

УДК 541.64:539.199

ПЕРЕХОД КЛУБОК-ГЛОБУЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КВАТЕРНИЗОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 1996 г. А. В. Билалов, И. Р. Манюров, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов

Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 20.01.95 г.

На основании результатов потенциометрического исследования с использованием ПАВ-селективных и Br⁻-селективных электродов, а также методов микрозлектрофореза, вискозиметрии, спектрофотометрии, солюбилизации красителя и pH-метрии водных растворов катионных полиэлектролитов (кватернизованные производные поли-4-винилпирдида) и анионного ПАВ (додецилсульфата натрия) обнаружен новый эффект: при достижении определенного значения концентрации ПАВ в растворе в области насыщения объема макроиона молекулами ПАВ происходит "выброс" значительной части ионов ПАВ из комплекса и их обратное замещение неорганическими противоионами. Этот структурный переход трактуется в рамках теории конформационного перехода клубок-глобула. Предложено схематическое представление пред- и послепереходного состояния ассоциатов полиэлектролит-ПАВ.

ВВЕДЕНИЕ

Из ранее опубликованных работ [1, 2] сложилась общая картина межчастичных взаимодействий в смесях водных растворов поли-4-винил-N-бутилпирдииний бромида (ПВПБ) и додецилсульфата натрия (ДСН). Согласно развиваемым представлениям, в процесс комплексообразования, определяемого электростатическим связыванием, важную роль вносят гидрофобные взаимодействия. В частности, снижение плотности ионогенных групп вдоль полимерной цепи приводит к росту степени связывания ПАВ макроионом за счет гидрофобных взаимодействий [1]. Связывание завершается насыщением микрообъема макромолекулы ионами ПАВ и формированием путем гидрофобных взаимодействий углеводородных радикалов электростатически связанных ПАВ внутримолекулярных мицелл. Эти результаты укладываются в рамки известных моделей связывания полиэлектролит-ПАВ и находятся в соответствии с литературными данными [3 - 14].

В настоящей работе сообщается о новом эффекте, заключающемся в скачкообразном увеличении активности ионов ПАВ и уменьшении активности противоионов полиэлектролита. Это происходит одновременно при достижении некоторого значения концентрации ПАВ в растворе в области насыщения микрообъема макромолекулы ионами ПАВ. Ранее [1] данная система рассматривалась в области низких концентраций добавленного ПАВ (до области насыщения макроиона молекулами детергента). В настоящей

работе концентрационная область была расширена вплоть до ККМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы ПВПБ со степенью полимеризации 900, различающиеся плотностью ионогенных групп вдоль полимерных цепей. Последняя задавалась продолжительностью алкилирования атома азота пирдииневого кольца и характеризовалась степенью кватернизации β. Синтез, кватернизация и очистка образцов описаны ранее [2]. Алкилирование полимера выполнено до степени кватернизации β = 25, 49 и 71% в условиях, обеспечивающих неизменность ММ. Степень кватернизации определяли методами аргентометрии, элементного анализа и ИК-спектроскопии. Результаты, получаемые всеми тремя методами, были идентичными. ДСН очищали трехкратной перекристаллизацией из этанола. Чистоту контролировали по величине ККМ, которая по кондуктометрическим и тензиометрическим данным была равна 8.4 ммоль/л, что соответствует литературным данным.

Связывание ДСН макроионом количественно характеризовали величиной степени связывания Θ

$$\Theta = (c_{\text{ПАВ}} - c_{\text{ПАВ}}^{\text{p}}) / c_{\text{и}} ,$$

где c_{ПАВ} – общая концентрация ДСН в системе; c_{ПАВ}^p – равновесная концентрация свободного ПАВ; c_и – содержание ионогенных групп ПВПБ.

Равновесную концентрацию ПАВ определяли потенциометрическим методом с использованием модифицированного промышленного гетерогенного мембранных электрода ЭМ-Br-01, селективного к додецилсульфатуону [15]. Электродноактивным веществом служила алкилсульфатная соль трибутилоктадециламмония. Конструктивно электрод представлял собой ПВХ-трубку, диаметром 10 мм, нижний конец которой заклеен электродноактивной ПВХ-мембраной. В качестве электрода сравнения использовали каломельный электрод фирмы "Crytur" (тип 102). Измерения проводили в термостатируемой ячейке, конструкция которой, описанная в работе [1], позволяла одновременно осуществлять потенциометрические и вискозиметрические измерения. Подробно свойства электродов и опыт их применения описаны ранее [16].

Поведение противоионов брома в системе ДСН-ПВПБ изучали потенциометрическим методом анализа с применением Br-селективных электродов фирмы "Crytur" (тип 35 - 27) в паре с каломельным электродом (тип 102). Электродная функция выполнялась в широкой области концентраций.

pH растворов контролировали с помощью pH-стеклянных электродов типа 01 - 21 в паре с каломельным тип 101 ("Crytur").

Все потенциометрические измерения выполняли на потенциометре М-120 MICROTECHNA с точностью ± 1 мВ при 298 К.

О гидродинамическом состоянии макромолекул в растворе судили по данным вискозиметрического метода. Вязкость растворов ПВПБ и их смесей с ДСН измеряли на капиллярном вискозиметре типа Убелоде ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0.54 мм. Точность измерения вязкости составляла 0.1%.

Электрофоретические исследования растворов полиэлектролит-ПАВ проводили микроэлектрофоретическим методом на автоматическом измерительном микроскопе для объективного измерения электрофоретической подвижности микрочастиц PARMOQUANT-2. Микропроцессор прибора осуществляет измерения скорости движения частиц, напряженности электрического поля в кювете и расчет подвижности частиц. Для расчета подвижности определяли время, за которое частица проходит задаваемый промежуток под влиянием известного электрического поля. Режим измерения полностью автоматизирован, начиная от отбора пробы вплоть до вывода результатов. В качестве боковой жидкости использовали раствор KCl концентрации 5.0 моль/м³. Напряженность электрического поля в кювете варьировали в пределах 2.93 - 3.11 × 10³ В/м. Ток фореза 1 мА. Ошибка измерений 1.5%.

Оптическую плотность D исследуемых систем определяли на спектрофотометре "Specol-10" при длине волны 520 нм.

Солюбилизирующую способность смесей ПВПБ с ДСН оценивали по количеству равновесно солюбилизированного до состояния насыщения жирорастворимого красителя "судан-III". Растворение красителя в растворах ПВПБ-ДСН осуществляли путем интенсивного перемешивания в течение 8 ч и дальнейшего отстаивания при комнатной температуре в течение 1 суток. Избыток твердого красителя отделяли центрифугированием на центрифуге К-24 при скорости вращения ротора 2 × 10⁴ об/мин. Долю растворившегося красителя определяли спектрофотометрически при длине волны 611 нм.

Содержание ДСН в растворах варьировали в пределах 10⁻⁶ - 10⁻² моль/л. Концентрация ПВПБ сохранялась постоянной при варьировании концентрации ПАВ в течение серии экспериментов и составляла 1.0 кг/м³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изотермы связывания ДСН-ПВПБ в широкой области концентраций ПАВ. Напомним, что начальная область изотерм (рис. 1, отрезок AB) отвечает связыванию молекул ПАВ макроионом и формированию внутримолекулярных мицеллоподобных структур путем гидрофобного взаимодействия углеводородных радикалов электростатически связанных ПАВ.

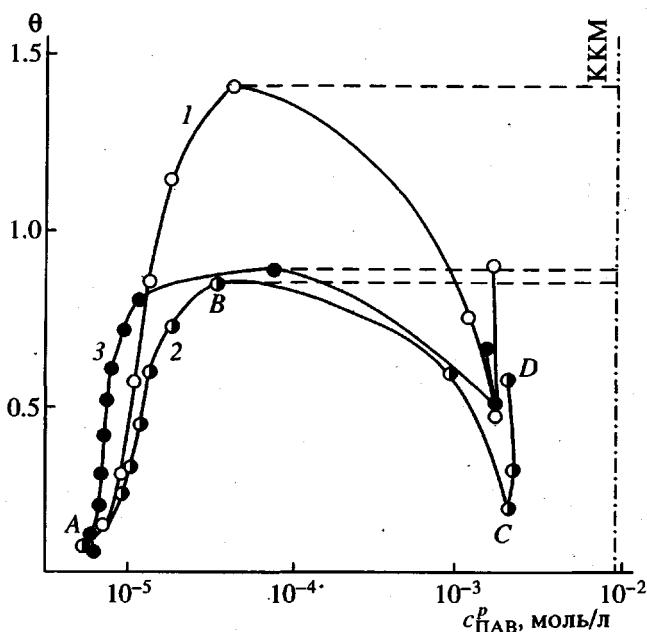


Рис. 1. Изотермы связывания ДСН-ПВПБ при 298 К для $\beta = 25(1)$, $49(2)$ и 71% (3). На всех рисунках концентрация полиэлектролита 1 кг/м³.

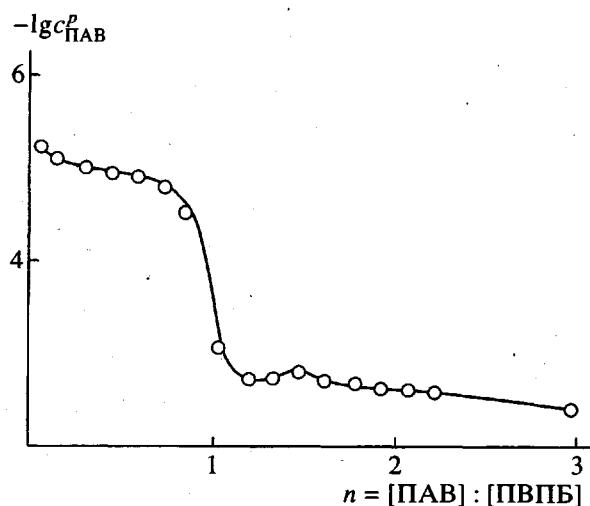


Рис. 2. Зависимость $-\lg c_{\text{ПАВ}}^p$ от соотношения n в системе ДСН-ПВПБ, $\beta = 49\%$ при 298 К.

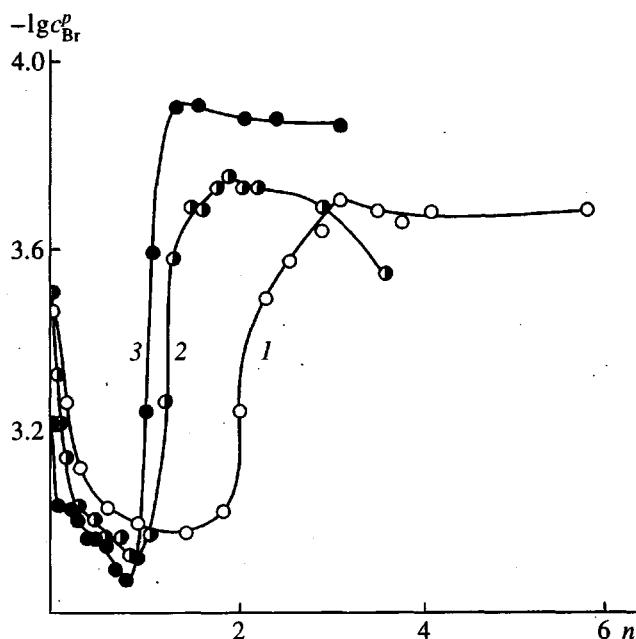


Рис. 3. Зависимость $-\lg c_{\text{Br}}^p$ от соотношения n в системе ДСН-ПВПБ при 298 К при степени кватернизации полиэлектролитов $\beta = 25$ (1), 49 (2) и 71% (3).

Рассмотрим, что происходит в области насыщения макромолекулы ионами ПАВ. Согласно существующим представлениям, насыщению объема макромолекулы ионами ПАВ соответствует достижение постоянства степени связывания и выход изотерм на плато (штриховые линии). Однако при добавлении ПАВ выше концентрации, необходимой для насыщения макромолекулы, на изотермах обнаруживается некоторое критическое значение θ (точка B), по достижении которого наблюдается падение θ (отрезок BC). При этом

изменение равновесного количества ПАВ в растворе превышает количество добавленного ПАВ, что указывает на разрушение комплекса и "выброс" ранее находившихся в объеме макромолекулы ионов детергента в объем растворителя. Следует отметить, что для комплексов, образованных ПВПБ с $\beta = 71\%$ отмечается потеря растворимости вплоть до выпадения их в осадок.

Наблюдаемое изменение в составе раствора наглядно демонстрирует зависимость $-\lg c_{\text{ПАВ}}^p$ от соотношения $n = c_{\text{ПАВ}} / c_{\text{ир}}$ (рис. 2). Переход происходит в узкой области n , т.е. практически "мгновенно". При дальнейшем увеличении n кривая $-\lg c_{\text{ПАВ}}^p(n)$ выходит на линейный участок, а степень связывания вновь начинает расти (рис. 1, отрезок CD), так что на этой зависимости существует минимум. Поскольку общая концентрация ПАВ в растворе еще далека от ККМ, дальнейшее связывание ПАВ и рост θ следует отнести к присутствию полимера.

Одновременно в этой же области n отмечается резкое повышение значений $-\lg c_{\text{Br}}^p$ (рис. 3). Если до сих пор при связывании молекул ПАВ происходило замещение противоионов Br^- и вытеснение последних в объем раствора, то при добавлении некоторой критической порции детергента наблюдается "всасывание" противоионов Br^- в объем макромолекулы полиэлектролита. Значение θ при этом достигает величин 0.2 - 0.5 в зависимости от степени кватернизации ПВПБ, т.е. около 70% связанныго ПАВ высвобождается.

Поскольку конденсация противоионов Br^- сопровождается неизменно низкими значениями приведенной вязкости (плато на рис. 4), что типично для поведения системы при коллапсе макромолекулы [17], обнаруживается аналогия с переходом клубок-глобула [17]. При этом коллапс сопровождается "выбросом" ПАВ, что указывает на структурные превращения ассоциатов.

Мы попытались проанализировать возможные причины повышения термодинамической активности ПАВ.

Первым было предположение о неравновесности процесса, но кинетические исследования, проведенные в течение 2 суток с момента смешения растворов полиэлектролита и ПАВ, опровергли этот вариант.

Вторым было предположение о достижении критической концентрации мицеллообразования ПАВ в системе. Хотя общее количество добавленного детергента даже с учетом возросшей по мере его добавления ионной силы не достигало значений ККМ, тем не менее было целесообразным проведение эксперимента при меньших концентрациях компонентов в растворе не меняя их соотношения. Однако резкое увеличение актив-

ности ионов ПАВ наблюдалось при тех же значениях соотношения n , что и в "стандартных" растворах, несмотря на то, что концентрации были снижены на порядок. Таким образом, отпадает и второе предположение.

Кроме того, добавление раствора NaBr в количествах, эквивалентных добавляемому ПАВ, в водный (бессолевой) раствор ПВПБ-ДСН, в точке, соответствующей точке B на изотермах связывания (т.е. при концентрации ПАВ, предшествующей переходу), не вызывало эффекта "выброса". При больших количествах добавленной низкомолекулярной соли происходило незначительное повышение приведенной вязкости и стабилизация комплекса. Напротив, достаточно было добавить очередную порцию ПАВ в этот же раствор после процедуры добавления NaBr , чтобы вызвать "выброс" ПАВ. По аналогии с влиянием солей на формирование мицелл ПАВ [18, 19] можно высказать третье предположение: достигается некоторая критическая концентрация ПАВ внутри объема макромолекулы КМ^{**}, при которой внутримолекулярным мицеллоподобным кластерам становится выгодно слиться в единую большую мицеллу, но возникающие стерические и электростатические противодействия со стороны макроиона приводят к разрушению комплекса. Однако этот вариант трудно обосновать. Таким образом, исходя из рассмотренного анализа, была принята концепция конформационного перехода клубок-глобула.

Известно, что при переходе клубок-глобула макромолекула жесткого полимера переходит в глобулярную конформацию резко – объем, занимаемый молекулой, при этом изменяется в десятки раз [17]. Для гибких цепей (что характерно для нашего случая) переход происходит более плавно. В исследуемой системе по мере связывания дегидратации происходит интенсивное сжатие макромолекулярного клубка. Судя по вискозиметрическим данным, к моменту насыщения макромолекула уже близка к глобулярному состоянию.

Известно, что при понижении температуры ниже θ -точки во взаимодействии звеньев начинает превалировать притяжение, возрастает тенденция не только к внутримолекулярной конденсации, т.е. образованию плотной глобулы, но и к межмолекулярной агрегации. Чтобы избежать осадкообразования в точке перехода клубок-глобула, необходимо, чтобы внутримолекулярная конденсация была выгоднее межмолекулярной. Этого можно достичь лишь уменьшением концентрации раствора [17]. В данном случае для системы ДСН-ПВПБ при $\beta = 25$ и 49% образования осадка не происходило. Очевидно, преимущество гидрофобного характера связывания ПАВ [1] играет решающую роль в стабилизации новой конформации. Наиболее устойчивы в области пере-

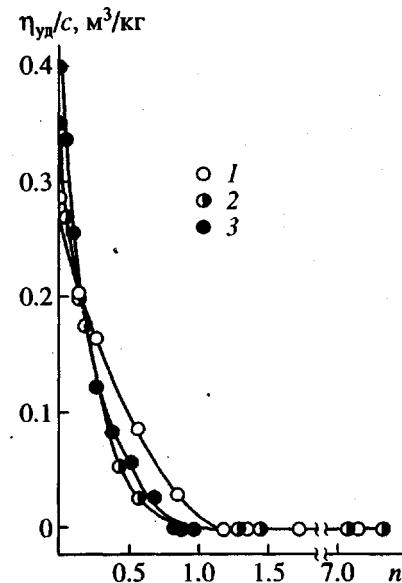


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от соотношения $n = [\text{ПАВ}] : [\text{полиэлектролит}]$ в системе ДСН-ПВПБ при 298 К, при степенях кватернизации ПВПБ $\beta = 25$ (1), 49 (2) и 71% (3).

хода комплексы для полиэлектролитов с $\beta = 25\%$. Иными словами, уменьшение расстояния между зарядами вдоль полиэлектролитной цепочки (сокращение продолжительности гидрофобных фрагментов полиэлектролита) обусловливает тенденцию к межмолекулярной агрегации при коллапсе полиэлектролитной цепи [17].

Высказанные предположения согласуются с экспериментальными данными, полученными при изучении физико-химических свойств исследованных систем. На рис. 5 представлены данные электрофоретических и спектрофотометрических исследований в системе ДСН-ПВПБ ($\beta = 49\%$). Как видно из хода кривой 1, в области, предшествующей насыщению ($n < 0.9$), электрофоретическая подвижность остается практически постоянной. Лишь при достижении определенного критического значения n отмечается компенсация заряда. При этом критическое значение n совпадает со значениями n , при которых начинается рост $-\lg c_{\text{Br}}^P$ (рис. 3), спад θ (рис. 1) и падение $-\lg c_{\text{ПАВ}}^P$ (рис. 2). Согласно высказанным выше соображениям, компенсация заряда и снижение электрофоретической подвижности является результатом структурных превращений ассоциата, вызванных конденсацией противоионов Br^- . Изоэлектрическая точка соответствует значению n , при котором зависимость $-\lg c_{\text{Br}}^P$ выходит на плато (рис. 3), а зависимость $-\lg c_{\text{ПАВ}}^P$ вновь обретает прямолинейность (рис. 2). Происходит полная нейтрализация заряда полиэлектролита и завер-

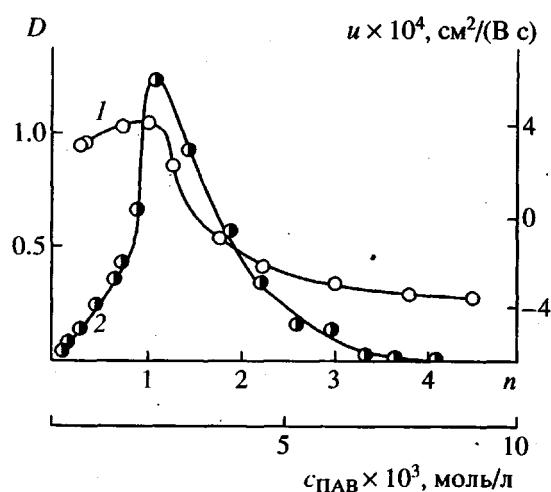


Рис. 5. Зависимость электрофоретической подвижности u (1) ассоциатов ДСН-ПВПБ, $\beta = 49\%$, оптической плотности D раствора (2) от соотношения n или концентрации детергента в системе при 298 К.

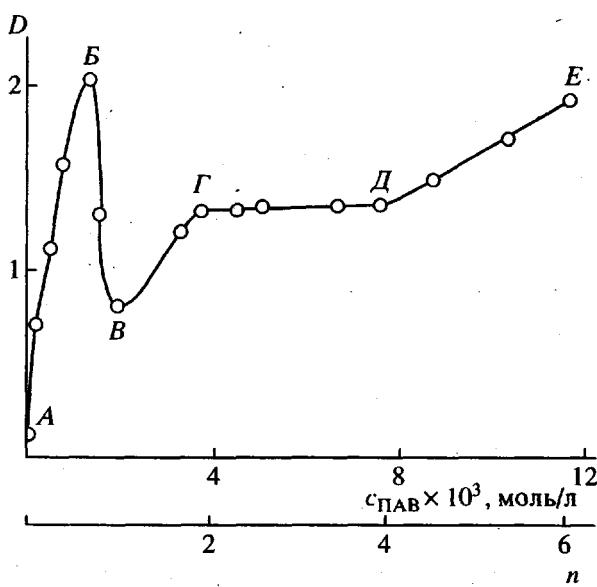


Рис. 6. Зависимость оптической плотности раствора D при солюбилизации судана-III в системе ДСН-ПВПБ, $\beta = 49\%$, $T = 298$ К.

шается "лавинное вытеснение" связанного ПАВ, обусловленное коллапсом макромолекулы. Подобный ход зависимости $u(n)$ характерен для всех образцов, различающихся β .

При дальнейшем увеличении n наблюдали инверсию знака заряда, который, достигнув предельного отрицательного значения в области $n \sim 4$, далее остается постоянным. Факт перезарядки при постоянстве значений $-\lg c_{\text{Br}}^p$ предполагает гидрофобное связывание ПАВ-полиэлектролит с ориентацией ионизированных полярных групп

детергента в направлении к водной фазе. Вероятно, новое конформационное состояние стабилизируется гидрофобно связанными ионами ПАВ. Таким образом, возрастание θ , отвечающее одному значению абсцисс (рис. 1, отрезок CD), по-видимому, не связано с ионообменным механизмом (поэтому и не находит отражения на зависимости $-\lg c_{\text{Br}}^p$ от n), но согласуется с данными по микроэлектрофорезу, оптической плотности, солюбилизации красителя. Все это подтверждает предположение о развивающейся адсорбции ПАВ на незаряженной поверхности глобул.

Электрофоретические данные соотносятся с изменением оптической плотности системы (рис. 5, кривая 2). По мере электростатического связывания ПАВ и образования гидрофобных кластеров детергента оптическая плотность системы растет. Максимум оптической плотности соответствует максимуму насыщения, максимальная гидрофобизация макромолекулярного клубка совпадает с максимальным значением степени связывания на изотермах (рис. 1). Снижение оптической плотности и потеря мутности соотносится с разрушением гидрофобных областей связанных ПАВ и увеличением растворимости ассоциатов вследствие развивающегося гидрофобного связывания анионов ДСН. Другими словами, структурный переход сопровождается перезарядкой ассоциатов, что, вероятно, и приводит к разрушению агрегатов гидрофобизированных комплексов и, как следствие, – к снижению оптической плотности. Дальнейшее развивающееся гидрофобное связывание анионов ПАВ с ассоциатами стабилизирует комплекс, улучшая его растворимость.

Разрушение гидрофобных кластеров электростатически связанных с полимером молекул ПАВ в области перехода хорошо иллюстрируется результатами изучения солюбилизации красителя в системе ДСН-ПВПБ (рис. 6). Для наглядности разделим кривую на ряд отрезков и будем рассматривать их в соответствии с изотермой связывания (рис. 1, кривая 2), зависимостью $-\lg c_{\text{PAB}}^p(n)$ (рис. 2), $-\lg c_{\text{Br}}^p(n)$ (рис. 3, кривая 2) и $u(n)$ (рис. 5, кривая 1) для системы ДСН-ПВПБ при $\beta = 49\%$.

Отрезок AB ($n = 0 - 0.9$) отвечает области формирования внутримолекулярных мицел гидрофобными радикалами электростатически связанных ПАВ, которые солюбилизируют "жирорастворимый" краситель (увеличение D вплоть до насыщения при $n = 0.9$).

Отрезок BB ($n = 0.9 - 1.2$) – область разрушения сформированных ранее гидрофобных кластеров ПАВ ввиду коллапса макромолекулы; происходит переход клубок–глобул (снижение D вплоть до минимума при $n = 1, 2$).

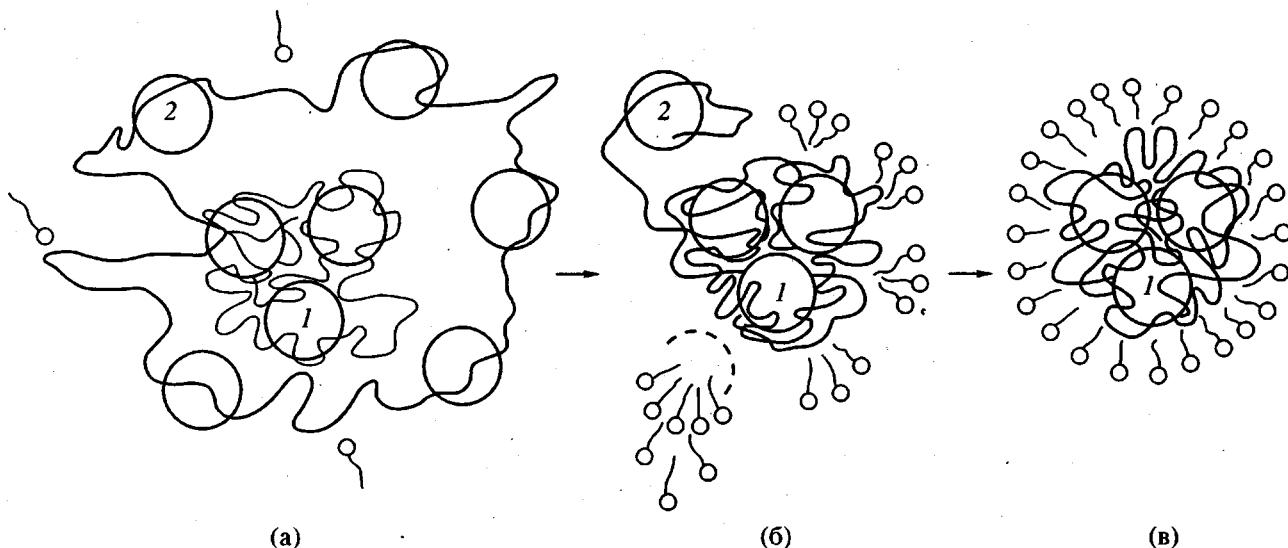


Рис. 7. Схематическое представление перехода клубок-глобула в водных растворах ПВПБ-ДСН: 1 – эффективные, 2 – неэффективные внутримолекулярные мицеллы ПАВ.

Отрезок BG ($n = 1.2 - 2.0$) – формирование гидрофобной области за счет гидрофобного связывания ПАВ полизеэлектролитом (последний полностью нейтрализован и находится в глобулярном состоянии); изоэлектрическая точка достигается при $n \sim 1.5$ (увеличение D).

Отрезок GD ($n = 2.0 - 4.0$) – область существования сформированных ассоциатов с индивидуальными молекулами ПАВ.

Отрезок DE ($n > 4.0$) – область формирования мицелл ПАВ и их существования с ассоциатами полизеэлектролит–ПАВ.

Таким образом, можно сделать следующее предварительное заключение. По мере включения ПАВ в объем клубка макромолекула сжимается, ионогенные группы нейтрализуются, суммарная плотность заряда увеличивается, и к моменту насыщения объема макромолекулы ионами ПАВ полизеэлектролит можно считать слабозаряженным и глобулярным. Конденсация противоионов в этом случае является лавинообразным процессом, приводящим к практически полному осаждению противоионов Bg^- на макромолекулах [17]. При достижении некоторой критической величины плотности заряда макромолекула коллапсирует: вытеснявшиеся по мере связывания ПАВ противоионы брома “васасываются” в глобулирующийся комплекс, а неэффективные внутримолекулярные мицеллы ПАВ разрушаются и молекулы ПАВ высвобождаются из объема глобулы. Очевидно, при коллапсе макромолекулы связанными остаются молекулы ПАВ или кластеры ПАВ, играющие роль сшивющих агентов. В то же время основная масса молекул ПАВ, втянутая в объем клубка и сформировавшаяся во внутримолекулярные мицеллы,

“выжимается”. Фактически можно определить количество эффективно связавшихся молекул ПАВ, т.е. непосредственно причастных к сжатию макромолекулы, из соотношения между максимальным количеством связавшегося и максимальным количеством вытеснившегося при коллапсе детергента, соответствующим экстремальным точкам на изотермах связывания или аналогично из градиента D при изменении солюбилизации красителя. Для наших систем наибольшим количеством эффективных связей (57%) обладают комплексы, в которых полизеэлектролитная цепочка несет наибольшее количество зарядов ($\beta = 71\%$). Для полизеэлектролитов с $\beta = 25$ и 49% эта величина составляет 34 и 21% соответственно.

Схематическое представление перехода приводится на рис. 7, где а – состояние ассоциата в области насыщения; б – в области перехода; в – после завершения перехода.

Итак, образуется типичная дисперсия полимера, стабилизированная детергентом или мицеллами ПАВ с заключенной (растворенной) внутренней глобулой полизеэлектролита.

Поскольку основной причиной, приводящей к переходу клубок–глобула, в данной системе являются молекулы ПАВ, на точку перехода будут оказывать влияние все факторы, так или иначе изменяющие характер взаимодействия полизеэлектролит–ПАВ. Среди них основные: соотношение компонентов, протяженность гидрофобных фрагментов полизеэлектролита и радикалов ПАВ, ионная сила и температура.

Возможность данного перехода подтверждается следующими теоретическими рассуждениями.

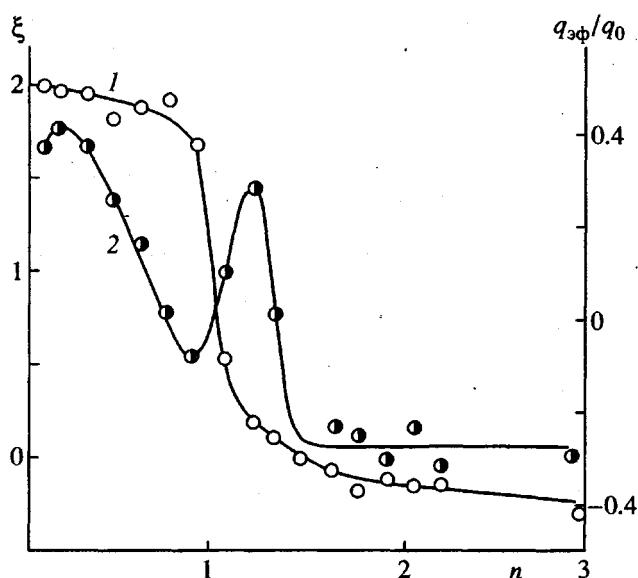


Рис. 8. Зависимость электростатического потенциала полииона ξ (1) и соотношения $q_{\text{эф}}/q_0$ (2) от n в системе ДСН-ПВПБ, $\beta = 49\%$, при 298 К.

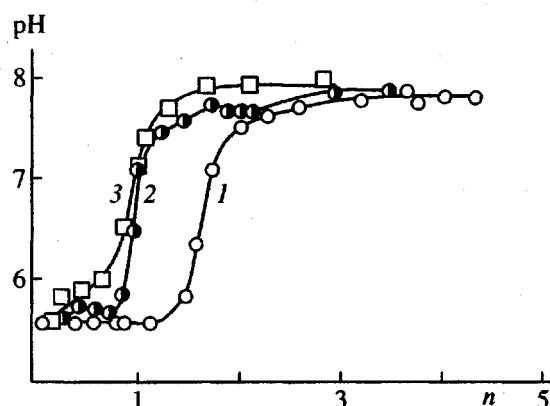


Рис. 9. Зависимость pH раствора от n в системе ДСН-ПВПБ для $\beta = 25$ (1), 49 (2) и 71 (3). $T = 298$ К.

Связывание ионогенных ПАВ и низкомолекулярных ионов Br^- с полиэлектролитом обусловлено двумя видами взаимодействий. Во-первых, это кулоновское притяжение противоположных зарядов, которое приводит к концентрации анионов в области, занятой поликатионом. Во-вторых, это взаимодействия неэлектростатического характера: гидрофобные, ответственные за мицеллообразование в случае ПАВ. Для противоионов брома это могут быть взаимодействия, приводящие к образованию комплексов типа $[\text{N}-\text{Br}-\text{N}]^+$ [20].

Можно считать, что электростатически связанные анионы относительно слабо удерживаются поликатионом. Для доказательства этого ут-

верждения рассмотрим эффективный заряд полииона

$$q_{\text{эф}} = q_0 \left(1 - \theta - (c_{\text{Br}} - c_{\text{Br}}^p) / c_{\text{Br}}^p \right),$$

где q_0 – суммарный заряд ионогенных групп макромолекулы, c_{Br} – общее количество брома, c_{Br}^p – количество свободного брома в растворе. Множитель в скобках учитывает частичное экранирование зарядов полииона электростатически связанными с ним анионами. Как видно из рис. 8, $q_{\text{эф}}$ обращается в нуль при значительно меньших значениях n , нежели величина заряда, получаемая из электрофоретических данных (рис. 5, кривая 1). Это означает, что противоионная “шуба” полииона слабо связана и электростатически связанные анионы могут быть оторваны от него приложением небольшого внешнего электрического поля. Кроме того, зависимость $q_{\text{эф}}/q_0$ от n немонотонна; существует область, в которой эффективный заряд, связанный с макромолекулой, растет. Сравнивая рис. 2, 3 и 8, можно видеть, что в данной области начинается увеличение концентрации свободного ПАВ и ассоциация противоионов брома с макромолекулой. Это дает дополнительные основания утверждать, что часть молекул ПАВ связана с полионом лишь электростатически и по мере уменьшения заряда полимерной цепи за счет ассоциации ионов Br^- такие молекулы высвобождаются и уходят в раствор. Возможный механизм ассоциации противоионов будет рассмотрен ниже, а пока оценим величину кулоновских взаимодействий.

Для расчета электростатического вклада воспользуемся данными pH-метрии (рис. 9). При этом исходим из следующих предположений: единственным источником возникновения протонов является диссоциация воды; наблюдаемое изменение pH связано с электростатическими взаимодействиями H^+ и OH^- с полионом. Для расчета используем двухфазную модель, предложенную Хохловым [17]. Пусть ϕ – доля объема раствора, занятая полионом, $e\delta\psi$ – электростатическая энергия переноса единичного положительного заряда в эту область. Тогда, используя те же предположения, что и в работе [17], получим

$$\text{pH} = \text{pH}_0 - e\delta\psi / 2.3kT - \lg\phi,$$

где pH_0 – pH нейтрального раствора. Чтобы исключить величину ϕ из этого уравнения, заметим, что в изоэлектрической точке (ИЭТ) $\delta\psi = 0$,

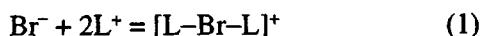
$$\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = \text{pH}_0 - \lg\phi,$$

откуда

$$\xi = e\delta\psi / 2.3kT = \text{pH}_{\text{ИЭТ}} - \text{pH}$$

Зависимость ξ от n приведена на рис. 8 (кривая 1). Видно, что электростатический потенциал полиона уменьшается до нуля в той же области зна-

чений n , в которой происходит резкое увеличение $-\lg c_{Br}^p$ (рис. 3, кривая 2), т.е. ассоциация бромид-ионов с макромолекулой, причем эта ассоциация скорее всего протекает благодаря неэлектростатическим эффектам. Для объяснения данного эффекта можно вспомнить о возможности образования комплексов типа [20]



(L^+ – ионогенная группа полимера). ΔG этой реакции для полимера может быть записана в виде

$$\Delta G_n = \Delta G_0 + \Delta G_k,$$

где ΔG_0 – изменение энергии Гиббса для мономерного аналога, ΔG_k – вклад, связанный с изменением конформации цепи при образовании комплекса. Этот вклад имеет энтропийную природу и является положительным, так как образование комплекса приводит к возникновению замкнутой петли в клубке, что существенно ограничивает область допустимых состояний для звеньев, лежащих между реагирующими группами. Для оценки величины этого энтропийного вклада воспользуемся некоторыми данными, полученными в рамках теории скейлинга. Известно, что статистическая сумма замкнутой цепи из N -звеньев без самопересечений меньше, чем соответствующая величина для цепи со свободными концами в N^{-1} раз [21], где $\gamma = 7/6$. Тогда энтропийный проигрыш за счет образования петли в результате реакции (1) можно оценить по формуле

$$\Delta G_k = kT(\gamma - 1)ln l_{cp}$$

Здесь l_{cp} – среднее количество звеньев между реагирующими группами. Этот вклад смещает равновесие в сторону исходных продуктов и затрудняет образование комплексов типа $L^+-Br^-L^+$. Вместе с тем по мере связывания ПАВ происходит сжатие цепи. Молекулы ПАВ играют роль сшивок и глобулируют макромолекулы. В глобулярном же состоянии вклад ΔG_k начинает уменьшаться, что приводит к смещению равновесия вправо и сопровождается ассоциацией бромид-ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьякова А.Я., Билалов А.В., Барабанов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 86.

2. Третьякова А.Я., Новикова И.Р., Барабанов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 664.
3. Хаякава К. // Хемэн. 1985. Т. 23. № 3. С. 169.
4. Фельдштейн М.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Молек. биология. 1974. Т. 8. № 1. С. 142.
5. Тез. докл. Всесоюз. конф. "Интерполимерные комплексы". Рига, 1989.
6. Мусабеков К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.И., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов. Алма-Ата: Наука, 1987.
7. Бектуров Е.А., Легкунец Р.Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата: Наука, 1983.
8. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С., Хамзамуллина Р.Э. Катионные полимеры. Алма-Ата: Наука, 1986.
9. Robb I.D. // Anionic Surfactants in Physical Chemistry of Surfactant Action / Ed. by Lucassen-Reynders E. New York: Marcel Dekker, 1981. P. 109.
10. Goddard E.D. // Coll. and Surf. 1986. V. 19. № 2. P. 301.
11. Goddard E.D., Leung P.S. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1982. V. 23. № 1. Ch. 15.
12. Leung P.S., Goddard E.D., Han C., Glinka C.F. // Coll. and Surf. 1985. V. 13. P. 47.
13. Saito S. // Nonionic Surfactants. Phys. Chem. / Ed. by Schick M.J. New York: Marcel Dekker, 1987. Surfactant Sci. Ser. V. 23. Ch. 15.
14. Hayakawa K., Kwak J. // Cationic Surfactants. Phys. Chem. / Ed. by Rubingh D., Holland P.M. New York: Marcel Dekker, 1991. Surfactant Sci. Ser. P. 189.
15. Федчук Т.М., Тулюпа Ф.М. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Электрохимические методы анализа (ЭМА-89)". Томск, 1989. С. 348.
16. Третьякова А.Я., Билалов А.В., Барабанов В.П. // Тез. докл. Конф. "Электрохимические методы анализа (ЭМА-94)" М., 1994. С. 174.
17. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
18. Миттел К. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмulsionи / Под ред. Измайловой В.Н. М.: Мир, 1980.
19. Осада Е., Окудзаки Г., Гонг Дж.П., Нитта Т. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 2. С. 340.
20. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965.
21. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

Coil–Globule Transition in Aqueous Solutions of Quaternized Poly(4-vinyl Pyridine) Derivatives and Sodium Dodecyl Sulfate

A. V. Bilalov, I. R. Manyurov, A. Ya. Tret'yakova, and V. P. Barabanov

*Kazan State University of Chemical Technology
ul. Karla Marks 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia*

Abstract – Aqueous solutions of cationic polyelectrolytes [quaternized derivatives of poly(vinyl pyridine)] and an anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate) were studied by potentiometric titration using surfactant-selective and bromide-selective electrodes as well as by the methods of microelectrophoresis, viscometry, spectrophotometry, dye solubilization, and pH control. The experimental evidence obtained revealed a new phenomenon: at a certain concentration of surfactant in polymer solutions, once the macromolecular ion has been saturated with surfactant molecules, a noticeable fraction of surfactant ions is expelled from polyelectrolyte complex, and the vacant sites are occupied by inorganic counterions. This structural transition was discussed within the framework of the theory of coil–globule conformational transition. Schematic representation of pre-transition and post-transition states of the polyelectrolyte–surfactant associates was advanced.