

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1996, том 38, № 8, с. 1411–1414

УДК 541(64+182):532.77

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ-ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО В РАМКАХ “ДВУХФАЗНОЙ” МОДЕЛИ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА

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

Казанский государственный технологический университет

420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 20.06.95 г.

Предложена феноменологическая модель, позволяющая определить параметры внутримолекулярного мицеллообразования в системе полиэлектролит–ПАВ на основании потенциометрических данных. В рамках предложенной модели определены числа агрегации и свободная энергия мицеллообразования для систем поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромид–додецилсульфат натрия, отличающихся содержанием ионогенных групп в полимере.

Изучению свойств растворов полиэлектролитов в присутствии ионогенных ПАВ посвящено значительное число экспериментальных теоретических работ [1–5]. Известно, что ионизованные молекулы ПАВ способны образовывать ассоциаты с макромолекулой полиэлектролита – “внутримолекулярные мицеллы” [2]. Ассоциация обусловлена, во-первых, электростатическим притяжением иона ПАВ к противоположно заряженной полимерной цепи, благодаря чему в области, занятой полимером, концентрация ПАВ может значительно превышать ККМ, и, во-вторых, взаимодействиями неэлектростатической природы (например, гидрофобными) с неионогенными фрагментами полииона. Наличие последних приводит к тому, что строение внутримолекулярных мицелл может существенно отличаться от мицелл, образованных только молекулами ПАВ.

Возможности теоретического изучения процессов внутримолекулярной ассоциации с участием ионов ПАВ ограничены из-за крайней сложности исследуемых систем. В этой связи большое значение имеют различные полуфеноменологические модельные расчеты. Одна из таких моделей была предложена в работе Хохлова с сотр. [5]. В ней предполагалось, что для области раствора, занятой макромолекулой полиэлектролита, должно выполняться условие электронейтральности. Очевидно, что это справедливо только для

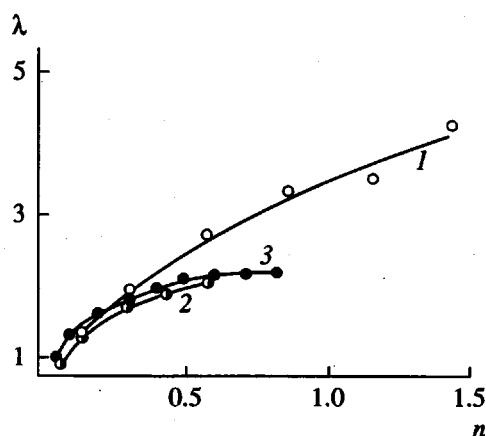
достаточно концентрированных растворов полиэлектролитов. В разбавленных растворах лишь часть низкомолекулярных противоионов находится вблизи полимерного клубка [6].

Для учета данного обстоятельства используем модельный подход, основанный на так называемом “двуихфазном приближении” [7]. Полимерный раствор рассматривается здесь как двухфазная система, где “фаза” I – область, свободная от полимера, а роль второй “фазы” играет область раствора, в которой находится полимерный клубок. Для разбавленного раствора должно выполняться условие

$$V_{\text{II}} \ll V_{\text{I}} \quad (1)$$

Здесь V_{II} – объем области раствора, занятой полимером, V_{I} – объем раствора, свободный от макромолекул.

Благодаря взаимодействиям между полионом и низкомолекулярными ионами (в том числе и ионами ПАВ) их концентрация в областях I и II различна. Будем рассматривать низкомолекулярные ионы двух видов: ионизованный ПАВ и противоионы. Последние будем считать взаимодействующими с полионом только за счет чисто кулоновских сил. В рамках “двуихфазного приближения” для описания различий в концентрациях низкомолекулярных ионов внутри и вне клубка



Зависимость параметра λ , характеризующего соотношение между вкладами электростатической и неэлектростатической составляющей в связывание ПАВ–полиэлектролит, от соотношения n в водном растворе ПВПБ–ДСН ($c_{\text{ПВПБ}} = 1 \text{ кг}/\text{м}^3$) при 298 К и степени кватернизации $\beta = 25$ (I), 49 (II) и 71% (III).

можно ввести эффективные коэффициенты распределения между “фазами” [8]

$$c_{\text{ион}}^{\text{II}}/c_{\text{ион}}^{\text{I}} = K_{\text{ион}} \quad (2)$$

$$c_{\text{ПАВ}}^{\text{II}}/c_{\text{ПАВ}}^{\text{I}} = K_{\text{ПАВ}}, \quad (3)$$

где c^{I} и c^{II} – концентрации противоионов и ионов ПАВ в областях I и II. Следует отметить, что $K_{\text{ион}}$ и $K_{\text{ПАВ}}$, вообще говоря, не являются константами, так как они определяются конформацией макромолекулярного клубка, а последняя зависит от количества уже находящихся внутри макромолекулы низкомолекулярных ионов. Так как мы предполагаем, что противоионы удерживаются вблизи полимера лишь кулоновскими силами,

$$K_{\text{ион}} = \exp(-\Delta G_{\text{зп}}/RT) \quad (4)$$

($\Delta G_{\text{зп}}$ – работа по перемещению иона из бесконечности в область II).

Введем для удобства параметр λ , отражающий долю электростатических и неэлектростатических вкладов в ассоциацию полиэлектролит–ПАВ. Используя уравнения (2) и (3), величину λ можно найти по формуле

$$\lambda = K_{\text{ПАВ}}/K_{\text{ион}} \quad (5)$$

Рассмотрим, как влияет процесс образования внутримолекулярных мицелл ПАВ на распределение ионов ПАВ и противоионов внутри и вне клубка. Будем считать так же, как и в работе [5], что в системе образуются мицеллы с одинаковым числом агрегации g и константой внутримолекулярного мицеллообразования $K''_{\text{ПАВ}}$. Обозначим через c_0^{II} и c_m^{II} соответственно концентрацию несформированных в мицеллы молекул ПАВ в об-

ласти, занятой макромолекулой и концентрацию внутримолекулярных мицелл. Тогда суммарная концентрация $c_{\text{ПАВ}}^{\text{II}}$ равна

$$c_{\text{ПАВ}}^{\text{II}} = c_0^{\text{II}} + g c_m^{\text{II}} \quad (6)$$

Концентрацию внутримолекулярных мицелл можно выразить следующим образом [9]:

$$c_m^{\text{II}} = (c_0^{\text{II}})^g K''_{\text{ПАВ}} \quad (7)$$

Тогда “коэффициент распределения” для ПАВ

$$c_{\text{ПАВ}}^{\text{II}}/c_{\text{ПАВ}}^{\text{I}} = c_0^{\text{II}}/c_{\text{ПАВ}}^{\text{I}} + g K''_{\text{ПАВ}} (c_0^{\text{II}})^g/c_{\text{ПАВ}}^{\text{I}} \quad (8)$$

Если предположить, что неоднородное распределение свободных ионов ПАВ определяется только кулоновскими силами в соответствии с формулой (2), то вместо выражения (5) получим

$$\lambda = 1 + g K''_{\text{ПАВ}} (c_{\text{ПАВ}}^{\text{II}})^{(g-1)}$$

Согласно предположению $(c_{\text{ПАВ}}^{\text{II}})^{(g-1)} = (K_{\text{ион}})^{(g-1)} (c_{\text{ПАВ}}^{\text{I}})^{(g-1)}$, т.е.

$$\lambda = 1 + g (K_{\text{ион}})^{(g-1)} K''_{\text{ПАВ}} (c_{\text{ПАВ}}^{\text{I}})^{(g-1)} \quad (9)$$

Из уравнения (9) видно, что если концентрация ПАВ внутри клубка достаточно велика, чтобы началось образование мицелл, то $\lambda > 1$.

Для проверки адекватности предложенной модели были использованы экспериментальные данные [10] по изучению взаимодействия катионного полиэлектролита–поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромида (ПВПБ) с анионным ПАВ, – додецилсульфатом натрия (ДСН) в разбавленном водном растворе, в частности, значения $c_{\text{ПАВ}}^{\text{I}}$ и $c_{\text{ион}}^{\text{I}}$ для образцов ПВПБ, отличающихся содержанием ионогенных групп, которое характеризуется степенью кватернизации β . Данные были получены методом потенциометрического титрования с использованием ПАВ-селективных и В-селективных электродов. Напомним, что при достижении некоторой критической величины соотношения $n = c_{\text{ПАВ}}/c_{\text{ион}}$ ($c_{\text{ПАВ}}$ и $c_{\text{ион}}$ – концентрации ПАВ и ионогенных групп полиэлектролита в растворе), в области насыщения макромолекулы ионами ПАВ наблюдается коллапс макромолекулы [10]. Поэтому расчеты выполняли лишь в начальной области n ($n < n_{\text{кр}}$).

На рисунке приведена зависимость λ от n для различных степеней кватернизации. Видно, что везде $\lambda > 1$; это свидетельствует о значительном вкладе неэлектростатических взаимодействий в процесс ассоциации полиэлектролит–ПАВ. Использование формулы (9) для обработки экспериментальных данных позволяет оценить параметр

ры внутримолекулярного мицеллообразования g и $K_{\text{ПАВ}}^m$. Это можно сделать двумя способами. Во-первых, используя результаты pH-метрии можно оценить величину электростатического фактора $K_{\text{ион}}$, как это было сделано в работе [10] (в терминах работы [10] $K_{\text{ион}} = \exp(-2.3\xi)$). Тогда формулу (9) можно переписать в виде

$$\ln(\lambda - 1) = \ln(gK_{\text{ПАВ}}^m) + (g - 1)\ln(c_{\text{ПАВ}}^I K_{\text{ион}}) \quad (10)$$

Во-вторых, слабое изменение pH [10] в рассматриваемом интервале n позволяет утверждать, что электростатический фактор здесь слабо меняется и его можно приблизенно считать константой. Такое изменение качественно описывается, если рассматривать конформацию полиэлектролита как вытянутую цепь блобов [7]. Размер блоба, а следовательно, и плотность заряда на "цилиндре", образованном такой цепью блобов (последняя величина напрямую связана с $\Delta G_{\text{эл}}$), определяется конкуренцией двух факторов: электростатическим отталкиванием заряженных групп и энтропийным фактором, стремящимся сжать цепь. Можно предположить, что для цепей с различным β реализуются такие конформации, что плотность заряда на цепи блобов остается примерно постоянной, что и приводит к постоянству $K_{\text{ион}}$. Тогда уравнение (9) можно представить в виде

$$\ln(\lambda - 1) = \ln(g\bar{K}_{\text{ПАВ}}) + (g - 1)\ln(c_{\text{ПАВ}}^I), \quad (11)$$

где величина $\bar{K}_{\text{ПАВ}}$ учитывает изменение свободной энергии в результате мицеллообразования и электростатический вклад, связанный с переносом иона ПАВ в область, занятую полионом. Результаты вычислений приведены в таблице. Величина ΔG_m имеет смысл свободной энергии перехода одного иона ПАВ, находящегося в объеме макромолекулы, в мицеллярную форму: $K_{\text{ПАВ}}^m = \exp(-g\Delta G_m/RT)$, аналогично $\bar{K}_{\text{ПАВ}} = \exp(-g\Delta\bar{G}/RT)$. Величина $\Delta\bar{G}$ может рассматриваться как свободная энергия переноса одного иона ПАВ из объема раствора в мицеллу, образующуюся внутри полимера. В таблице приведены также среднеквадратичные погрешности вычисления этих величин.

Как видно, для образцов ПВПБ с $\beta = 25$ и 49% полученные оценки g , ΔG_m и $\Delta\bar{G}$ не очень сильно различаются между собой. Анализ, проведенный с использованием критерия Стьюдента для средних по выборке [11], показал, что для ПВПБ с $\beta = 49$ и 25% различие между размерами мицелл, полученными по формулам (10) и (11), статистически незначимо и лежит в пределах ошибки вычислений. Кроме того, различие между величинами

Параметры внутримолекулярного мицеллообразования в водных растворах ПВПБ-ДСН при различных β ($T = 298$ К)

$\beta, \%$	g	\bar{m}	$-\Delta G_m, \text{кДж/моль}$	$-\Delta\bar{G}, \text{кДж/моль}$
25	4.9 ± 0.78	5.0	15.81 ± 3.10	25.48 ± 2.80
49	4.2 ± 0.08	4.0	16.12 ± 4.00	23.96 ± 3.90
71	12.4 ± 1.80	12.7	—	27.95 ± 3.60

ми g , ΔG_m и $\Delta\bar{G}$ для ПВПБ с $\beta = 25$ и 49% также неизвестно, что является косвенным подтверждением гипотезы о постоянстве электростатического фактора в исследуемом диапазоне изменения n .

К сожалению, для ПВПБ с $\beta = 71\%$, не удалось получить достоверных оценок по формуле (10). Однако, если принять во внимание, что разница между $\Delta\bar{G}$ и ΔG_m обусловлена электростатическим фактором, который, как следует из pH-метрических измерений, примерно одинаков для всех степеней кватернизации [10] ($\Delta\bar{G} - \Delta G_m \approx -10 \text{ кДж/моль}$ для образцов ПВПБ с $\beta = 49$ и 25%), то для ПВПБ с $\beta = 71\%$ можно приближенно оценить ΔG_m , которое составляет $\approx -17 \text{ кДж/моль}$. В таблице приведены значения средних размеров кластеров связанных ионов ПАВ \bar{m} при значении степени связывания θ , равном 0.5 ($\theta = c_{\text{ПАВ}}^{\text{II}} - c_{\text{ион}}$). Они вычислены, согласно модели кооперативного связывания Сатакэ и Янга [4], на основании предположения о равномерном распределении кластеров, имеющих средний размер по всей длине молекулы полиэлектролита в растворе. Следует отметить близость величин g и \bar{m} , указывающую на корреляцию двух рассматриваемых подходов.

Таким образом, из предложенной модели следует, что свободная энергия перехода иона ПАВ в мицеллу ΔG_m внутри полимера не зависит от степени кватернизации. Кроме того, она меньше, чем аналогичная величина для объема раствора ($\Delta G_{\text{ДСН}} = -21.765 \text{ кДж/моль}$). Этот вывод качественно согласуется с экспериментальными данными по образованию внутримолекулярных мицелл в полимерных сетках [12]. Внутримолекулярные мицеллы имеют существенно меньший размер, чем мицеллы, образующиеся в объеме раствора. Это связано с участием гидрофобных фрагментов полимерной цепи в процессе мицеллообразования. Естественным кажется тот факт, что для $\beta = 71\%$, когда гидрофобных областей меньше, размер мицелл возрастает. Сложнее объяснить постоянство величины g для $\beta = 49$ и 25% . Возможно, это указывает на наличие некоторой пороговой степени кватернизации, лежащей между 49 и 71%, при переходе через которую про-

исходит резкое возрастание размера внутримолекулярных мицелл ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Интерполиэлектролитные комплексы". Рига, 1989.
2. Фельдштейн М.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Молек. биология. 1974. Т. 8. № 1. С. 142.
3. Хаякава К. // Хемэн. 1985. Т. 23. № 3. С. 169.
4. Satake J., Yang J.T. // Biopolymers. 1976. V. 15. № 11. P. 2263.
5. Ефремов В.А., Хохлов А.Р. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Интерполиэлектролитные комплексы". Рига, 1989. С. 81.
6. Франк-Каменецкий М.Д., Анишевич В.В., Лукашин А.В. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 151. № 4. С. 595.
7. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
8. Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир, 1980. Т. 1, 2.
9. Миттел К. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмulsionи / Под ред. Измайловой В.Н. М.: Мир, 1980.
10. Билалов А.В., Манюров И.Р., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 94.
11. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969.
12. Осада Е., Окудзаки Г., Гонг Дж. П., Нимма Т. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 2. С. 340.

Determination of the Parameters of Intramolecular Micellization in a Polyelectrolyte-Surfactant System: Treatment within the Framework of a Two-Phase Model of Polymer Solution

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

Kazan State Technical University
ul. K. Marksа 68, Kazan, 420015 Russia

Abstract—Phenomenological model, which allows the parameters of intramolecular micellization in a polyelectrolyte-surfactant system to be determined on the basis of potentiometric data, was suggested. Aggregation numbers and free energy of micellization for the poly(4-vinyl-N-butylpyridinium bromide)-sodium dodecyl sulfate systems differing in the content of ionic groups in a polymer were determined within the framework of the model proposed.