

УДК 541(49+64+183.12)

РОЛЬ НЕПОЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РЕАКЦИЯХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С АНИОНАМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ¹

© 1994 г. Т. А. Коробко, В. А. Изумрудов, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

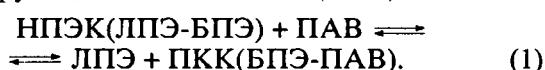
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 15.04.93 г.

Изучены реакции конкурентного замещения полианиона полиметакрилата натрия, включенного в водорастворимый нестехиометричный интерполиэлектролитный комплекс с алкилированным поли-4-винилпиридинием катионом, анионами ПАВ (капринат натрия, додецилсульфат натрия). Методом тушения люминесценции показано, что химическая природа поликатиона, в частности наличие в его цепях гидрофобных N-алкильных заместителей, может оказывать определяющее влияние на положение равновесия конкурентной реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что мицеллообразующие анионные ПАВ (алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилкарбоксилаты) могут вытеснять полимерные карбоксилат-анионы из их комплексов с линейными синтетическими поликатионами [1 - 3]. При добавлении таких ПАВ к водному раствору нестехиометричного полиэлектролитного комплекса (НПЭК) ПАВ замещает в частице комплекса лиофилизирующий полианион (ЛПЭ) и образует полимер-коллоидный комплекс (ПКК) с блокирующими поликатионом (БПЭ)



Этот процесс наблюдается при достижении в растворе определенной концентрации ПАВ, которая закономерно понижается с ростом числа атомов углерода в углеводородном фрагменте ПАВ.

В настоящей работе обнаружено, что на равновесие реакции (1) наряду с концентрацией и химической природой ПАВ существенно влияет химическое строение поликатиона, выполняющего роль БПЭ в составе НПЭК, в частности наличие в его цепях гидрофобных групп. Это существенно расширяет возможности управления конкурентными реакциями в растворах полиэлектролитов и ПАВ и может иметь важное значение для понимания механизмов взаимодействия растворимых физиологически активных НПЭК с липидами и липидными бислоями клеточных мембран, а также для создания композиционных флокулянтов в системах очистки загрязненных вод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали раствор додецилсульфата натрия фирмы "Serva" (ФРГ) концентрации 3×10^{-2} моль/л и раствор каприната натрия концентрации 3×10^{-1} моль/л. Последний готовили нейтрализацией 2 М NaOH раствора каприновой кислоты квалификации ч., которую предварительно трижды перекристаллизовывали из этанола. Образец имел узкий пик на термограммах плавления при температуре 31.5°C, соответствующей табличным данным для каприновой кислоты [4].

Фракции полиметакриловой кислоты (ПМАК) средневесовой степени полимеризации $\bar{P}_w = 2150$ и 3500, а также фракции поли-4-винилпиридинина (ПВП) с $\bar{P}_w = 120$ и 600 получали, как описано в работах [5, 6]. Люминесцентно меченные ПМАК (ПМАК*) синтезировали реакцией пиренилдиазометана с фракциями ПМАК [7]. По данным УФ-спектроскопии в обоих образцах ПМАК* с $\bar{P}_w = 2150$ и 3500 одна пиренильная группа приходилась в среднем на 400 метакрилатных звеньев полимера.

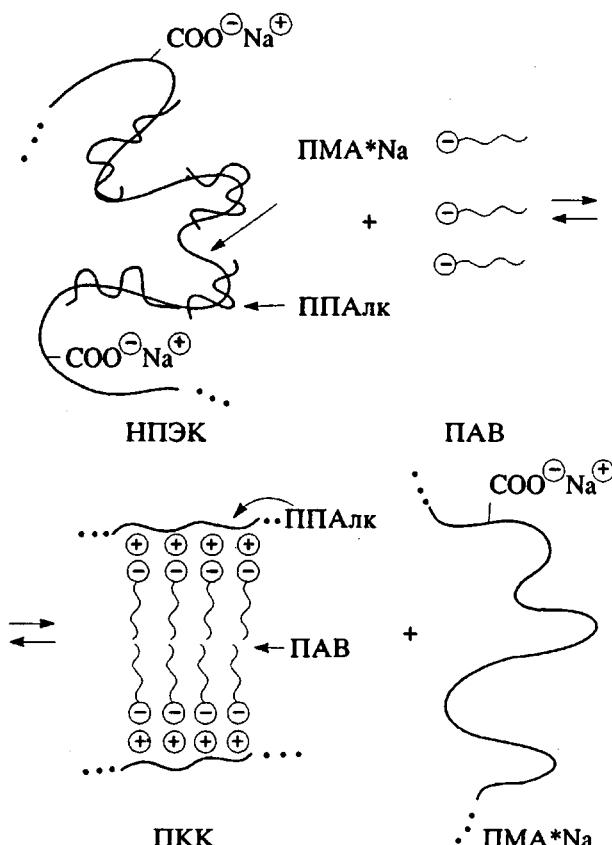
В качестве поликатионов (ППАлк) использовали поли-N-этил-4-винилпиридинийбромид (ППЭ), поли-N-пропил-4-винилпиридинийбромид (ППП), поли-N-бутил-4-винилпиридинийбромид (ППБ) и поли-N-изобутил-4-винилпиридинийбромид (ППИ), которые получали исчерпывающей кватернизацией фракций ПВП соответствующим бромистым алкилом по методике [6]. Рассчитанные из УФ- и ИК-спектров степени алкилирования β всех полученных образцов ППАлк составляли $\beta > 90\%$ [8]. В работе использовали также поликатионы, которые получали алкилированием ПВП бромистым алкилом до за-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18608).

данной степени кватернизации с последующим исчерпывающим алкилированием бромистым этилом. Таким образом были синтезированы сополимер ППЭТ, несущий в цепи примерно равное количество N-*трет*-бутильных и N-этильных заместителей, а также сополимеры ППЭГ, ППЭД и ППЭЦ, содержащие наряду с N-этильными N-гептильные, N-додецильные и N-цетильные заместители.

Водорастворимые НПЭК(ПМА*-ППАлк) получали в соответствии с процедурой, подробно описанной в работе [9]. Опыты проводили при pH 10 в 0.01 М *трикс*-буфере, в котором ПМАК* полностью диссоциирована. Состав НПЭК, выраженный в терминах отношения молярных концентраций звеньев включенных в НПЭК полимеров $\phi = [\text{ППАлк}]/[\text{ПМА}^*]$, составлял $\phi = 0.25$.

В работе изучали главным образом реакцию (2) между НПЭК(ПМА*-ППАлк) и капринатом натрия:

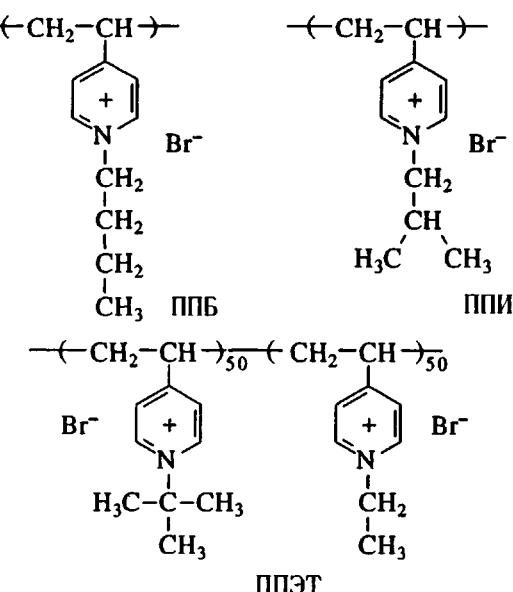


За ее равновесием следили методом тушения люминесценции, используя способность пиридиневых групп ППАлк тушить люминесценцию пиреновых меток ПМА*-анионов в НПЭК [10]. При протекании реакции (2) слева направо люминесцентные метки ПМА*-анионов освобождаются от контакта со звеньями-тушителями ППАлк, что фиксируется по возгоранию люминесценции. Опыты проводили, титруя раствор

НПЭК(ПМА*-ППАлк) раствором ПАВ и измеряя интенсивность люминесценции I реакционной смеси. Интервал между введением последовательных порций титранта составлял 5 мин. Из результатов специально проведенных экспериментов, аналогичных описанным в работе [3], следует, что в этих условиях достигаются равновесные значения I . Измерения проводили на спектрофлуориметре "Jobin Ivon-3CS" (Франция) в терmostатированной ячейке при постоянном перемешивании, длине волны возбуждения 342 нм и длине волны регистрации 395 нм. Во всех опытах концентрацию ПМА*-анионов сохраняли постоянной и равной 1.5×10^{-3} осново-мол/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые флуориметрического титрования водных растворов НПЭК раствором каприната натрия. Точки на кривых титрования соответствуют равновесным значениям относительной интенсивности люминесценции I/I_0 (I_0 – интенсивность люминесценции раствора натриевой соли ПМА*). Кривые 1, 2 и 3 соответствуют НПЭК, в состав которых в качестве БПЭ включены ППБ, ППИ и ППЭТ:



Образец ППЭТ представляет собой ПВП, около половины звеньев которого кватернированы бромистым *трет*-бутилом, а оставшиеся звенья – бромистым этилом. Следуя шкале гидрофобности этих заместителей, приведенной в работе [11] и выраженной в терминах значений параметра π_x гидрофобности заместителя по Ганшу [11], указанные изомерные бутильные группы могут быть расположены в ряд по возрастанию гидрофобности $\pi_x(\text{n-C}_4\text{H}_9) = 2.06 > \pi_x(\text{изо-C}_4\text{H}_9) = 1.82 > \pi_x(\text{трет-C}_4\text{H}_9) = 1.20$. Наличие в образце ППЭТ этильных групп не изменяет его положения в указанном ряду, поскольку $\pi_x(-\text{C}_2\text{H}_5) = 1.00$ [11].

Из сравнения кривых 1, 2 и 3 следует, что по мере возрастания гидрофобности алкильного заместителя у азота пиридинового цикла кривые титрования смещаются в область меньших концентраций титранта — ПАВ, т.е. равновесие реакции (2) смещается при прочих равных условиях вправо с увеличением гидрофобности звеньев поликатиона. Одной из естественных причин сдвига равновесия (2) является повышение устойчивости продукта реакции — ПКК благодаря дополнительным неполярным взаимодействиям между гидрофобными алифатическими радикалами ПАВ и N-алкильными заместителями пиридиневых звеньев, которые усиливаются с ростом гидрофобности последних.

Следует отметить, что приведенные на рис. 1 кривые располагаются в интервале концентраций добавляемого ПАВ значительно более низких, чем его ККМ (величина ККМ каприната натрия отмечена на рисунке стрелкой). Вместе с тем эти условия отвечают режиму $[ППАлк] \ll [ПАВ]$, т.е. в условиях опытов реакция (2) осуществляется при подавляющем избытке ионов ПАВ по отношению к звеньям поликатиона. Это означает, что изменение концентрации ПАВ в результате его взаимодействия с поликатионом, включенным в НПЭК, оказывается пренебрежимо малым. Иными словами, указанные на оси абсцисс рис. 1 концентрации ПАВ имеют смысл равновесных концентраций. То же справедливо для всех изученных в работе систем.

Вообще говоря, положение равновесия (2) зависит также от устойчивости исходного НПЭК, которая, как показано в работе [12], в свою очередь зависит от строения N-алкильного заместителя. Однако в рассмотренном выше ряду четвертичных солей данный фактор не играет заметной роли. В этом легко убедиться, сопоставив устойчивость указанных НПЭК по отношению к действию низкомолекулярного электролита (рис. 2). Хорошо известно, что при достаточно высоких концентрациях простых солей, например $NaCl$, ПЭК диссоциируют на составляющие полионы [13]. Применительно к НПЭК, включающих меченные ПМА*-анионы и поликатионы-тушители ППАлк, эта реакция может быть представлена так:



В результате реакции (3) звенья полианиона, включающие люминесцентные метки, высвобождаются от контакта со звеньями поликатиона-тушителя, что сопровождается возрастанием люминесценции. На рис. 2 приведены зависимости I/I_0 от концентрации добавленной соли ($NaCl$) для тех же НПЭК, что и на рис. 1. Из сравнения кривых 1, 2 и 3 следует, что НПЭК, включающие ППБ, ППИБ и ППЭТ, практически одинаково устойчивы в водно-солевых средах. Подробное

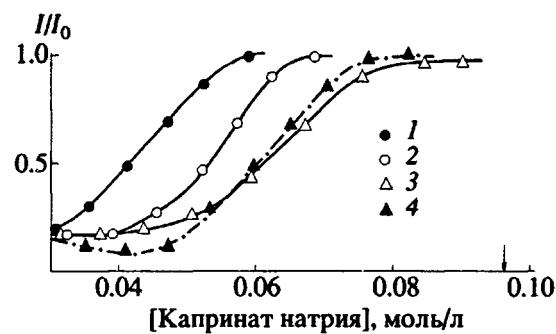


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности люминесценции I/I_0 растворов НПЭК(ПМА*-ППАлк) от концентрации каприната натрия для ППБ (1), ППИБ (2), ППЭТ (3) и ППП(4); $[ППАлк] : [ПМА^*] = 0.25$; $\bar{P}_w(\text{ППАлк}) = 120$; $\bar{P}_w(\text{ПМА}^*) = 3500$; pH 10; $T = 20^\circ\text{C}$. Стрелкой обозначена ККМ каприната натрия.

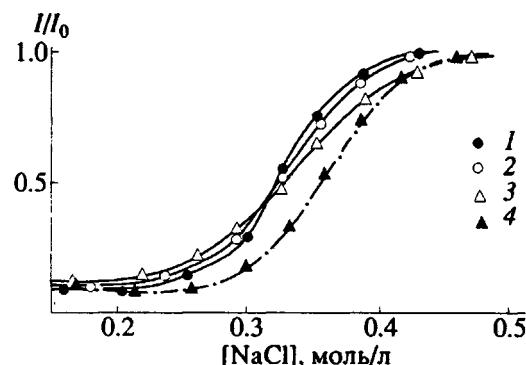


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности люминесценции I/I_0 растворов НПЭК(ПМА*-ППАлк) от концентрации $NaCl$ для ППБ (1), ППИБ (2), ППЭТ (3) и ППП (4); $[ППАлк] : [ПМА^*] = 0.25$; $\bar{P}_w(\text{ППАлк}) = 120$; $\bar{P}_w(\text{ПМА}^*) = 3500$; pH 10; $T = 20^\circ\text{C}$.

обсуждение этого факта, который сам по себе заслуживает внимания, выходит за рамки статьи.

Влияние стабильности исходного НПЭК на равновесие конкурентной реакции (2) выявляется при сравнении поведения НПЭК, содержащих изомерные поли-N-бутил-4-винилпиридиневые катионы и поли-N-пропил-4-винилпиридиновый катион (ППП). Последний оказывается более устойчивым по отношению к действию соли, о чем свидетельствует кривая 4 на рис. 2. В ряду гидрофобности ППП должен занимать промежуточное положение между ППЭТ и ППИБ: $\pi_x(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9) = 1.82 > \pi_x(\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7) = 1.54 > \pi_x(\text{трет}-\text{C}_4\text{H}_9) = 1.20$. Однако соответствующая ему кривая 4 на рис. 1 практически совпадает с кривой 3, отвечающей НПЭК, образованному наименее гидро-

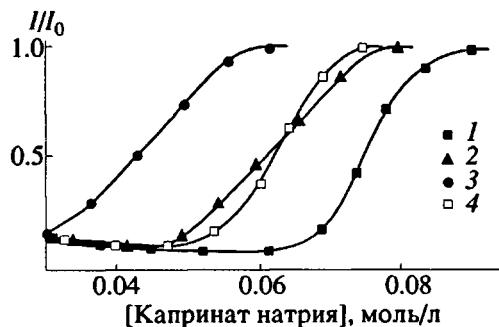


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности люминесценции I/I_0 растворов НПЭК(ПМА*-ППАлк) от концентрации капринат-натрия при 20°C для ППЭ (1), ППП (2), ППБ (3) и для ППЭ при 60°C (4); [ППАлк] : [ПМА*] = 0.25; \bar{P}_w (ППАлк) = 120; \bar{P}_w (ПМА*) = 3500; pH 10.

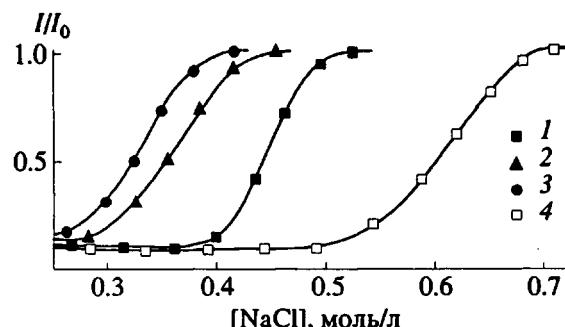
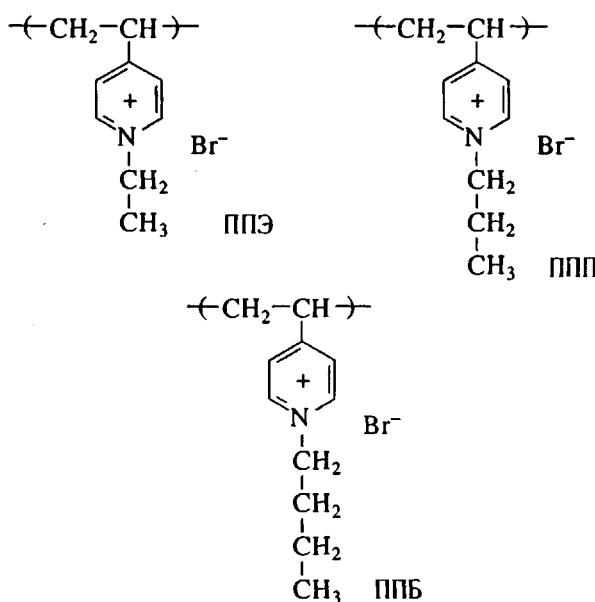


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности люминесценции I/I_0 растворов НПЭК(ПМА*-ППАлк) от концентрации NaCl при 20°C для ППЭ (1), ППП (2), ППБ (3) и для ППЭ при 60°C (4); [ППАлк] : [ПМА*] = 0.25; \bar{P}_w (ППАлк) = 120; \bar{P}_w (ПМА*) = 3500; pH 10.

фобным ППЭТ. Наблюданное смещение кривой 4 вправо может быть объяснено сравнительно высокой устойчивостью исходного НПЭК, включающего ППП.

Отмеченный выше факт указывает на различную природу устойчивости интерполиэлектролитных комплексов и комплексов полиэлектролит-ПАВ. Особенно отчетливо это выявляется при сопоставлении рис. 3 и 4, на которых приведены концентрационные кривые для реакций (2) и (3) с участием трех ППАлк: ППЭ (кривая 1), ППП (кривая 2) и ППБ (кривая 3).



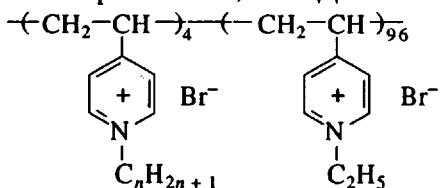
Как и следовало ожидать, кривая 1 на рис. 3 располагается значительно правее кривой 2, которая в свою очередь смещена вправо относительно кривой 3. Такой порядок кривых согласуется с возрастанием гидрофобности алкильных заместителей в пиридиновых циклах ППАлк: $\pi_{\alpha}(n\text{-C}_4\text{H}_9) = 2.06 > \pi_{\alpha}(n\text{-C}_3\text{H}_7) = 1.54 > \pi_{\alpha}(-\text{C}_2\text{H}_5) =$

= 1.00 и не противоречит сделанным ранее выводам о решающем влиянии дополнительных гидрофобных взаимодействий между ППАлк и капринат-анионами на равновесие реакции (2).

В то же время сопоставление кривых 1, 2 и 3 на рис. 4 свидетельствует о том, что устойчивость интерполиэлектролитных комплексов в водно-солевых средах определяется другими факторами, действующими в противоположном направлении. Так, наиболее устойчивым оказывается НПЭК(ПМА*-ППЭ), а наименее устойчивым НПЭК(ПМА*-ППБ). Это отнюдь не означает, что дополнительные неполярные интерполимерные взаимодействия не стабилизируют НПЭК. В литературе имеется ряд убедительных свидетельств стабилизирующей роли таких взаимодействий [14]. Это значит, что устойчивость рассматриваемых НПЭК определяется в первую очередь действием электрических сил, как отмечено в работе [12]. В самом деле, в том же ряду, в котором возрастает гидрофобность алкильных заместителей, растет их объем и соответственно увеличивается расстояние между противоположно заряженными группами в НПЭК. Это приводит к ослаблению электростатического интерполиэлектролитного взаимодействия и к снижению устойчивости НПЭК в водно-солевых средах. Данный эффект, очевидно, также должен отражаться в смещении равновесия (2). При этом оба фактора – дополнительные неполярные взаимодействия в ПКК и ослабление электростатических интерполиэлектролитных взаимодействий в НПЭК по мере увеличения объема звена ППАлк должны действовать в одном и том же направлении. Последнее находит отражение в том, что изображенные на рис. 3 кривые, характеризующие реакцию (2), гораздо сильнее разнесены по шкале концентрации ПАВ, чем на рис. 1.

Особенно отчетливо вклад неполярных взаимодействий выявляется при изучении влияния температуры на протекание исследуемых реакций. Повышение температуры от 20 до 60°C приводит к значительному сдвигу равновесия конкурентной реакции (2) вправо (ср. кривые 1 и 4 на рис. 3). Следует заметить, что в интервале температур 20 - 60°C ККМ каприната натрия сохраняется практически постоянной [13], т.е. реакция (2) осуществляется в режиме $[ПАВ] < ККМ$. В то же время такое повышение температуры сопровождается стабилизацией исходного НПЭК – равновесие реакции диссоциации НПЭК в водно-солевом растворе (3) смещается влево (ср. кривые 1 (20°C) и 4 (60°C) на рис. 4). Этот эффект, по крайней мере частично, также может быть отнесен за счет усиления дополнительных неполярных взаимодействий, стабилизирующих НПЭК. Таким образом, приведенные эксперименты свидетельствуют о том, что вклад, вносимый неполярными взаимодействиями между звенями поликатиона и дифильными анионами ПАВ в образующемся ПКК, оказывается доминирующим и определяет положение равновесия реакции замещения (2).

Положение равновесия реакции (2) можно смещать вправо, вводя в цепи поликатиона незначительное количество высших N-алкильных заместителей, таких как гептильные, додецильные или цетильные. Исследование проводили с образцами сополимеров ППЭГ, ППЭД и ППЭЦ



которые содержали 4 мол. % высших алкильных заместителей при $n = 7, 12$ и 16 соответственно.

Следует отметить, что включение в цепь поликатиона 4 мол. % указанных заместителей не приводит к сколько-нибудь заметному изменению устойчивости соответствующих НПЭК в растворах солей по сравнению с НПЭК(ПМА*-ППЭ). Кривые флуориметрического титрования их водных растворов раствором NaCl практически совпадают друг с другом и с кривой титрования 1 на рис. 4, отвечающей НПЭК(ПМА*-ППЭ).

Была изучена реакция (2) с участием таких сополимеров, в которой вместо каприната натрия в качестве конкурирующего анионного ПАВ использовали додецилсульфат натрия. Результаты приведены на рис. 5. Видно, что по сравнению с концентрационной кривой 1 реакции с участием НПЭК(ПМА*-ППЭ) кривая 2 реакции с участием ППЭГ заметно смещена в сторону меньших концентраций ПАВ. Замена N-гептильных заместителей в поликатионе на равное число более гидрофобных N-додецильных заместителей (кривая 3) приводит к еще большему смещению

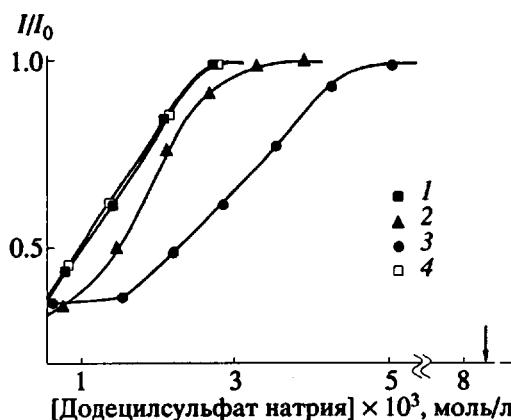


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности люминесценции I/I_0 растворов НПЭК(ПМА*-ППАлк) от концентрации додецилсульфата натрия для гомополимера ППЭ (1) и сополимеров ППЭГ (2), ППЭД (3) и ППЭЦ (4); $[ППАлк] : [ПМА^*] = 0.25$; $\bar{P}_w(\text{ППАлк}) = 600$; $\bar{P}_w(\text{ПМА}^*) = 2150$; pH 10; $T = 20^\circ\text{C}$. Стрелкой обозначена ККМ додецилсульфата натрия.

положения концентрационных кривых. Дальнейшее наращивание длины алкильных хвостов уже не оказывает заметного влияния на положение равновесия (2) – концентрационные кривые реакции с участием поликатионов ППЭД (кривая 3) и ППЭЦ (кривая 4) совпадают.

Полученные данные свидетельствуют о том, что гидрофильно-гидрофобный баланс полионов, в данном случае поликатионов, выполняющих функции БПЭ в НПЭК, является важнейшим фактором, контролирующим равновесие кооперативных реакций, в которых роль конкурирующих частиц играют одноименно заряженные полионы и ионы мицеллообразующих ПАВ. Выяснение природы этих явлений и факторов, влияющих на направление таких реакций, имеет важное значение для понимания функций и поведения полиэлектролитов в живых системах, в том числе взаимодействия полиэлектролитов с модельными и клеточными мембранными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Листова О.В., Изумрудов В.А., Касаин В.А., Кабанов Н.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 155.
- Листова О.В., Изумрудов В.А., Касаин В.А., Кабанов Н.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 244.
- Коробко Т.А., Изумрудов В.А., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 87.
- Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983.
- Липатов Ю.С., Зубов П.И. // Высокомолек. соед. А. 1959. Т. 1. № 1. С. 88.

6. Fuoss R.M., Strauss V.P. // J. Polym. Sci. 1948. V. 3. № 2. P. 246.
7. Krakovjak M.G., Anufrieva E.B., Skoroходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2499.
8. Staradubtzev S.G., Kirsh Yu.E., Kabanov V.A. // Eur. Polym. J. 1977. V. 10. № 8. P. 739.
9. Харенко О.А., Харенко А.В., Калужная Р.И., Изумрудов В.А., Касаин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2719.
10. Павлова И.Р., Кирич Ю.Э., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2062.
11. Hansch C., Leo A. // Chem. Rev. 1971. V. 71. № 6. P. 555.
12. Изумрудов В.А., Бронич Т.К., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 326.
13. Изумрудов В.А., Харенко О.А., Харенко А.В., Гуляева Ж.Г., Касаин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 692.
14. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Grishina N.V., Goethals E.J. // Makromol. Chem. 1986. V. 187. P. 1151.
15. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. Абрамзона А.А. Л.: Химия, 1979. Ч. 1. Гл. 4.

The Role of Nonpolar Interactions in the Reactions of Nonstoichiometric Interpolyelectrolyte Complexes with Anionic Surfactants

T. A. Korobko, V. A. Izumrudov, A. B. Zezin, and V. A. Kabanov

Moscow State University, Moscow, 119899 Russia

Abstract – The competing reactions of substitution of polyanion of sodium polymethacrylate, which is involved in water-soluble nonstoichiometric interpolyelectrolyte complex containing alkylated poly(4-vinyl pyridinium cation), with anionic surfactants (sodium caprate, sodium dodecyl sulfate) were studied by luminescence quenching technique. Equilibrium of the competing reactions was shown to be primarily controlled by the chemical nature of polycation, in particular, by the presence of hydrophobic N-alkyl substituents in polycation chain.