa}]/[\text{ДДПХ}]$ . Видно, что концентрация ДДПХ в растворе линейно уменьшается с ростом  $Z$ , и при  $Z = 1$  практически весь ДДПХ оказывается в осадке. Элементный анализ нерастворимого продукта показал, что он представляет собой стехиометрический комплекс двух противоположно заряженных ПАВ (ДДПХ и ДДСNa).

Полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что в системе НПЭКК (ПМА–ДДП) + + ДДСNa контакты между звеньями ПМА-аниона и катионами ДДП заменяются на контакты между ДДП-катионом и додецилсульфат-анионом (ДДС). В результате этой реакции цепочки ПМАNa полностью высвобождаются из частиц исходного НПЭКК, а оба ПАВ включаются в состав нерастворимого комплекса. Иными слова-

ми, в изученной системе НПЭКК (ПМА–ДДП) + + ДДСNa протекает реакция замещения

$$\text{НПЭКК(ПМА–ДДП)} + \text{ДДСNa} \rightleftharpoons \text{ПМАNa} + (\text{ДДП–ДДС}), \quad (1)$$

равновесие которой практически полностью смещено в сторону образования продуктов реакции – нерастворимого комплекса двух противоположно заряженных ПАВ и свободного полианиона.

В настоящей работе изучено влияние длины и степени разветвленности углеводородного радикала конкурирующего анионного ПАВ на равновесие реакции замещения (1). В качестве анионных ПАВ были использованы алкилсульфонаты с различным строением углеводородного радикала. Мы установили, что для изученных нами алкилсульфонатов в результате реакции (1) образуются нерастворимые стехиометрические комплексы двух противоположно заряженных ПАВ, и в раствор высвобождаются макромолекулы полиэлектролита.

На рис. 3 представлены результаты изучения реакции (1) между НПЭКК (ПМА–ДДП) и различными анионными ПАВ, полученные методом фазового анализа. Видно, что при эквимолярном соотношении противоположно заряженных ПАВ в реакционной смеси ( $Z = 1$ ) для ТДСNa (так же как и для ДДСNa) весь введенный в реакцию ДДПХ оказывается в осадке (рис. 3, кривая 1), т.е. реакция замещения протекает до конца, для ДСNa при  $Z = 1$  только около 80% ДДПХ переходит в осадок (рис. 3, кривая 2), а для низшего гомолога ОСNa практически весь катионный ПАВ обнаруживается в супернатанте (рис. 3, кривая 3), т.е. равновесие реакции замещения (1) полностью смещено влево – в сторону исходных НПЭКК и анионного ПАВ.

Таким образом, уменьшение числа метиленовых групп в алифатическом радикале конкурирующего анионного ПАВ приводит к смещению равновесия реакции замещения (1) влево. Это означает, что падает способность анионного ПАВ конкурировать с полимерным анионом.

Описанное выше хорошо согласуется с данными, полученными методом тушения люминесценции, приведенными на рис. 4а. Видно, что полное высвобождение ПМА\*Na из НПЭКК\* для ТДСNa, ДСNa, ОСNa происходит при  $Z = 1$ ; 1.3 и 10 соответственно (рис. 4а, кривые 2 - 4).

Существенное влияние на равновесие реакции (1) оказывает и строение углеводородного фрагмента анионного ПАВ. Так, АОТ, содержащий два коротких разветвленных радикала по 8 углеродных атомов в каждом, оказывается гораздо более сильным конкурентом по сравнению с тетрадецилсульфонатом натрия, который содержит один длинный радикал из 14 атомов углерода (рис. 4, кривые 1, 2).

Таким образом, изученные алкилсульфонаты по способности конкурировать с ПМАNa за свя-

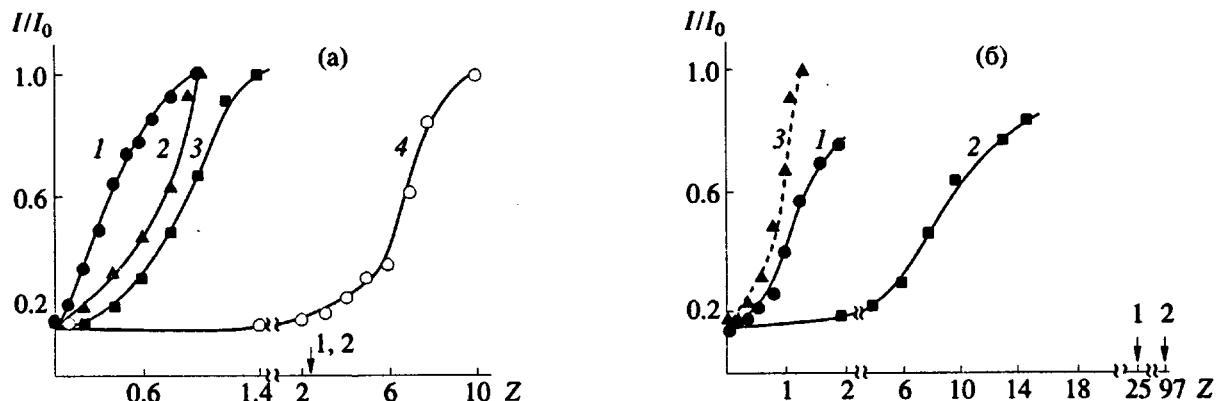


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности люминесценции  $I/I_0$  смесей НПЭКК\* (ПМА\*-ДДП) и анионного ПАВ от состава реакционной смеси.  $Z = [\text{анионное ПАВ}]/[\text{ДДПХ}]$ . ПАВ: а - АОТ (1), тетрадецилсульфонат натрия (2), децилсульфонат натрия (3), октилсульфонат натрия (4); б - лаурат натрия (1), деканоат натрия (2), децилсульфонат натрия (3).  $\phi(\text{НПЭКК}^*) = [\text{ДДПХ}]/[\text{ПМА}^*\text{Na}] = 0.1$ ;  $[\text{ДДПХ}] = 1.0 \times 10^{-3}$  моль/л. Стрелкой указаны ККМ, заимствованные из работы [12].

зывание с катионным ПАВ можно расположить в ряд АОТ > тетрадецилсульфонат натрия > децилсульфонат натрия > октилсульфонат натрия, совпадающий с рядом возрастания их ККМ. Существенно, что вне зависимости от строения углеводородного радикала ПАВ-конкурента реакция замещения происходит при концентрациях анионных ПАВ, значительно ниже их ККМ.

Обнаруженное нами существенное влияние строения углеводородного радикала ПАВ на его способность конкурировать с полианионом свидетельствует о решающей роли гидрофобных взаимодействий между алифатическими радикалами ПАВ, которые усиливаются по мере увеличения длины и степени разветвленности углеводородного радикала [13].

Значительное влияние на равновесие реакции замещения оказывает также химическая природа ионогенной группы ПАВ-конкурента. На рис. 4б приведены зависимости относительной интенсивности люминесценции  $I/I_0$  смесей НПЭКК\* и карбоксилсодержащих ПАВ от  $Z$  для лаурата натрия и деканоата натрия. Видно, что в случае карбоксилсодержащих ПАВ реакция (1) хотя и протекает, но ее профили смещены в сторону больших значений  $Z$  по сравнению с соответствующими гомологами алкилсульфонатов. Так, лаурат натрия, содержащий 11 метиленовых групп в алифатическом радикале, менее эффективно конкурирует с полиметакрилат анионом за связывание с ДДПХ, чем децилсульфонат натрия (кривые 1 и 3 на рис. 4б). Однако и в случае карбоксилсодержащих ПАВ реакция замещения протекает при концентрациях анионных ПАВ, существенно меньших ККМ.

Таким образом, анализ приведенных выше данных показывает, что анионные ПАВ при концентрациях ниже ККМ способны эффективно конкурировать с карбоксилсодержащими поли-

анионами за связывание с катионным ПАВ. Равновесие реакции замещения (1) определяется величиной свободной энергии взаимодействия  $\Delta G$  ионов противоположно заряженных ПАВ. По аналогии с процессами мицеллообразования в величину  $\Delta G$  вносят вклад как гидрофобные взаимодействия алифатических радикалов ионов ПАВ  $\Delta G_h$ , так и электростатические взаимодействия противоположно заряженных ионогенных групп  $\Delta G_e$ .

Дополнительное уменьшение  $\Delta G_e$ , наблюдающееся при увеличении длины или степени разветвленности алифатического радикала анионного ПАВ, приводит к смещению равновесия реакции замещения в сторону вытеснения полианиона из комплекса. Реакция (1) с участием высших гомологов алкилсульфонатов оказывается практически необратимой.

Дополнительный выигрыш в  $\Delta G_e$  при переходе от карбоксилсодержащих ПАВ к алкилсульфонатам и алкилсульфатам сопровождается заметным смещением равновесия реакции замещения (1) вправо при одной и той же длине алифатического радикала ПАВ-конкурента, т.е. при неизменном значении  $\Delta G_h$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Изумрудов В.А., Бронич Т.К., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1224.
- Изумрудов В.А., Савицкий А.П., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1724.
- Бакеев К.Н., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 483.

4. Листова О.В., Изумрудов В.А., Касаикин В.А., Кабанов Н.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 244.
5. Ануфриева Е.В., Панарин Е.Ф., Паутов В.Д., Семисотнов Г.В. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 50.
6. Липатов Ю.С., Зубов П.Н. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 1. С. 88.
7. Krakowia M.T., Anufrieva E.V., Skorokhodov C.C. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2499.
8. Tomasic V., Filipovic-Vincekovic N., Kojic-Prodic B., Kallay N. // Colloid and Polymer Sci. 1991. V. 269. № 12. P. 1289.
9. Ибрагимова З.Х., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1640.
10. Malovikova A., Kayakava K., Kwak C.T. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 10. P. 1930.
11. Павлова Н.Р., Кирш Ю.Э., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2052.
12. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. Абрамзона А.А., Гаевского Г.М. Л.: Химия, 1979. Ч. 1.
13. Hanch C., Leo A. // Chem. Rev. 1971. V. 71. № 6. P. 555.

## Factors Influencing the Competition between Polymethacrylate Anions and Anionic Surfactants for Binding to Dodecylpyridinium Cations

E. A. Lysenko, T. K. Bronich, V. A. Kasaikin, A. B. Zezin, and V. A. Kabanov

*Moscow State University  
Moscow, 119899 Russia*

**Abstract –** Using luminescence quenching and UV-VIS spectroscopy it was shown that the low-molecular-mass anionic surfactants can effectively compete with polymethacrylate anions for binding the cationic surfactant dodecylpyridinium chloride. The effect of the chemical nature and the structure of the anionic surfactant on the equilibrium in the corresponding substitution reaction was studied. The ability to displace polyanion from its complex with the cationic surfactant changes in the a series of alkyl sulfonates: sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate > sodium tetradecyl sulfonate > sodium decyl sulfonate > sodium octyl sulfonate. All other conditions being equal, the anionic surfactants bearing sulfonate groups have higher affinity for the cationic surfactant than the carboxyl-containing surfactants and correspondingly they displace polyanions from their complexes with dodecylpyridinium chloride more easily.