

УДК 541(49+64):547.995.12

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ТЕТРАДЕЦИЛ- ТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИД-КАРБОКСИМЕТИЛХИТИН И ЕЕ ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ¹

© 1997 г. Г. А. Вихорева*, М. А. Анчиполовский**, В. Г. Бабак**, Л. С. Гальбрайх*

* Московская государственная текстильная академия
117918 Москва, Малая Калужская ул., 1

** Институт пищевых веществ Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 26.10.95 г.
Принята в печать 10.02.96 г.

Изучены закономерности получения полиэлектролитных комплексов на основе ПАВ катионного типа (тетрадецилтриметиламмоний бромид) и Na-соли поликислоты (карбоксиметилхитина). Показана аномально высокая поверхностная активность таких комплексов и возможность регулирования величины адсорбции полиэлектролита на межфазной границе вода–воздух.

ВВЕДЕНИЕ

Образование ПАВ-полиэлектролитных комплексов (ПАВ-ПЭК), или, согласно работе [1], полимеркolloидных комплексов, стабилизованных электростатическими и(или) гидрофобными взаимодействиями, позволяет расширить область применения поверхностно инактивных полиэлектролитов, создавая на их основе эффективные эмульгаторы, пенообразователи, стабилизаторы дисперсий, в том числе мицеллярных, везикулярных растворов, микро- и нанокапсул, живых клеток и т.д. [2]. Кроме того, реакции образования ПАВ-ПЭК можно рассматривать как модели процессов взаимодействия биополимеров с липидами и клетками в живых организмах. Изучению закономерностей комплексообразования синтетических полиэлектролитов и ПАВ, влияния химического строения реагирующих молекул (ММ, природа функциональных групп, липофильный баланс, наличие сшивок), величин pH и ионной силы на кинетику, кооперативность процессов, а также строения образующихся комплексов посвящен ряд работ [3–6]. Вместе с тем особый интерес для практического применения в медицине, биотехнологии, фармацевтике и других областях представляют ПАВ-ПЭК на основе полиэлектролитов природного происхождения, например производные целлюлозы и хитина. Необходимо также отметить, что такая важная характеристика получаемых комплексов, как поверхностная активность, определяющая функциональные свойства дис-

персных систем на их основе, в опубликованных работах отсутствует.

В настоящей работе изучены закономерности получения ПАВ-ПЭК на основе ПАВ катионного типа – тетрадецилтриметиламмоний бромида (ТАБ) и Na-соли поликислоты – карбоксиметилхитина (КМХТ). На примере системы ТАБ–КМХТ показана аномально высокая поверхностная активность таких ПАВ-ПЭК и возможность регулирования величины адсорбции полиэлектролитов на межфазной границе вода–воздух.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фракция КМХТ, синтезированная и охарактеризованная согласно работам [7, 8], имела значение степеней замещения по карбоксиметильным и N-ацетильным группам, равные 1.10 и 0.85 соответственно, и $M_{sp}^2 \sim 1.4 \times 10^5$. Значение $pK_a = 3.4$ (при ионной силе 0.5 моль/л). Катионное ПАВ – ТАБ и анионное ПАВ – додецилсульфат натрия (ДДСН) фирмы “Fluka” использовали без дополнительной очистки. Фоновым электролитом являлся NaCl квалификации “о. с. ч.”. Для приготовления растворов использовали бидистilledированную воду ($\sigma \geq 72.0$ мН/м). Во всех случаях, кроме оговоренных, показатель pH растворов равен 6.2 ± 0.5 . Смеси растворов КМХТ и ПАВ с заданным соотношением компонентов ($z = \text{ПАВ: КМХТ, моль/осново-моль}$) перед вискозиметрическими, потенциометрическими и тензиометрическими измерениями

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант 4A300).

² Определено Г.М. Павловым (Институт физики Санкт-Петербургского университета), которому авторы выражают благодарность.

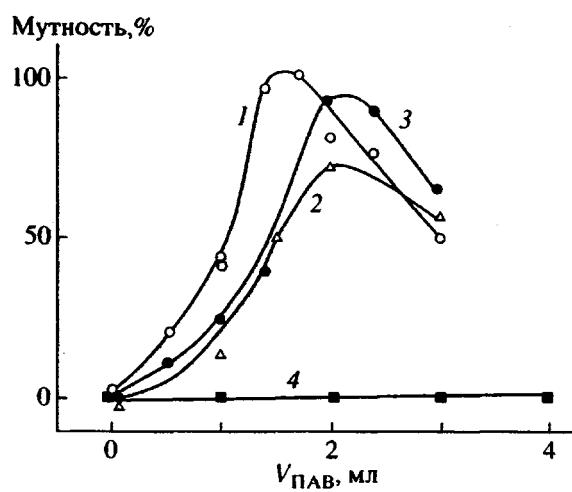


Рис. 1. Изменение мутности при титровании 2 мл растворов КМХТ с pH 6 (1, 2, 4) и 3 (3) растворами ТАБ (1–3) и ДДСН (4); 2 – в присутствии NaCl. $c_{\text{КМХТ}} = 3 \times 10^{-3}$ осново-моль/л; спав = $= 6 \times 10^{-3}$ моль/л; $c_{\text{NaCl}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л.

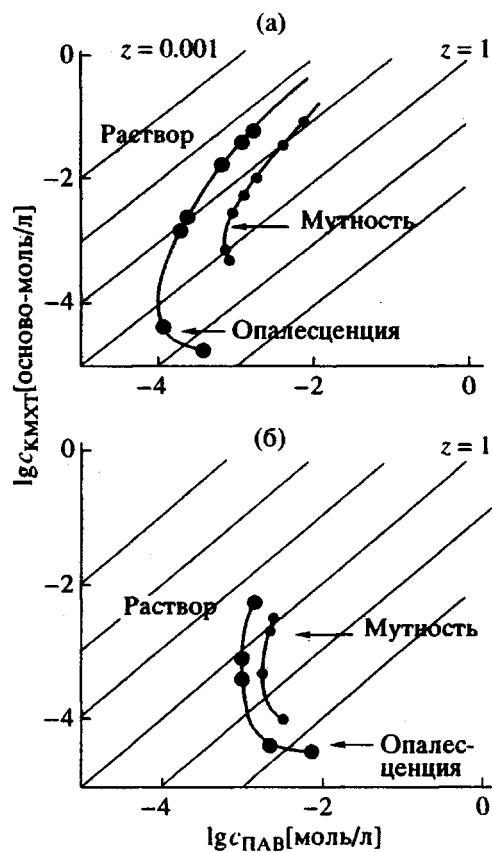


Рис. 2. Границы фазового разделения в смесях растворов КМХТ и ТАБ в воде без (а) и в присутствии NaCl (3×10^{-3} моль/л) (б). Сплошные линии разграничивают области растворимых и нерастворимых ПАВ–ПЭК; диагонали соответствуют различным составам смесей z .

выдерживали 15–20 ч. Концентрацию КМХТ (осново-моль/л) рассчитывали с учетом молекулярной массы его мономерного звена ($m = 283$) и СЗ по формуле c (осново-моль/л) = c (мас. %) $\times \frac{10}{m} \times C_3$.

Область концентрационной совместимости смесей растворов КМХТ и ПАВ определяли методом нефелометрии (рассеяние под углом 45° при $\lambda = 470$ нм) на приборе "Specol-10" (фирма "Carl Zeiss", Jena) с приставкой ТК для определения мутности. В качестве стандарта 100%-ной мутности использовали 0.02%-ную суспензию BaSO₄. Вискозиметрические измерения проводили в капиллярном вискозиметре ВПЖ с $d = 0.34$ мм при $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Для потенциометрического титрования использовали автоматический титратор RTS-822 (фирма "Radiometer"). Время записи кривой титрования 30 мин. Поверхностное натяжение измеряли методом пластиинки Вильгельми при $25.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ с точностью ± 0.3 мН/м. Длительность каждого замера составляла не менее 30 мин. Элементный анализ проводили на анализаторе EA1108 (фирма "Carlo Erba"). Для перевода КМХТ в форму поликислоты (КМХТ-II) использовали катионит КУ-8-2. Полноту перевода контролировали потенциометрическим титрованием элюата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из доказательств образования ПАВ–ПЭК является выпадение осадка при смешении определенных количеств растворов КМХТ и катионного ПАВ. Согласно данным нефелометрического титрования (рис. 1), появление визуально определяемой опалесценции и мутности при этом соответствует увеличению мутности на 3 и 30% соответственно (в выбранном интервале стандартов мутности), а наибольшей мутностью обладают смеси, в которых КМХТ и ТАБ содержатся примерно в эквивалентных количествах, причем присутствие фонового электролита или понижение pH смеси смещают максимум в область избытка ПАВ (рис. 1, кривые 2, 3). Уменьшение мутности при большом избытке ПАВ происходит в результате укрупнения частиц ПАВ–ПЭК и выпадения их в осадок. Отсутствие помутнения в системе КМХТ–ДДСН (кривая 4) свидетельствует, по-видимому, о том, что анионные полиэлектролиты и ПАВ не образуют ПАВ–ПЭК.

Границы разделения на фазы в смесях ПАВ–полиэлектролит удобно представить в координатах $\lg c_{\text{ПАВ}} - \lg c_{\text{КМХТ}}$, при этом параллельные прямые, проведенные под углом 45° , отвечают определенному значению z . Согласно полученным данным (рис. 2), в системе КМХТ–ТАБ нерастворимые ПАВ–ПЭК образуются в широком интервале z (10^{-2} – 10^2). Закономерно, что с понижением концен-

трации компонентов область гетерофазности системы сужается, и при концентрации КМХТ $\leq 10^{-5}$ осново-моль/л или ПАВ $\leq 10^{-4}$ моль/л система является гомогенной при любом соотношении ПАВ и полиэлектролита вследствие трудности ассоциации комплексных частиц в таких разбавленных системах. Повышение ионной силы системы путем введения фонового электролита препятствует образованию ПАВ-ПЭК и приводит к смещению границ фазового разделения в область больших концентраций компонентов и больших величин z (рис. 2б).

Образованию нерастворимых ПАВ-ПЭК, по-видимому, предшествует образование комплексов с низким содержанием ПАВ, растворимых в условиях большого избытка КМХТ ($z \leq 10^{-2}$). Представляло интерес на примере вязкостных характеристик системы ТАБ-КМХТ изучить изменение ее объемных свойств, связанных, в частности, с конформационными и гидродинамическими параметрами макромолекул полиэлектролита и частиц ПАВ-ПЭК. Попытка оценить изменение гидродинамических характеристик сополимеров ПАН, содержащих карбоксильные группы, в присутствии ПАВ разной природы была предпринята в работе [9], однако авторы ограничились изучением влияния добавок ПАВ на вязкостные и рассеивающие свойства относительно концентрированных (3.4%-ных) растворов. При этом был показан немонотонный характер влияния катионного ПАВ, однако без характеристики соотношения компонентов, при которых гидрофобизация полимера молекулами ПАВ приводит к сжатию, а затем развертыванию макромолекул. Более достоверная информация об изменении размеров полимерных клубков при комплексообразовании с ПАВ по данным вискозиметрических и седиментационных измерений и светорассеяния в разбавленных растворах приведена в работе [1] при изучении комплексообразования в системе на основе сульфированного полистирола.

Нами исследованы вязкостные характеристики разбавленных (0.01%-ных или 3.9×10^{-4} осново-моль/л) растворов КМХТ в присутствии различных количеств ТАБ, ДДСН и NaCl. Согласно полученным данным (рис. 3), все добавки приводят к падению вязкости раствора КМХТ, т.е. компактизации его макромолекул, однако причины наблюдаемого падения вязкости различны. Анионный ПАВ додецилсульфат натрия, не образующий с КМХТ стабильных нерастворимых комплексов, действует подобно низкомолекулярному электролиту NaCl. В то же время в присутствии катионного поверхностно-активного вещества ТАБ происходит образование стабильных ПАВ-ПЭК, и гидрофобизация макромолекул КМХТ объемными N-алкильными заместителями ПАВ сначала, очевидно, компенсирует (или предотвращает)

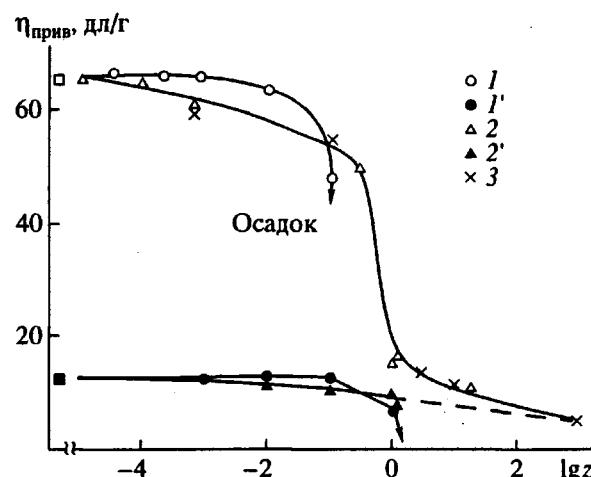


Рис. 3. Влияние добавок ТАБ (1, 1'), ДДСН (2, 2') и NaCl (3) на $\eta_{\text{прив}}$ 0.01%-ных растворов КМХТ, в том числе в присутствии NaCl (3×10^{-3} моль/л) (1', 2').

их сжатие (вязкость системы не изменяется), а затем при больших степенях замещения в результате гидрофобных взаимодействий происходит компактизация макромолекулярных клубков (вязкость падает), с последующим образованием ассоциатов, выпадающих в осадок при $z \geq 0.1$. Ход кривых 1', 2' изменения вязкости раствора КМХТ при добавках ПАВ на фоне постоянной концентрации NaCl подтверждает сделанный вывод: ДДСН действует как дополнительный электролит, а ТАБ, комплексообразование с которым в этих условиях затруднено, начинает проявлять себя только при больших величинах z .

Представляло интерес изучить влияние pH среды на возможность образования и стабильность комплексов ТАБ-КМХТ. Для этого с использованием катионита был получен бессолевой раствор КМХТ в форме поликислоты с pH 2.8. К аликовтам этого раствора добавляли определенное количество растворов ТАБ и(или) NaCl, выдерживая постоянную концентрацию КМХТ-Н, равную 3×10^{-3} осново-моль/л, и z в интервале 0.01–2; полученные смеси титровали раствором NaOH, визуально наблюдая за образованием нерастворимых продуктов. Кривые титрования отдельных компонентов и смесей КМХТ-Н и ТАБ приведены на рис. 4. Наряду с фазовым разделением системы при $z \geq 0.1$ в интервале pH 3–9 факт образования комплексов в результате электростатического взаимодействия разноименно заряженных ионогенных групп КМХТ и ТАБ подтверждается, на наш взгляд, и тем, что в присутствии поверхностно-активного вещества КМХТ-Н титруется как значительно более сильная кислота (кривые 4, 5) так же,

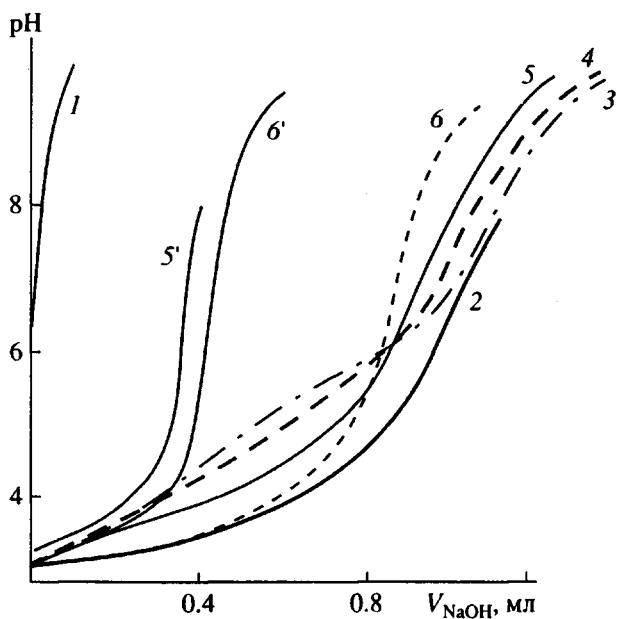
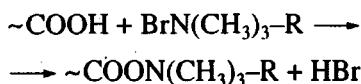


Рис. 4. Кривые титрования 4 мл растворов ТАБ (1), КМХТ-Н (2, 3) и их смесей с $z = 0.5$ (4), 1.0 (5, 5') и 2.0 (6, 6'), в том числе после отделения осадка (5', 6') и в присутствии NaCl 1 моль/л (2). $c_{\text{KMXT-H}} = 3 \times 10^{-3}$ осново-моль/л; $c_{\text{ТАБ}} = 6 \times 10^{-3}$ моль/л; $c_{\text{NaOH}} = 1.1 \times 10^{-2}$ моль/л.

как в присутствии очень большого мольного (10^3) избытка NaCl (кривая 2). Поскольку раствор чистого ТАБ не титруется щелочью (кривая 1), титрование его смесей с КМХТ-Н (кривые 4–6) обусловлено связыванием щелочи карбоксильными группами КМХТ-Н и сильной бромистоводородной кислотой, образующейся при комплексообразовании по схеме



Титрование только HBr видно на кривых 5' и 6' (рис. 4), отражающих титрование надосадочной жидкости после центрифугирования смесей с z , равным 1 и 2 соответственно.

Очень заманчивым представляется по кривым потенциометрического титрования рассчитать долю θ ионогенных групп КМХТ, вступивших во взаимодействие с молекулами ПАВ, т.е. оценить состав комплексов ТАБ-КМХТ. Отсутствие на кривых 4–6 двух перегибов, отвечающих разделенному титрованию HBr (т.е. групп COOH , провзимодействовавших с ПАВ) и свободных групп COOH , с одной стороны, и выпадение в осадок уже в кислой среде продуктов незавершенной реакции, с другой, делает невозможным расчет θ в том числе и по методу, предложенному в работе [10], для изучения строения полиэлектролитных комплексов. На данном этапе исследования представи-

лось возможным рассчитать величину θ в кислых ($\text{pH} \approx 3$) смесях КМХТ-Н с ТАБ с $z = 1$ и 2; найденные по кривым титрования фугатов 5' и 6' значения θ оказались равными 0.35 и 0.43 соответственно (рис. 4). Это позволяет утверждать, что при нейтрализации смесей и повышении степени ионизации КМХТ величина θ возрастает, поскольку увеличивается избыток щелочи, необходимый для доведения до заданного показателя pH смеси КМХТ-Н с ПАВ по сравнению с раствором КМХТ-Н в отсутствие ПАВ. Последнее следует и из данных рис. 1, поскольку в нейтральных смесях КМХТ и ПАВ достигается большая мутность (степень завершенности реакции), чем в кислых.

По внешнему виду нейтральные смеси КМХТ и ПАВ с $z \geq 1$ и концентрацией КМХТ $\geq 10^{-2}$ осново-моль/л представляют собой двухфазную систему, состоящую из плотного осадка комплекса и прозрачной надосадочной жидкости. Выпадение полиэлектролита в виде ПАВ-ПЭК в осадок происходит практически количественно, и элементный состав сухого комплекса, выделенного из смеси с $z = 3$, в частности соотношение азота и углерода, равное 0.85, указывает на примерно эквивалентное соотношение остатков ТАБ и КМХТ в нем ($\theta \approx 0.9$). Выпадение в осадок комплексов ТАБ-КМХТ, содержащих некоторое количество COOH групп, обуславливает смещение точки эквивалентности влево по сравнению с титрованием растворов КМХТ-Н (ср. кривые 2, 3 и 4, 5 на рис. 4).

Совокупность приведенных данных позволяет сделать вывод о том, что при смешении водных растворов анионного полиэлектролита КМХТ и катионного ПАВ образуются ПАВ-ПЭК, при этом наиболее полное включение компонентов в комплекс достигается в нейтральных средах при $z \approx 1.5$ –3.0. ПАВ-ПЭК на основе ТАБ и КМХТ являются устойчивыми в широком интервале pH .

Известно, что химическая модификация хитина путем ковалентного присоединения к нему соответствующих гидрофобных и гидрофильных групп позволяет улучшить его адсорбционные характеристики и таким образом получать высокоэффективные эмульгаторы и пенообразователи, используемые, например, в косметике [11]. Существенного улучшения поверхностных свойств карбоксиметилхитина, очевидно, можно достичь путем образования ПАВ-ПЭК с регулируемой адсорбционной активностью и мицеллообразующей способностью, что в некоторых случаях является предпочтительным по сравнению с химической модификацией с образованием ковалентных связей.

При изучении поверхностных свойств исследуемых систем нами показано, что в достаточно широком интервале концентраций растворы КМХТ практически не обладают поверхностной активностью (рис. 5, кривая 1). Изотерма поверхности

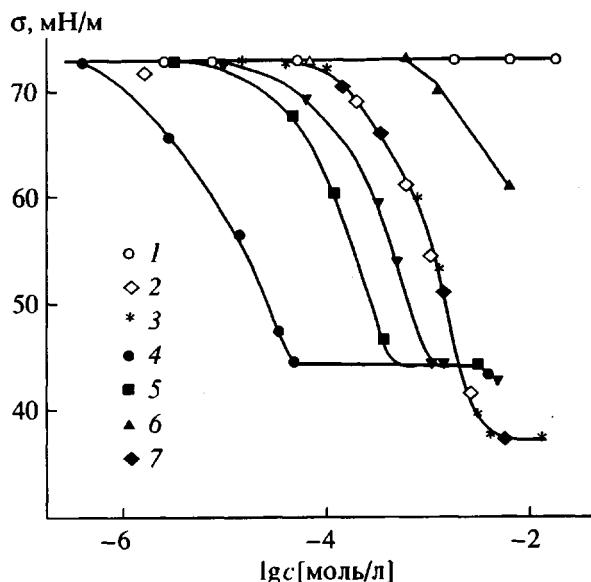


Рис. 5. Изотермы поверхностного натяжения растворов КМХТ (1), ДДСН (2), ТАБ (3) и смесей растворов КМХТ и ТАБ с $z = 1.0$ (4), 0.1 (5), 0.001 (6) и КМХТ и ДДСН с $z = 1.0$ (7). Для смесей 4–7 на оси абсцисс – концентрация КМХТ.

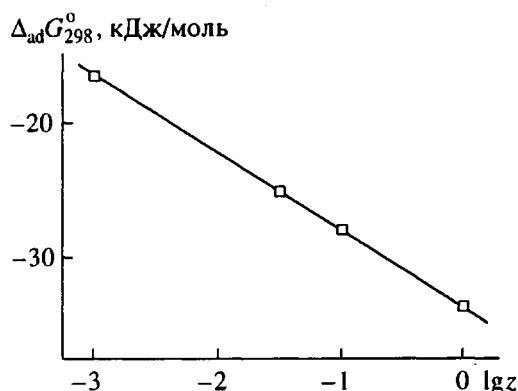


Рис. 6. Зависимость от z стандартной свободной энергии адсорбции $\Delta_{ad} G^{\circ}_{298}$ ПАВ–ПЭК на основе КМХТ и ТАБ.

ного натяжения для смеси растворов анионного ПАВ(ДДСН) и анионного полиэлектролита (КМХТ) состава $z = 1$ (кривая 7) практически совпадает с изотермой раствора чистого ДДСН (кривая 2), следовательно, КМХТ не влияет на адсорбцию ДДСН на границе вода–воздух. В то же время для смеси растворов анионного полиэлектролита и катионного ПАВ имеет место сильный синергический эффект понижения поверхностного натяжения в широкой области составов ($z = 0.001$ – 1) (кривые 4–6). Например, для концентрации ТАБ в смеси 3×10^{-5} моль/л, при которой чистое ПАВ понижает поверхностное натяжение не более, чем на 3 мН/м, а КМХТ, как уже отмечено, вообще яв-

ляется поверхностно инактивным, σ в смеси ТАБ и КМХТ с $z = 1$ уменьшается почти на 30 мН/м, как если бы концентрация чистого ПАВ равнялась 3×10^{-3} моль/л, т.е. была бы в 100 раз выше.

Можно предположить, что наблюдаемый синергический эффект понижения поверхностного натяжения для смеси растворов КМХТ и ТАБ связан с ростом числа адсорбирующихся на межфазной поверхности молекул ПАВ по сравнению с раствором чистого ПАВ, поскольку высокая локальная концентрация гидрофобных “хвостов” ПАВ, связанных в ПАВ–ПЭК, увеличивает вероятность их одновременной адсорбции на межфазной поверхности, т.е. придает этому процессу кооперативный характер. Кроме того, при адсорбции ПАВ–ПЭК, по-видимому, происходит качественное изменение энергетических параметров адсорбции, связанное с взаимодействием с поверхностью не только молекул ПАВ, входящих в ПАВ–ПЭК, но также и гидрофобных функциональных групп полимера, адсорбирующихся на поверхности. При этом величина стандартной свободной энергии адсорбции комплекса $\Delta_{ad} G^{\circ}_{298}$ (кДж/осново-мол), отнесенной к одному осново-молю КМХТ, связана в рассматриваемом случае с параметром z соотношением $\Delta_{ad} G^{\circ}_{298} \approx -34.0 - RT \ln z$ (рис. 6) [12].

Полученное соотношение для рассматриваемого комплекса, а также соотношение для других ПАВ–ПЭК, которые могут быть получены аналогичным образом, позволяют предсказывать и контролировать поверхностную и адсорбционную активность таких комплексов, что может оказаться полезным для различных технологических приложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакеев К.Н., Чугунов С.А., Ларина Т.А., Макнайт В.Дж., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 2. С. 247.
2. Бабак В.Г. Коллоидная химия в технологии микрокапсулирования. Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991. Ч. 1.
3. Коробко Т.А., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1994. Т. 338. № 1. С. 57.
4. Хандуриня Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 2. С. 229.
5. Goddard E.D. // Colloids and Surfaces. 1986. V. 19. P. 301.
6. Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б., Абдиев К.Ж. // Успехи коллоидной химии. Л.: Химия, 1991. С. 209.
7. Гладышев Д.Ю., Вихорева Г.А., Гальбрайх Л.С. Пат. 1666459 Россия // Б. И. 1991. № 28.
8. Вихорева Г.А., Гладышев Д.Ю., Базы М.Р., Барков В.В., Гальбрайх Л.С. // Cellulose Chem. and Technol. 1992. V. 26. № 6. P. 663.

9. Ким В., Воскобойников Е.С., Кубашев И.Г., Фролов Ю.Г. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 4. С. 594.
10. Зезин А.Б., Лущенко В.В., Рогачева В.Б., Алексина О.А., Калужная Р.И., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 772.
11. Lang G., Clausen T. // Chitin and Chitozan. Sources, Chemistry, Biochemistry, Phisical Properties and Applications / Ed. by Skjåk-Bræk G., Anthonsen T., Sandford P. London; New York: Elsevier, 1989. P. 139.
12. Бабак В.Г., Анчишловский М.А., Вихорева Г.А. // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 2. С. 155.

Complex Formation in the Tetradecyltrimethylammonium Bromide–Carboxymethylchitin System and Surface Activity of This System

G. A. Vikhoreva*, M. A. Anchipolovskii**, V. G. Babak**, and L. S. Gal'braikh*

* Moscow State Textile Academy,

ul. Malaya Kaluzhskaya 1, Moscow, 117918 Russia

** Institute of Food Substances, Russian Academy of Sciences,

ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The laws of formation of polyelectrolyte complexes on the basis of a cationic surfactant (tetradecyltrimethylammonium bromide) and a Na salt of polyacid (carboxymethylchitin) were studied. It was shown that such complexes exhibit an unusually high surface activity and it is possible to control the adsorption of polyelectrolyte at the water-air interface.