

УДК 541(64+183+49)

## ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ДОДЕЦИЛПИРИДИННИМ ХЛОРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

© 1996 г. О. А. Пышкина, Ю. А. Захарова, В. Г. Сергеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 20.10.95 г.

Изучено влияние органических молекул, способных взаимодействовать с молекулами ПАВ, на связывание ионов ПАВ с противоположно заряженными полиэлектролитами и на строение полимер-коллоидных комплексов. Показано, что в зависимости от соотношения компонентов в водных растворах смесей метилового оранжевого–ПАВ, возможно образование различных коллоидно-дисперсных продуктов, состав которых меняется от стехиометрического до мицелл, включающих ПАВ и метиловый оранжевый в различных соотношениях. Введение в раствор полиэлектролита небольших количеств метилового оранжевого ( $5 \times 10^{-5}$  моль/л) приводит к уменьшению критической концентрации ассоциации ионов ПАВ на полианионе. Установлено различие в морфологии мицелл свободного и иммобилизованного на полианионе ПАВ.

Взаимодействие противоположно заряженных полиэлектролитов и ПАВ в водных растворах приводит к образованию поликомплексов, причем определяющую роль в этом процессе играют электростатическое связывание противоположно заряженных групп полиэлектролита и ПАВ и гидрофобные взаимодействия алифатических участков молекул ПАВ. Формирование внутримолекулярной мицеллярной фазы является фундаментальным свойством таких комплексов, которое обусловливает из применение в качестве сорбентов, флокулянтов, моделей биологических мембран и т.п. Условия формирования, а также состав и строение образующихся комплексов зависят от химического строения и свойств как полиэлектролита, так и ПАВ [1].

При концентрации ПАВ в растворе значительно ниже ККМ в присутствии противоположно заряженных красителей возможно формирование кинетически устойчивых [2] или неустойчивых [3] коллоидных систем, включающих смешанные агрегаты ПАВ-краситель переменного состава, а при концентрации ПАВ в растворе выше ККМ красители солюбилизируются мицеллами противоположно заряженных ПАВ [2–4]. Следует ожидать, что присутствие молекул красителей может влиять на взаимодействие ПАВ с полиэлектролитами.

Цель настоящей работы – изучение влияния органического красителя метилового оранжевого на взаимодействие додецилпиридиний хлорида с полиметакрилатом натрия в водных растворах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловый оранжевый (МО) (х. ч., Союзреактив), структурная формула которого имеет вид



и додецилпиридиний хлорид (ДДПХ) (99% чистоты, Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Полиметакриловую кислоту (ПМАК) синтезировали и фракционировали по методу [5]. Фракцию со средневесовой степенью полимеризации  $P_w = 3000$  использовали для дальнейшей работы.

Потенциометрические измерения с помощью ион-селективного электрода осуществляли с использованием цифрового вольтметра с высоким входным сопротивлением. В работе использовали ион-селективную мембрану, состоящую из 20% поливинилхлорида и 80% пластификатора – бис-(2-этилгексил)фталата. Калибровку электрода проводили перед каждым измерением по стандартным растворам ДДПХ с известной концентрацией. Во всем интервале концентраций ПАВ ( $1.0 \times 10^{-6}$ – $1.0 \times 10^{-2}$  моль/л) наклон калибровочной кривой составлял 58.5 мВ.

Для изучения взаимодействия МО с ДДПХ к серии растворов красителя с одной и той же концентрацией добавляли концентрированный раствор ПАВ при интенсивном перемешивании, обеспечивая заданное соотношение компонентов в системе при pH 8 в присутствии 0.01 M NaCl. Образующиеся в процессе реакции малорастворимые продукты отделяли на preparative центрифуге "ELMI". Концентрацию МО и ПАВ в су-

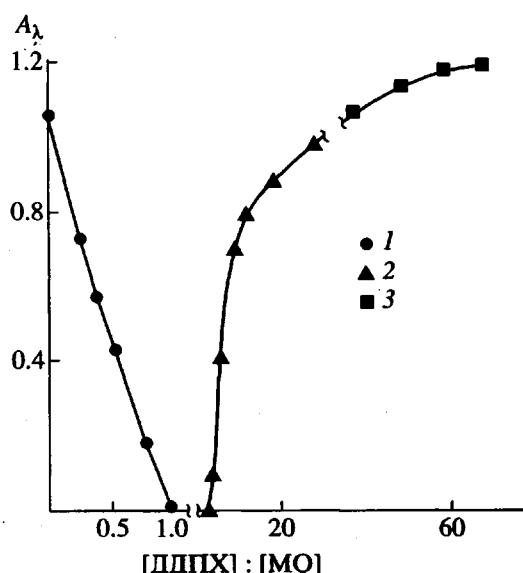


Рис. 1. Оптическая плотность при 460 (1), 375 (2) и 430 нм (3) раствора метилового оранжевого в зависимости от соотношения ПАВ : краситель. Концентрация МО в 0.01 М NaCl равна  $5.0 \times 10^{-5}$  моль/л.

пернатанте определяли на спектрофотометре "Specord M-40" по характерным полосам поглощения ДДПХ (269 нм,  $e = 4100$ ) и МО (465 нм,  $e = 25500$  или 430 нм,  $e = 26700$ ) [6]. Растворимые нестехиометрические комплексы ПМАК с ДДПХ получали добавлением необходимого количества ДДПХ к раствору ПМАК (рН 8; 0.01 М NaCl) при интенсивном перемешивании.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Водорастворимые красители являются амфи菲尔ными соединениями со слабо выраженнымми поверхностно-активными свойствами. Их молекулы включают ионные группы, соединенные с гидрофобным фрагментом. Смеси таких амфи菲尔ных соединений с катионными ПАВ способны в водных средах образовывать различные соединения, свойства которых определяются как концентрацией, так и соотношением реагентов [3, 4]. В этих соединениях молекулы красителя находятся в различных состояниях, которые можно установить, используя метод УФ-спектрофотометрии [6, 7]. Так, мономерная форма МО в нейтральных водных средах характеризуется полосой поглощения при 460 нм, тогда как молекулы красителя в органической среде (изопропаноле), а также солюбилизованные в мицеллах ПАВ имеют максимум поглощения при 430 нм.

На рис. 1 показано изменение оптической плотности  $A_\lambda$  ( $\lambda = 460, 375$  и  $430$  нм) раствора МО при добавлении различных количеств ДДПХ. Видно, что оптическая плотность при 460 нм  $A_{460}$

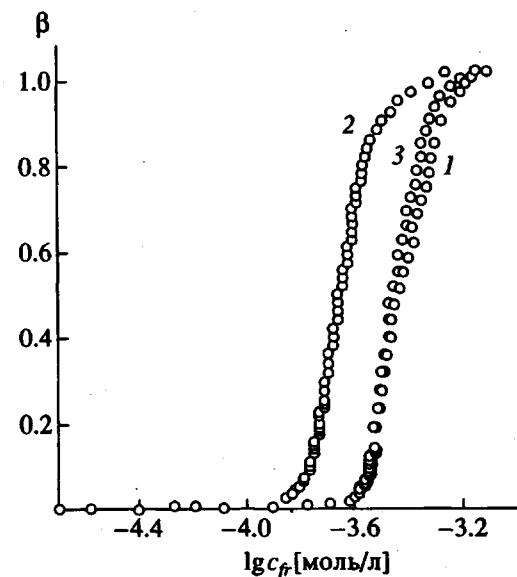


Рис. 2. Изотерма связывания ионов ДДПХ ПМАК-Натрия в присутствии метилового оранжевого в 0.01 М NaCl. Концентрация ПМАК-Натрия равна  $1.0 \times 10^{-4}$  моль/л; концентрация МО 0 (1),  $5 \times 10^{-5}$  (2) и  $1 \times 10^{-4}$  моль/л (3).

линейно уменьшается с увеличением соотношения ДДПХ : МО. Уменьшение  $A_{460}$  сопровождается образованием малорастворимой соли ПАВ-краситель. При эквимольном составе смеси  $A_{460}$  обращается в нуль, однако при добавлении ПАВ сверх стехиометрического соотношения в супернатанте после отделения малорастворимой соли обнаруживается полоса поглощения при 375 нм. Появление этой полосы указывает на присутствие в супернатанте соединений МО-ДДПХ, включающих ассоциированные молекулы красителя [8]. Полоса при 375 нм обнаруживается, в частности, при взаимодействии МО с природными и синтетическими поликатионами [9]. Избыточные ионы ПАВ, по-видимому, адсорбируются на электронейтральных частицах соли, сообщая им положительный заряд, что в свою очередь приводит к стабилизации коллоидной системы, включающей высокодисперсию фракцию соли МО-ДДПХ.

Последовательное повышение концентрации ПАВ способствует увеличению оптической плотности  $A_{375}$  (рис. 1). Такая картина наблюдается вплоть до соотношения ДДПХ : МО = 30, что соответствует концентрации ПАВ в реакционной системе 0.015 моль/л, которая совпадает с ККМ индивидуального ДДПХ. При увеличении соотношения ДДПХ : МО до 40 и выше нерастворимая соль ДДПХ-МО не образуется. В спектре реакционной смеси присутствует только полоса поглощения при 430 нм, характерная для молекул МО, растворенных в органических средах или со-

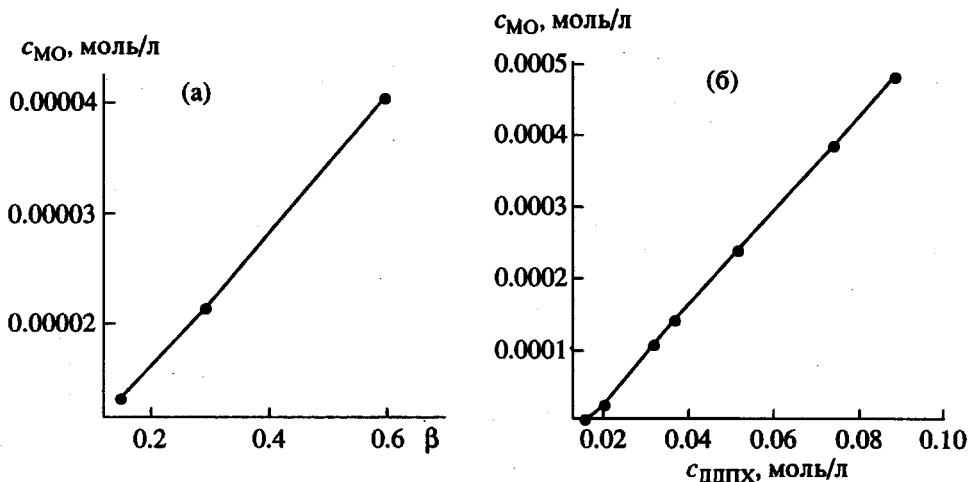


Рис. 3. Зависимость концентрации солюбилизированной соли МО–ДДПХ от состава полимер-коллоидного комплекса в 0.01 М NaCl при концентрации ПМА-На  $1.0 \times 10^{-4}$  моль/л (а) и от концентрации ДДПХ в растворе в отсутствие полианиона (б).

любилизованных мицеллами ПАВ. Таким образом, изменяя соотношение компонентов в водных растворах смесей МО–ДДПХ, удается наблюдать образование различных коллоидно-дисперсных продуктов, состав которых меняется от стехиометрического (малорастворимая соль МО–ДДПХ) до мицелл, включающих ПАВ и МО в различных соотношениях.

Приведенные экспериментальные данные позволяют предположить, что краситель, способный эффективно взаимодействовать с ПАВ, будет решающим образом влиять на способность ПАВ связываться с противоположно заряженными полиэлектролитами, а также на строение и свойства комплексов полиэлектролит–ПАВ.

Влияние МО на характер взаимодействия катионов ДДПХ с анионами полиметакрилата натрия (ПМА-На) изучали методом потенциометрии с применением ПАВ-селективного электрода. На рис. 2 приведены изотермы связывания ДДПХ с ПМА-На в форме зависимостей мольной доли  $\beta$  звеньев полиэлектролита, связанных с ДДПХ, от равновесной концентрации свободного ПАВ в растворе  $c_f$ . Во всех случаях изотермы связывания имеют типичную для кооперативных процессов S-образную форму. Кооперативное связывание катионов ПАВ полианионами начинается при достижении критической концентрации ассоциации (ККА) ионов ПАВ, которая является аналогом ККМ.

Из рис. 2 (кривые 1 и 2) следует, что введение в раствор небольших по сравнению с ПАВ количеств красителя ( $5.0 \times 10^{-5}$  моль/л) приводит к заметному уменьшению ККА и к возрастанию крутизны изотермы. В этих условиях, как указано выше, образующаяся нестехиометрическая соль ДДПХ–МО находится в коллоидно-дисперсном состоянии. Об образовании соли свидетельствует

полоса при 375 нм в УФ-спектре смеси МО–ПМА-На–ДДПХ. Устойчивость данной коллоидной системы обеспечивается адсорбированными на поверхности микрокристаллов соли ионами ПАВ, которые присутствуют в системе в большом избытке. Именно эти адсорбированные катионы ПАВ способны более эффективно, чем свободные ионы ПАВ, связываться с полианионами ПАВ-На. Это в свою очередь объясняется тем, что ионы ПАВ, адсорбированные на поверхности кристаллов соли, уже ассоциированы, т.е. утратили поступательные степени свободы. Поэтому связывание таких ионов ПАВ полимерным анионом, необходимое для зарождения мицеллярной фазы в полимерном клубке, должно сопровождаться значительно меньшим проигрышем энтропии системы.

Следует отметить, что при достижении ККА в УФ-спектрах появляется полоса поглощения при 430 нм, соответствующая красителю, солюбилизованному в мицеллах ПАВ. Интенсивность этой полосы возрастает по мере увеличения степени связывания ионов ПАВ с макромолекулами. При концентрации МО выше  $5.0 \times 10^{-5}$  моль/л изотермы связывания ДДПХ с ПМА-На в присутствии и в отсутствие красителя практически совпадают (рис. 2, кривые 1 и 3). В этих условиях формируются крупные кристаллы соли ДДПХ–МО, которые образуют отдельную фазу и не способны взаимодействовать с полимером. Таким образом, молекулы красителя и эквимольное по отношению к нему количество ПАВ выводятся из сферы реакции с ПМАК. Однако увеличение концентрации ПАВ приводит к образованию мицеллярной фазы, иммобилизованной на молекулах полиэлектролита, которая способна солюбилизировать молекулы соли МО–ДДПХ.

На рис. 3 представлена зависимость концентрации солюбилизированной соли МО–ДДПХ  $c_{MO}$

от мольной доли звеньев полиэлектролита, связанных с ДДПХ, и от концентрации ПАВ в отсутствие полиэлектролита. Как видно, солюбилизация стехиометрической соли МО–ДДПХ начинается только при концентрации ПАВ, равной ККА или ККМ. Количество солюбилизированной соли МО–ДДПХ определяется составом комплекса МПА-Na–ПАВ и прямо пропорционально количеству ПАВ, включенного в мицеллы поликомплекса или концентрации ПАВ в мицеллярном растворе.

Характерный максимум поглощения при 430 нм наблюдается как при солюбилизации стехиометрической соли МО–ДДПХ, так и при солюбилизации молекул МО мицеллами комплекса полиэлектролит–ПАВ и мицеллами ПАВ, что свидетельствует об одинаковом микроокружении молекул МО. Это позволяет предположить, что мольные коэффициенты экстинкции молекул МО в мицеллярных фазах ПАВ и комплекса полиэлектролит–ПАВ равны, и оценить количество молекул ПАВ, необходимое для солюбилизации молекулы красителя. Оказалось, что в случае комплекса полиэлектролит–ПАВ растворимость в мицеллярной фазе соответствует соотношению [ПАВ] : [МО] = 80. При солюбилизации МО свободными мицеллами это отношение оказывается в 2 раза выше и составляет 170. Такое различие в солюбилизирующей способности указывает на различную морфологию мицелл свободного и иммобилизованного на полианионе ПАВ.

Рассмотренные в настоящей работе особенности взаимодействия ПАВ–полиэлектролит в присутствии органических ионов имеют важное значение для понимания явлений самоорганизации в таких системах. Полученные результаты показывают, что присутствие органических молекул, способных эффективно взаимодействовать с мо-

лекулами ПАВ, оказывает решающее влияние как на способность молекул ПАВ связываться с противоположно заряженными полиэлектролитами, так и на строение комплексов полиэлектролит–ПАВ.

Авторы выражают благодарность А.Б. Зезину и В.А. Касаину (МГУ им. М.В. Ломоносова) за плодотворную дискуссию при обсуждении результатов работы.

О.А. Пышкина и В.Г. Сергеев выражают благодарность за финансовую поддержку работы фонду Сороса (грант a1320 и МАР 300).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins / Ed. by Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. Boca Raton: CRC Press, 1993.
2. Svoboda V., Chromy V. // Talanta. 1965. V. 12. P. 431.
3. Bilski P., Dabestani R., Chingell C.F. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 15. P. 5784.
3. Rivis P.A., Харкавей Ш.А. // Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмulsionи / Под ред. Миттель К.К. М.: Мир, 1970. С. 499.
4. Diaz Garcia M.E., Sans-Medel A. // Talanta. 1986. V. 33. P. 255.
5. Изумрудов В.А., Ермакова Л.Н., Касаин В.А., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 1320.
6. Williamson C.E., Corwin A.H. // J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 38. № 3. P. 567.
7. Reeves R.L., Kaiser R.S., Maggio M.S., Sylvestre E.A., Lowton W.H. // Can. J. Chem. 1973. V. 53. P. 628.
8. Quadrifoglio F., Crescenzi V. // J. Colloid Interface Sci. 1971. V. 35. № 3. P. 447.
9. Kim B.-K., Kagayama A., Saito Y., Mashida K., Uno T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975. V. 48. P. 1394.

### Complex Formation Between Poly(methacrylic Acid) and Dodecylpyridinium Chloride in the Presence of Methyl Orange

O. A. Pyshkina, Yu. A. Zakharova, and V. G. Sergeev

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry  
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

**Abstract**—The effect of organic molecules that are capable of interacting with surfactants on the binding of surfactant ions with oppositely charged polyelectrolytes and the structure of polymer–colloidal complexes were studied. Depending on the ratio between the components in aqueous solutions of the mixtures of methyl orange and the surfactant, a variety of colloidal products can be formed. Their composition varies from stoichiometric to that of the micelles that incorporate the surfactant and methyl orange in different amounts. Adding small amounts of methyl orange ( $5 \times 10^{-5}$  mol/l) to a polyelectrolyte solution reduces the critical concentration for association of surfactant ions on the polyanion. The morphologies of micelles formed by the free surfactant and those immobilized on the polyanion are different.