

УДК 541(49+64):547.299

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ–ХИТОЗАН¹

© 1997 г. Г. А. Вихорева*, В. Г. Бабак**, Е. Ф. Галич**, Л. С. Гальбрайх*

*Московская государственная текстильная академия им. А.Н. Косыгина

117918 Москва, ул. Малая Калужская, 1

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейanova Российской академии наук

117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 28.05.96 г.

Принята в печать 04.02.97 г.

Изучены закономерности взаимодействия хитозана с анионным ПАВ додецилсульфатом натрия в растворе ацетатного буфера при pH 3.6 и ионной силе 0.05 моль/л и в растворах HCl. Определены условия фазового разделения в этой системе и показано, что растворимые додецилсульфатные соли хитозана нестехиометрического состава (ПАВ–полиэлектролитные комплексы) образуются при концентрации компонентов менее 10^{-4} моль/л и мольном соотношении ПАВ : полиэлектролит $Z < 0.1$. Такая гидрофобизация хитозана приводит к значительному неаддитивному повышению его поверхностной активности. При больших величинах Z образуются нерастворимые комплексы, дополнитель но стабилизированные гидрофобными взаимодействиями алкильных радикалов присоединенных молекул ПАВ и характеризующиеся составом, близким к стехиометрическому.

ВВЕДЕНИЕ

ПАВ и полимеры в их смешанных водных растворах могут образовывать ассоциаты (комплексы), стабилизованные электростатическими, ион-дипольными, гидрофобными и водородными связями [1–8]. Противоположно заряженные ПАВ и полиэлектролиты (Π) образуют слабодиссоциированные соли – электростатически стабилизированные комплексы уже при весьма низких по сравнению с ККМ концентрациях ПАВ. При этом в отсутствие фонового электролита равновесие реакции



практически полностью смещено вправо, степень связывания ПАВ $Q \approx 1$, а состав комплекса ϕ совпадает с составом смеси Z [3, 4, 8, 9]; $Q = c_{\text{PAB}}^k / c_{\text{PAB}}^c \approx \phi/Z$, где $\phi = c_{\text{PAB}}^k / c_{\Pi}^k$, $Z = c_{\text{PAB}}^c / c_{\Pi}^c$, c^k и c^c – мольные концентрации компонентов в комплексе и в смеси соответственно.

При увеличении концентрации ПАВ в смеси растет и величина ϕ , и в зависимости от концентрации полиэлектролита в смеси (важны также его ММ, плотность заряда или pH, длина алкильного радикала ПАВ, ионная сила) в интервале $Z \sim 0.1$ –0.5 гидрофобизация комплекса достигает уровня, при котором он выпадает в осадок. Для

нерастворимого комплекса как правило $\phi \approx 1$, т.е. комплекс является стехиометрическим, а в растворе остается нестехиометрический комплекс с $\phi \ll 1$, что свидетельствует о неравномерности распределения молекул ПАВ на полимерных цепях. Очевидно, это связано с тем, что кооперативный процесс сорбции ПАВ на макромолекулах полиэлектролита сопровождается образованием микеллоподобных кластеров, дополнительно стабилизированных гидрофобными взаимодействиями [2, 5, 10, 11].

Такие представления сформулированы в основном при изучении комплексообразования синтетических полиэлектролитов и ПАВ. Вместе с тем для ряда практических применений интерес представляют растворимые и нерастворимые комплексы на основе полиэлектролитов природного происхождения, в частности производного хитина – хитозана (Х) [12–14]. Ранее нами изучены некоторые закономерности комплексообразования в системе карбоксиметилхитин–катионное ПАВ и ее поверхностная активность [15, 16]. Данная работа является продолжением исследования комплексообразования между полиэлектролитами на основе хитина и ПАВ различной природы, взаимосвязи объемных и поверхностных свойств таких систем с целью оптимизации условий их практического применения в медицинских, косметических и пищевых изделиях.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы хитозана² с $M = 1.8 \times 10^5$ и 3.3×10^5 имели степени замещения по N-ацетильным и аминогруппам 0.08 и 0.90 соответственно и показатель влажности $W = 9.5 \pm 0.5\%$. Концентрацию растворов хитозана c_X (осново-моль/л) рассчитывали по формуле

$$c_X = q(100 - W) \times 0.9 \times 10/V \times 163,$$

где q – навеска хитозана, г; V – объем раствора, мл; 0.9 – степень замещения по аминогруппам; 163 – ММ элементарного звена хитозана.

Анионное ПАВ – додецилсульфат натрия (ДСН) фирмы "Fluka" использовали без дополнительной очистки.

Для приготовления растворов использовали буфер $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ с рН 3.6 и ионной силой 0.05 моль/л [17], растворы HCl и NaCl в качестве фонового электролита. Указанные растворители обеспечивают полное растворение хитозана в течение 1–3 ч и степень протонирования его аминогрупп, равную единице [18].

Смеси растворов ДСН и хитозана с заданным соотношением Z готовили путем медленного соединения растворов при постоянном перемешивании. Перед измерениями их выдерживали в течение заданного времени (не менее 1 ч).

Концентрационную область совместимости смесей растворов определяли методом нефелометрии (рассеяние под углом 45° при $\lambda = 470$ нм) на приборе "Specol-10" ("Carl Zeiss", Jena), принимая за стандарт мутности 0.02%-ную суспензию BaSO_4 . ИК-спектры записывали на приборе Specord M-40 ("Carl Zeiss", Jena), запрессовывая образцы в виде таблеток с КВг. Для потенциометрического титрования использовали автотитратор RTS 822 ("Radiometer"). Элементный состав определяли на анализаторе EA-1108 ("Carlo Erba"). Нерастворимые комплексы выделяли из смесей центрифугированием при 15×10^3 об/мин в течение 30 мин с последующей двукратной промывкой осадков смесью ацетон : вода = 1 : 1 и сушкой при 105°C.

Состав комплексов додецилсульфат (ДС)-хитозан, образующихся в смесях солянокислых растворов компонентов при $c_X = 1 \times 10^{-2}$ осново-моль/л и $Z = 0.1-2.0$, 10 и 65, рассчитывали по выходу нерастворимого комплекса, используя данные о его элементном составе и результаты потенциометрического титрования смесей или их центрифугатов. Состав нерастворимого комплекса Φ_{oc} определяли по грамм-атомному отношению серы и азота.

ММ элементарного звена нерастворимого комплекса находили по правилу аддитивности

$m_{oc} = 427\Phi_{oc} + (1 - \Phi_{oc})198.5$, где 427 и 198.5 – молекулярные массы элементарного звена макромолекулы хитозана с присоединенными молекулами ПАВ и HCl соответственно. Выход нерастворимого K_{oc} и растворимого K_p комплексов в мол. % рассчитывали по формулам $K_{oc} = (q_{oc}100)/(m_{oc}A)$ и $K_p = 1 - K_{oc}$, где q_{oc} – выход нерастворимого комплекса в г; A – суммарное количество хитозана в смеси в осново-молях. Содержание солянокислых аминогрупп в растворимом комплексе определяли по кривым титрования смесей или их центрифугатов $A_{II} = (\Delta V_{\text{NaOH}}N_{\text{NaOH}})/A$ (мол. %). Состав растворимого комплекса находили как $\Phi_p = A_{II}/K_p = (K_p - A_{II})/K_p$. Суммарный состав комплекса ДС-хитозан рассчитывали по правилу аддитивности $\Phi = (\Phi_{oc}K_{oc} + \Phi_pK_p)/100$.

Поверхностное натяжение измеряли методом пластиинки Вильгельми при 25°C с точностью ± 0.3 мН/м. Стабильность пены характеризовали по изменению ее объема (высоты h) при выдергивании, а также временем τ^* , в течение которого h уменьшается на 63%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представляло интерес определить условия фазового разделения в смесях растворов хитозана и ДСН, имеющих разные концентрации компонентов и мольное соотношение Z . На рис. 1 полученные результаты приведены в координатах $\lg c_X - \lg c_{\text{ПАВ}}$, при этом изолинии, проведенные под углом 45°, отвечают определенному составу смеси Z . Видно, что в смесях с c_X в интервале $10^{-2}-10^{-4}$ осново-моль/л ($2 \times 10^{-4}-2 \times 10^{-3}$ г/дл) растворимые комплексы образуются лишь при концентрации ПАВ менее 5×10^{-5} моль/л (≤ 0.003 г/дл). Появление опалесценции, а затем осадка по мере увеличения Z свидетельствует о том, что в смесях такого состава растворимый комплекс существует с нерастворимым. С повышением c_X в указанном интервале область гомогенности системы закономерно сужается, и полностью растворимые комплексы образуются при меньших величинах Z . В то же время в смесях с $c_X < 10^{-4}$ осново-моль/л образование нерастворимых комплексов не наблюдается ни при какой концентрации ПАВ. Снижение ММ хитозана (кривая 2) и повышение ионной силы (кривая 3) также закономерно приводят к сужению области гетерогенности; наблюдаемое влияние ионной силы подтверждает вклад электростатических взаимодействий в стабилизацию комплексов.

Как видно из рис. 2, начиная с некоторого значения Z комплексообразование в системе ДСН-хитозан сопровождается снижением ее вязкости. Это указывает на конформационные превращения, в частности на компактизацию цепей полиэлектролита вследствие снижения их заряда и

² Хитозан с $M = 1.8 \times 10^5$ использовали только при определении границ фазового разделения.

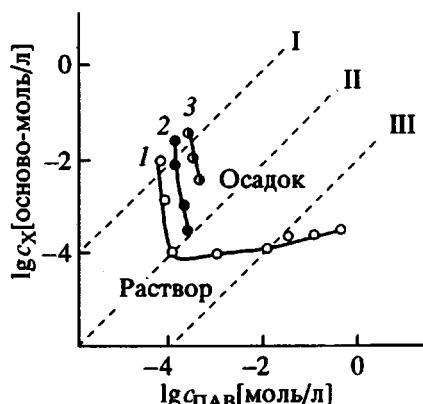


Рис. 1. Границы областей фазового разделения в смесях растворов ДСН и хитозана с $M = 3.3 \times 10^{-5}$ (1) и 1.8×10^{-5} (2, 3). pH 3.6, ионная сила 0.05 (1, 2) и 0.1 моль/л (3). Штриховые линии отвечают составам смесей $Z = 0.01$ (I), 1 (II) и 100 (III).

появления гидрофобных взаимодействий присоединенных алкильных радикалов ПАВ. Существенно, что заметное снижение вязкости наблюдается уже при $Z = 10^{-2}$, т.е. когда в среднем одна молекула ПАВ приходится на 100 элементарных звеньев хитозана. Резкое падение вязкости при $Z > 3 \times 10^{-2}$ обусловлено образованием нерастворимого комплекса.

Особый интерес представляет изучение состава образующихся комплексов, т.е. определение величины ϕ . Установлено, что при исследованных соотношениях компонентов в смеси Z нерастворимые комплексы имеют примерно одинако-

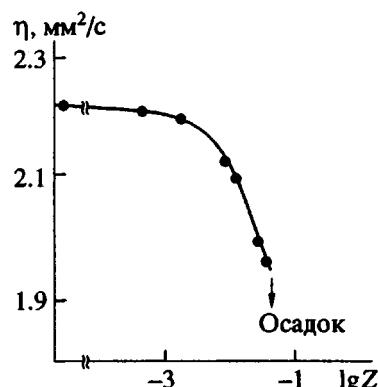


Рис. 2. Влияние Z на вязкость η смесей растворов хитозана и ДСН: $c_X = 2.7 \times 10^{-3}$ основного моль/л при pH 3.6, ионная сила 0.05 моль/л. Точка на оси ординат соответствует $Z = 0$.

вый состав, близкий к стехиометрическому (таблица). Этот вывод согласуется с результатами других авторов для различных систем с противоположно заряженными полиэлектролитами и ПАВ [3, 5]. По мере увеличения Z , т.е. при удалении от границы в глубь области фазового разделения системы, растет выход нерастворимого комплекса. Величина $K_{\text{ос}}$ приближается к 100 мол. % при $Z \geq 2$, и, следовательно, жидкую фазу таких смесей содержит лишь избыток ПАВ. Существенно, что в смесях с очень большим избытком ПАВ ($Z = 10$ и 65) при $c_{\text{ПАВ}} \gg \text{ККМ}$ также формируются стехиометрические комплексы, хотя мож-

Влияние состава смесей солянокислых растворов хитозана и ДСН на состав комплексов

$c_X^c \times 10^2$ моль л	$c_{\text{ПАВ}}^c \times 10^3$ моль л	Z , моль моль	Время выдерживания смеси, ч	$K_{\text{ос.}},$ мол. %	$\Phi_{\text{ос.}}$ моль моль	A_{II}	A_{III}	K_p	$\Phi_p,$ моль моль	$c_{\text{ПАВ}}^p \times 10^3$, моль л	$\Phi,$ моль моль	Q
						мол. %						
1	1	0.1	1	-	-	(90)	(10)	100	0.10	0	0.10	1.00
1	1	0.1	24	4	0.65	89	7	96	0.07	0.1	0.09	0.90
1	5	0.5	1	5	0.68	70(74)	25(26)	95	0.26	2.2	0.28(0.26)	0.56
1	5	0.5	24	9	0.72	68	23	91	0.25	2.1	0.29	0.58
1	8	0.8	1	41	0.72	47(69)	12(41)	59	0.20	3.8	0.42(0.41)	0.52
1	8	0.8	24	44	0.82	45	11	56	0.19	3.3	0.47	0.59
1	10	1.0	1	62	0.82	32(46)	6(54)	38	0.16	4.1	0.59(0.54)	0.59
1	10	1.0	24	65	0.92	30	3	35	0.09	3.7	0.63	0.63
0.3	6	2.0	24	100	1.10	0	0	0	0	2.7	1.10	0.55
0.5	55	10	24	100	1.17	0	0	0	0	48	1.17	0.12
0.5	360	65	24	100	1.10	0	0	0	0	35	1.10	0.02
0.05	36	65	24	100	1.17	0	0	0	0	35	0.98	0.01

Примечание. В скобках даны величины, рассчитанные по данным титрования смеси до центрифугирования.

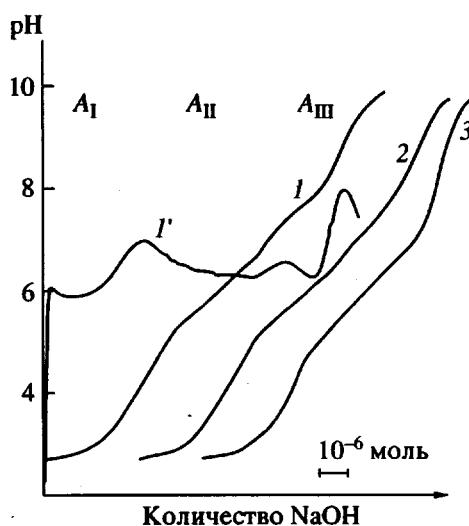


Рис. 3. Интегральные (1–3) и дифференциальная (1') кривые титрования смесей растворов хитозана и ДСН ($Z = 0.5$), выдержанных 1 (1, 1'), 2 и 24 ч (3). Титрование до (1, 1') и после (2, 3) отделения нерастворимого комплекса. Пояснения в тексте.

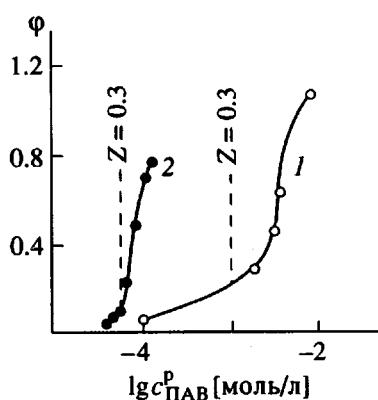


Рис. 4. Изотермы связывания ДСН хитозаном при $c_X = 1 \times 10^{-2}$ (1) и 3.8×10^{-4} осново-моль/л (2) [12] и ионной силе 5×10^{-2} моль/л.

но было бы ожидать включения в комплексы мицелл ПАВ, т.е. образования комплексов с $\phi \gg 1$.

Результаты ИК-спектроскопии осадков, выделенных из смесей растворов хитозана и ДСН, подтверждают факт комплексообразования. Так, в спектре комплексов имеются характеристические полосы поглощения хитозана в областях 1050–1100 и 1370–1380 cm^{-1} и полосы ПАВ – при 700–858–1000, 1200–1300 и 1470 cm^{-1} [19].

Для изучения состава комплексов ДС–хитозан был использован также метод потенциометрического титрования смесей в разбавленной соляной кислоте (0.01 моль/л) при $\text{pH } 2.5 \pm 0.2$ (титрование аминогрупп хитозана в буферном растворе или в растворе разбавленной уксусной кислоты не

представляется возможным). Титрование смесей с $Z = 0.01$ –2.0, выдержанных 1 или 24 ч, проводили до и после отделения осадка нерастворимого комплекса. К сожалению, метод позволяет получать надежные результаты лишь для смесей с $c_X \geq 5 \times 10^{-3}$ осново-моль/л и $Z \geq 0.1$. Типичные кривые, на которых первый скачок pH отвечает титрованию избытка HCl (A_I), а последующие – титрованию аминогрупп хитозана (A_{II} и A_{III}), представлены на рис. 3.

Кривые титрования свежеприготовленных смесей и их центрифугатов отличаются от таковых для смесей, выдержаных в течение 24 ч, наличием двух участков титрования аминогрупп (A_{II} и A_{III}), которые, очевидно, следует отнести к титрованию групп $\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$ и $\text{NH}_3^+ \text{-OSO}_3\text{PAB}$ соответственно. Это позволяет рассчитать ϕ в свежеприготовленных смесях непосредственно по данным их титрования и свидетельствует о возможности регулирования степени завершенности реакции путем изменения pH смеси, по крайней мере на стадии, когда комплексы стабилизированы лишь электростатическим взаимодействием. Отсутствие участка A_{III} на кривой титрования выдержаных в течение 1 суток смесей и их центрифугатов объясняется, по-видимому, тем, что с течением времени при незначительном приросте ϕ происходит перераспределение молекул ПАВ, дополнительная стабилизация комплекса гидрофобными и водородными связями и частичное выпадение комплекса в осадок. Поэтому в условиях титрования определяются лишь более доступные, не связанные с ПАВ аминогруппы (A_{II}).

Данные о составе комплексов ДС–хитозан, рассчитанные по результатам титрования, выходу нерастворимого комплекса и его элементному составу приведены в таблице. Для удобства сопоставления с литературными данными [12] на рис. 4 представлены зависимости ϕ от равновесной концентрации ПАВ $c_{\text{ПАВ}}^p$. Согласно полученным данным, в смесях с $Z \leq 0.1$ практически весь введенный ПАВ входит в состав комплексов, и $\phi \approx Z$; при этом в смесях с $c_X < 10^{-2}$ осново-моль/л комплексы характеризуются, очевидно, относительно равномерным распределением молекул ПАВ на макромолекулах П. При увеличении Z степень связывания ПАВ в комплексе уменьшается, и при $Z = 0.5$ –2.0 она составляет 0.6–0.5. Рост Z приводит к увеличению ϕ , выхода нерастворимого стехиометрического комплекса и к некоторому снижению ϕ_p . Резкое возрастание ϕ (рис. 4, кривая 1), характерное для кооперативного процесса связывания ПАВ, начинается при $Z \sim 0.3$, что хорошо согласуется с данными [12] (кривая 2), полученными с использованием ПАВ-селективного электрода при изучении комплексообразования в бо-

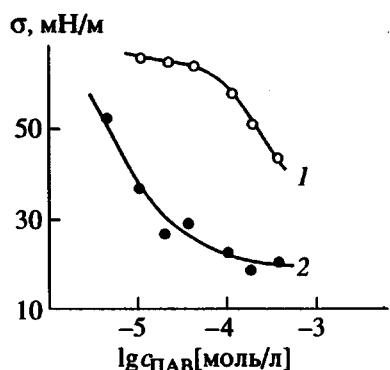


Рис. 5. Изотермы поверхностного натяжения растворов ДСН (1) и смесей растворов ДСН и хитозана (2) при $c_X = 2.7 \times 10^{-3}$ осново-моль/л.

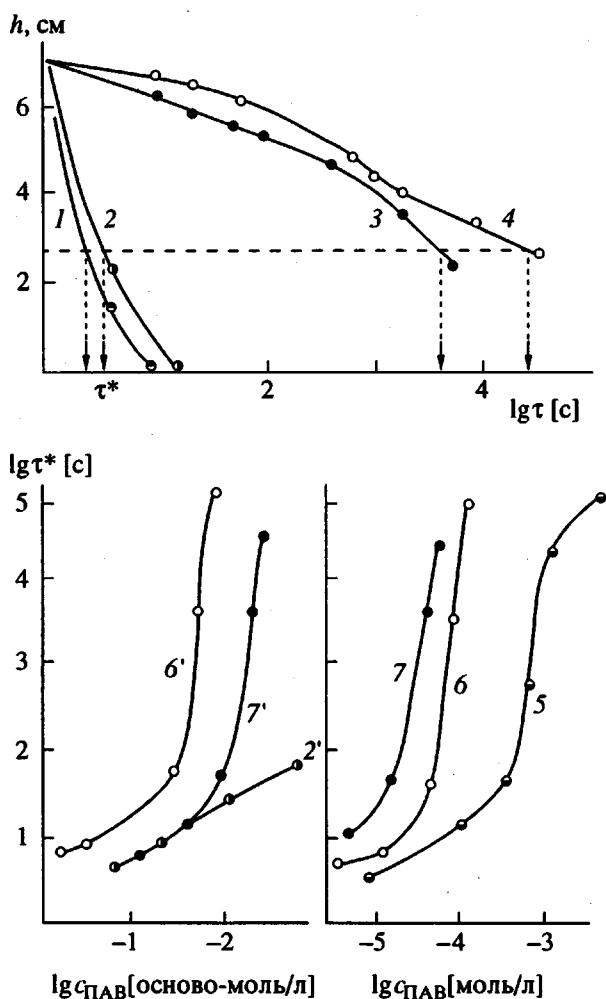


Рис. 6. Стабильность пен в присутствии ДСН (1, 4, 5), хитозана (2, 2') и их смесей (3, 6, 6', 7, 7'); $c_{\text{ПАВ}} = 1 \times 10^{-5}$ (1), 9×10^{-6} (3), 7×10^{-3} моль/л (4); $c_X = 7 \times 10^{-3}$ осново-моль/л (2, 3) и $Z = 10^{-2}$ (6, 6') и 10^{-3} (7, 7').

лее разбавленной системе хитозан–ДСН в отсутствие фазового разделения.

Комплексообразование в системе ДСН–хитозан влияет на ее поверхностную активность, в частности на поверхностное натяжение (рис. 5) и стабильность пен (рис. 6). Данные о поверхностных свойствах смесей растворов ДСН и хитозана подтверждают факт комплексообразования, так как изменение этих свойств не подчиняется правилу аддитивности. Наибольший синергический эффект (отклонение от расчета по правилу аддитивности) наблюдается для смесей состава $Z = 10^{-3}$ – 10^{-2} . Из рис. 6 видно, что ни раствор ДСН с $c_{\text{ПАВ}} = 10^{-5}$ (кривая 1), ни в 100 раз более концентрированный раствор чистого хитозана (кривая 2) практически не образуют стабильной пены (время разрушения ~ 10 с) в принятых условиях. В то же время смесь хитозана и ДСН с аналогичными концентрациями компонентов (кривая 3) стабилизирует пену почти так же, как раствор чистого ПАВ (кривая 4) с концентрацией на 3 порядка выше, чем в смеси с хитозаном.

Время τ^* , в течение которого объем пены сокращается на 63%, увеличивается с ростом $c_{\text{ПАВ}}$ (кривые 5–7) и c_X (кривые 2', 6', 7'). Приведенные зависимости показывают, как возрастает устойчивость пен в растворах комплексов хитозана и ДСН по сравнению с растворами чистых компонентов. Существенно, что наибольшей стабильностью характеризуются пены, где содержание ПАВ не превышает 1 мол. % от содержания хитозана ($Z \sim 10^{-2}$), практически весь введенный ПАВ связан с полиэлектролитом и комплекс полностью растворим (кривые 6, 7). В смесях с большим содержанием ПАВ синергический эффект проявляется слабее. Наиболее простое объяснение такого поведения заключается в кооперативном характере адсорбции на границе вода–воздух большого числа молекул ПАВ, связанных с макромолекулой хитозана. Однако при малых величинах Z это возможно лишь при условии диспропорционирования состава частиц комплекса в объеме и на границе раздела фаз. Данный вопрос требует проведения специального исследования.

Авторы выражают благодарность Т.А. Мраковской и И.Г. Плащиной за проведение тензиометрических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goddard E.D. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1994. V. 71. № 1.
2. Magny B., Iliopoulos I., Zana R., Audebert R. // Langmuir. 1994. V. 10. № 9. P. 3180.
3. Ибрагимова З.Х., Касаукин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1640.
4. Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б., Абдиев К.Ж. // Успехи коллоидной химии. Л.: Химия, 1991.

5. Захарова Ю.А., Колбановский А.Д., Криницкая Л.А., Касаин В.А., Вассерман А.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1561.
6. Barck M., Stenius P. // Colloids Surf. A. 1994. V. 89. P. 59.
7. Bahadur P., Dubin P., Rao Y.K. // Langmuir. 1995. V. 11. № 6. P. 1951.
8. Thalberg K., Lindman B., Karlstrom G. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 12. P. 6004.
9. Ибрагимова З.Х., Ивлева Е.М., Павлова Н.В., Бородулина Т.А., Ефремов В.А., Касаин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 139.
10. Зезин А.Б., Бакеев Н.Ф., Фельдштейн М.М. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 4. С. 279.
11. Thalberg K., Lindman B. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 4. P. 1478.
12. Wei Y.C., Hudson S.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 16. P. 4151.
13. Demarger-Andre S., Domard A. // Abstrs. 1st Int. Conf. of the European Chitin Society. Brest, France. 1995. P. 16.
14. Demarger-Andre S., Domard A. // Abstrs. 6th Int. Conf. on Chitin and Chitosan. Lodz, Poland. 1994. P. 16.
15. Бабак В.Г., Анчиполовский М.А., Вихорева Г.А. // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 2. С. 155.
16. Вихорева Г.А., Бабак В.Г., Анчиполовский М.А., Гальбрейх Л.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 231.
17. Алимарин И.П., Ушакова Н.Н. Справочное пособие по аналитической химии. М.: МГУ, 1977.
18. Muzzarelli R.A. Chitin. Oxford: Pergamon Press, 1977.
19. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.

Complex Formation in the Sodium Dodecyl Sulfate–Chitosan System

G. A. Vikhoreva*, V. G. Babak**, E. F. Galich**, and L. S. Gal'braikh*

* im. Kosygina Moscow State Textile Academy,
Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 117918 Russia

** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The regularities of the reaction between chitosan and anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate) were studied in an acetate buffer solution (pH 3.6, ionic strength 0.05 mol/l) and the HCl solutions. The conditions of phase separation in this system were determined. The soluble nonstoichiometric dodecyl sulfate salts of chitosan (the surfactant–polyelectrolyte complexes) are formed at concentrations of the components less than 10^{-4} mol/l and at the molar ratio surfactant : polyelectrolyte $Z < 0.1$. Such hydrophobization of chitosan leads to significant nonadditive enhancement of its surface activity. The insoluble complexes are formed at large values of Z . These complexes are additionally stabilized by hydrophobic interactions between the alkyl radicals of bound surfactant molecules and have almost stoichiometric composition.