

УДК 541(64+49):532.73

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КВАТЕРНИЗОВАННОГО ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СРЕДАХ

© 2003 г. С. В. Шилова, А. Я. Третьякова, А. В. Билалов, В. П. Барабанов

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

Поступила в редакцию 15.10.2002 г.
Принята в печать 01.04.2003 г.

Потенциометрическим методом с использованием селективных электродов изучено влияние состава смешанного растворителя вода–этанол на связывание додецилсульфата натрия частично кватернизованными производными поли-4-винилпирдида с различным содержанием ионогенных групп в водно-этанольных средах. Получены количественные характеристики взаимодействия катионных полизелектролитов с анионным ПАВ в смешанном растворителе: определены степени связывания, константы диссоциации ассоциатов полизелектролит–ПАВ. Выявлена экстремальная зависимость связывания ПАВ полизелектролитами в области содержания спирта 0.03–0.14 мол. долей. Показано соответствие в изменении комплексообразующих свойств полизелектролитов структурным особенностям смешанного растворителя.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимодействия полизелектролитов с противоположно заряженными дифильными ионами мицеллообразующих ПАВ в водной среде представляет исключительный интерес для моделирования этих взаимодействий в природных полизелектролитных комплексах, образуемых биополимерами и веществами дифильного строения [1–6], а также имеет отношение к таким практически важным явлениям, как солюбилизация, флотация и флокуляция дисперсных систем [7, 8].

Проведенные ранее [9, 10] исследования взаимодействий в водных растворах частично кватернизованных производных поли-4-винилпирдида с анионными ПАВ показали, что помимо электростатического взаимодействия между дифильными ионами ПАВ с противоположно заряженными полационами, приводящего к концентрированию ионов ПАВ в микрообъеме полиона, в системе осуществляются гидрофобные взаимодействия углеводородных радикалов ПАВ, которые обусловливают ярко выраженный кооперативный характер процесса и способствуют дополнительной стабилизации образующихся полизелектролитных комплексов. Связывание за-

вершается насыщением микрообъема макромолекулы ионами ПАВ и формированием внутримолекулярных мицеллоподобных кластеров, что приводит к компактизации макромолекулярного клубка [11]. В области насыщения полизелектролитный комплекс претерпевает структурные превращения – 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 [12].

В этой связи на равновесие реакции взаимодействия полизелектролитов с ПАВ должно влиять добавление смешивающихся с водой органических веществ (таких, как спирты), ослабляющих или отменяющих гидрофобные взаимодействия.

Цель настоящей работы – изучение влияния состава смешанного растворителя вода–этанол на процесс формирования ассоциатов катионный полизелектролит–ПАВ и их устойчивость в водно-этанольных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили разбавленные водно-этанольные растворы полизелектролитов

E-mail: azus@kstu.ru (Билалов Азат Вагизович).

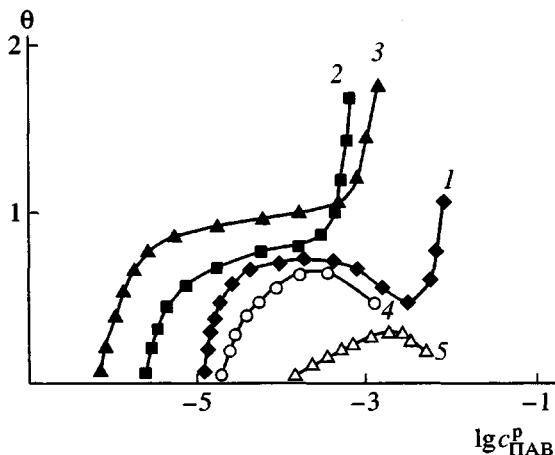


Рис. 1. Изотермы связывания ДСН-ПВПБ ($\beta = 57\%$) при содержании этанола в системе 0 (1), 0.03 (2), 0.07 (3), 0.17 (4) и 0.32 мол. долей (5).

N-бутилпиридиний бромида (ПВПБ) со степенью полимеризации 900, различающиеся по плотности распределения ионогенных групп вдоль полимерной цепи. Последняя задавалась продолжительностью алкилирования пиридинового кольца бутилбромидом и характеризовалась степенью кватернизации β . Степень кватернизации, определяемую методами аргентометрии и элементного анализа, варьировали в интервале $\beta = 27\text{--}71\%$. В качестве анионного ПАВ использовали додецилсульфат натрия (ДСН). ПАВ очищали трехкратной перекристаллизацией из этанола. Чистоту ДСН контролировали по величине ККМ в воде, которая, по данным кондуктометрии и тензиометрии, соответствовала литературным значениям (8.4 ммоль/л). Очистку растворителей (воды и этанола) проводили по методике [13].

Равновесную концентрацию ПАВ определяли потенциометрическим методом с использованием модифицированного промышленного гетерогенного мембранных электрода ЭМ-Вг-01, селективного к додецилсульфат иону [14]. В качестве электрода сравнения использовали каломельный электрод фирмы CRYTUR (тип 102). Все измерения проводили при 298 К в термостатируемой ячейке, конструкция которой позволяла одновременно проводить потенциометрические и вискозиметрические измерения. Электродная функция выполнялась во всем исследуемом интервале концентраций ПАВ. Тангенс угла наклона зависимостей э.д.с. = $f(-\lg c_{\text{ПАВ}})$ в области концентраций ниже ККМ додецилсульфата натрия составлял

(53–61)/ $rc_{\text{ПАВ}}$ мВ для ДСН в водно-этанольных смесях различного состава. Все потенциометрические измерения выполняли на потенциометре М-120 MICROTECHNA с точностью ± 1 мВ при 298 К.

О гидродинамическом поведении макромолекул в растворе судили по данным вискозиметрического метода. Вязкость растворов ПВПБ и их смесей с ПАВ измеряли на капиллярном вискозиметре типа Уббелоде ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0.54 мм. Ошибка при измерении вязкости не превышала 1%.

Кондуктометрический метод использовали для определения ККМ додецилсульфата натрия в водно-этанольных средах. Электропроводность регистрировали с помощью кондуктометра "Импульс" с диапазоном измерений $10^{-9}\text{--}10^{-4}$ См/см.

Концентрацию полиэлектролита во всей серии экспериментов поддерживали постоянной, она составляла 1.0 кг/м³; концентрацию ПАВ варьировали в пределах $10^{-6}\text{--}10^{-2}$ моль/л.

Связывание ПАВ полионом характеризовали степенью связывания θ

$$\theta = \frac{c_{\text{ПАВ}} - c_{\text{ПАВ}}^{\text{p}}}{c_{\text{и}}},$$

где $c_{\text{ПАВ}}$ – общая концентрация ПАВ в растворе; $c_{\text{ПАВ}}^{\text{p}}$ – равновесная концентрация ПАВ в растворе; $c_{\text{и}}$ – концентрация ионогенных групп полимера в растворе.

Устойчивость ассоциатов оценивали по величине кажущихся констант диссоциации K_d

$$K_d = \frac{c_{\text{i}}(n - \theta)(1 - \theta)}{\theta},$$

где $n = c_{\text{ПАВ}}/c_{\text{i}}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изотермы связывания ДСН с ПВПБ ($\beta = 57\%$) в широком интервале концентраций ПАВ и составов водно-этанольных смесей. S-образная форма изотерм при невысоких концентрациях ДСН в системе указывает на кооперативный характер связывания ПАВ полиэлектролитом. Крутой участок изотерм отвечает

области формирования внутримолекулярных мицелл ПАВ. Выход изотерм на плато соответствует насыщению макромолекулы ионами ПАВ. В воде (кривая 1) при дальнейшем увеличении концентрации додецилсульфата натрия происходит разрушение внутримолекулярных агрегатов и "выброс" значительной части ионов ПАВ из ассоциата в окружающий раствор. Отмеченный эффект структурного превращения ассоциата полиэлектролит-ПАВ объясняется коллапсом макроцепей, который достигается в ходе конформационного превращения макроцепей клубок-глобула [12].

При переходе от водных сред к водно-органическим в связи с уменьшением полярности среды и усилением эффекта противоионной ассоциации снижается электростатическое поле полииона, вследствие чего определяющим фактором для энергетики связывания ПАВ полиэлектролитом становятся не столько кулоновские, сколько сольватационные эффекты. Поскольку одноголовые спирты по сравнению с водой являются термодинамически хорошими растворителями для неполярных фрагментов полимерной цепи [15] и алкильных радикалов ПАВ, ожидалось, что увеличение содержания этанола в системе приведет к снижению степени связывания ПАВ полиэлектролитом и уменьшению вероятности образования внутримолекулярных мицелл ПАВ.

Как видно из рис. 1, характер зависимостей $\theta = f(c_{\text{ПАВ}}^{\beta})$ существенно меняется при переходе от воды к смешанным водно-этанольным растворителям. Отмечается изменение как формы изотерм, так и их относительного расположения (кривые 2–5). Малые добавки этанола (0.03–0.07 мол. долей) усиливают связывание ПАВ, кривые смещаются в сторону меньших значений по равновесным концентрациям ПАВ. Однако затем наблюдается инверсия: дальнейшее повышение содержания спирта в смеси сопровождается сдвигом изотерм связывания в область более высоких равновесных концентраций ПАВ. Отмеченные изменения в характере связывания ДСН при высоком содержании этанола соответствуют концепции противоионной конденсации. Увеличение содержания органического сопроводителя сопровождается снижением диэлектрической проницаемости среды, что приводит к конденсации бромид-ионов, уменьшению линейной плот-

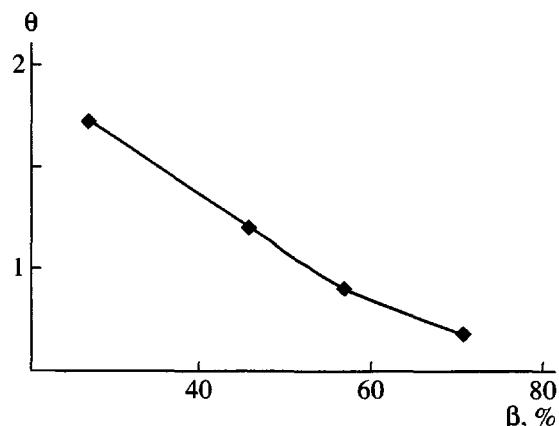


Рис. 2. Зависимость степени связывания θ от степени кватернизации β при $c_{\text{ПАВ}}^{\beta} = 10^{-5}$ моль/л и содержании этанола 0.07 мол. долей.

ности заряда на полимерной цепи и, как следствие, ослаблению электростатического связывания ПАВ полиэлектролитом. Насыщение полииона ионами ПАВ отмечается при более низких степенях связывания. Критические условия, необходимые для разрушения ассоциата полиэлектролит-ПАВ, не достигаются [16]. Подобные зависимости степени связывания от концентрации ПАВ при различном содержании этанола в системе проявляются и для полиэлектролитов с иными значениями β (27, 46 и 71%).

Существенные различия в характере зависимостей $\theta = f(c_{\text{ПАВ}}^{\beta})$ наблюдаются для образцов ПВПБ, отличающихся степенью кватернизации β . Для полимера с низкой степенью кватернизации $\beta = 27\%$ степень связывания θ достигает больших значений по сравнению с ПВПБ с высокими значениями β при любых соотношениях этанол–вода (рис. 2). Подобную зависимость степени связывания от степени кватернизации наблюдали и при взаимодействии ПВПБ с ДСН в водной среде [10]. Поскольку связывание ионов ПАВ полионом может осуществляться за счет как кулоновского, так и гидрофобного взаимодействия с неполярными участками полимерной цепи, наблюдаемое смещение степени связывания θ в сторону больших значений для полиэлектролитов с низкой степенью кватернизации β объясняется ростом количества ионов ПАВ, связанных с полионом гидрофобно.

Отмеченные изменения в характере связывания ионов ПАВ с полионом коррелируют с ре-

Таблица 1. Физико-химические характеристики водно-этанольных смесей, критические концентрации мицеллообразования ДСН и константы диссоциации ассоциатов ПВПБ-ДСН

Содержание этанола, мол. доли	Диэлектрическая проницаемость ϵ	ККМ, ммоль/л	pK_d ($\beta = 71\%$, $\theta = 0.03$)
0	79	8.4	4.0
0.03	76	6.0	4.50
0.07	71.5	5.0	4.61
0.11	66	7.5	4.30
0.14	61	9.6	3.36
0.17	58	10.5	3.29
0.32	47	—	2.84
0.55	34.5	—	2.99
0.99	25	—	—

зультатами исследований физико-химических свойств полиэлектролитов и ПАВ в водно-спиртовых средах. Раннее [17] было обнаружено, что малые добавки этанола (0.03–0.07 мол. долей) способствуют увеличению гидродинамических размеров макромолекулярных клубков ПВПБ с $\beta = 27$ и 46% по сравнению с водными растворами. Это делает центры связывания на полионе более доступными для связывания с ПАВ, что способствует более интенсивному взаимодействию полиэлектролит-ПАВ. В этой же области составов смешанного растворителя усиливается склонность ДСН к мицеллообразованию, о чем свидетельствует снижение ККМ (табл. 1). Дальнейшее

увеличение содержания спирта (до 0.14–0.17 мол. долей) приводит к усилению противоионного связывания бромид-ионов и уменьшению гидродинамических размеров макромолекулярных клубков в отсутствие ПАВ в растворе для всех исследованных образцов ПВПБ, что соответствует снижению диэлектрической проницаемости среды. Одновременно улучшается растворимость ПАВ (величины ККМ додецилсульфата натрия растут). В совокупности это приводит к тому, что насыщение микрообъема макромолекулы ионами ПАВ с повышением содержания этанола достигается при более низких степенях связывания.

На рис. 3 представлены зависимости приведенной вязкости от относительного содержания ПАВ и полиэлектролита ($n = c_{\text{ПАВ}}/c_{\text{и}}g$) для водно-этанольных растворов ДСН-ПВПБ при содержании ионогенных звеньев в полимере 71%. Как видно, связывание ПАВ полионом сопровождается сжатием макромолекулярного клубка. Резкий спад вязкости наблюдается уже при невысоких значениях n и сопровождается появлением опалесценции. В области насыщения микрообъема макромолекулы ионами ПАВ достигается минимум приведенной вязкости, и в дальнейшем вязкость растворов остается практически неизменной. Достижению глобулярной конформации макромолекул полиэлектролита соответствует падение вязкости исследуемых систем до значений, характерных для чистого растворителя. При $\eta_{\text{уд}}/c \rightarrow 0$ система представляет собой дисперсию ассоциатов полиэлектролит-ПАВ. Влияние этанола на гидродинамические свойства системы ПАВ-полиэлектролит выражается в том, что глобуляция макромолекулярного клубка наблюдается лишь в средах с содержанием этанола менее 0.2 мол. долей. Для систем, содержащих более 0.32 мол. долей спирта, вязкость раствора понижается незначительно, т.е. глобулярная конформация не достигается даже при больших концентрациях ПАВ в растворе.

С целью количественной оценки стабильности полиэлектролитных комплексов ДСН-ПВПБ в водно-этанольных средах были рассчитаны константы диссоциации K_d ассоциатов полиэлектролит-ПАВ.

В табл. 2 приведены значения констант диссоциации K_d ассоциатов ПАВ-полиэлектролит в широком интервале составов водно-спиртовых

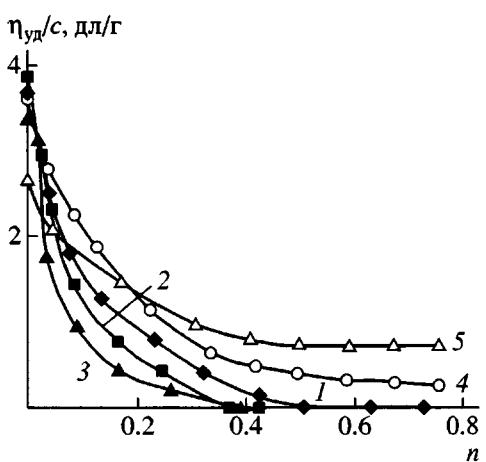


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$ от n для системы ДСН-ПВПБ ($c_{\text{ПВПБ}} = 1.0 \text{ кг/м}^3$, $\beta = 71\%$) при содержании этанола в системе 0 (1), 0.07 (2), 0.17 (3), 0.32 (4) и 0.55 мол. долей (5).

Таблица 2. Значения констант диссоциации ассоциатов ДСН-ПВПБ различных β в водно-этанольных средах ($\theta = 0.03$)

Содержание этанола, мол. доли	Значения pK_d при $\beta, \%$			
	27	46	57	71
0	4.62	—	3.45	4.0
0.03	4.83	3.80	4.33	4.15
0.07	5.12	3.95	4.73	4.61
0.11	5.43	3.34	4.40	4.30
0.14	5.94	2.93	4.09	3.36
0.17	5.11	1.93	3.45	3.29
0.32	3.58	2.16	2.53	2.84
0.55	—	2.56	—	2.99

смесей. Расчет K_d выполняли для $\theta = 0.03$. Анализ полученных данных показывает, что зависимость устойчивости ассоциатов полиелектролит-ПАВ от состава смешанного растворителя имеет экстремальный вид. Сложный характер влияния обусловлен изменением как диэлектрической проницаемости среды, так и ее сольватационных характеристик, что приводит к изменению относительных вкладов электростатических и гидрофобных взаимодействий в стабильность ассоциатов полиелектролит-ПАВ. Для ПВПБ с $\beta \geq 46\%$ наибольшая устойчивость ассоциатов с ПАВ обнаруживается в смеси с малым содержанием этанола (0.07 мол. долей), характеризующейся незначительным снижением диэлектрической проницаемости среды по сравнению с водой.

Для полиелектролита с низкой степенью кватернизации ($\beta = 27\%$) минимум K_d смешен в сторону больших концентраций спирта в смеси (0.14 мол. долей). При более высоком содержании этанола в системе (выше 0.07 мол. долей для полиелектролитов с $\beta \geq 46\%$ и более 0.14 мол. долей для полиелектролита с $\beta = 27\%$) наблюдается значительный рост значений K_d , что указывает на снижение стабильности ассоциатов и их прогрессирующее разрушение.

Одним из основных физических свойств растворителя, определяющих процесс диссоциации, является диэлектрическая проницаемость ϵ (табл. 1). Для изученных нами систем корреляция между величинами констант диссоциации ассоциатов и диэлектрической проницаемостью среды отсутствует, что свидетельствует о влиянии химической природы растворителя на связывание ПАВ полиелектролитами в смешанных средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов по связыванию ПАВ полиелектролитами в водно-этанольных средах обнаруживает сложный характер влияния состава смешанного растворителя на свойства изученных систем, особенно ярко проявляющийся при малых добавках этанола.

В табл. 1 приведены значения диэлектрической проницаемости среды [18], критические концентрации мицеллообразования ДСН и константы диссоциации K_d ассоциатов ДСН-ПВПБ ($\beta = 71\%$, $\theta = 0.03$) в водно-этанольных средах.

Обращает на себя внимание наличие двух экстремальных значений K_d ассоциатов ДСН-ПВПБ: минимальное и максимальное соответственно при 0.07 и 0.32 мол. долей спирта. Такой характер зависимости K_d согласуется с изменениями ионизационного и конформационного состояний макромолекул, а также критической концентрацией мицеллообразования ДСН. Отмечается наличие корреляции в изменении комплексообразующих свойств полиелектролитов с такой структурной характеристикой растворителя, как энталпия испарения [19]. По-видимому, наблюдаемое изменение в характере связывания ионов ПАВ полиелектролитами в водно-этанольных средах отражает структурные особенности смешанного растворителя. Выделяют три области составов смесей “вода–этанол” [20]: область малых концентраций спирта, где структура воды сохраняется (0–0.2 мол. доли этанола); область средних концентраций спирта, где реализуются смешанные спирто-водные структуры (0.2–0.5 мол. доли); область существования структуры спирта,

т.е. спирто-водные смеси с небольшими добавками воды.

Ионообменные процессы в системе полиэлектролит-ПАВ и связанные с ними конформационные изменения макромолекул полиэлектролита, характерные для водных безспиртовых растворов, сохраняются в области существования структуры воды. Эффект усиления комплексообразующих свойств полиэлектролитов в смесях с содержанием этанола до 0.1 мол. доли можно объяснить изменением сольватационных свойств смешанного растворителя по отношению к неионогенным фрагментам полимерной цепи, что существенно влияет на конформационное, ионизационное состояния и комплексообразующие свойства полимерного электролита. При добавках спирта, превышающих 0.2 мол. доли, комплексообразующие свойства полимера теряются. Это, по-видимому, обусловлено как нивелированием кулоновских взаимодействий полиэлектролита с ПАВ вследствие эффектов конденсации контрионов за счет снижения диэлектрической проницаемости среды, так и увеличением сродства растворителя к неполярным фрагментам полимерной цепи и ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов А.В., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 198.
2. Скobelева В.Б., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1996. Т. 347. № 2. С. 207.
3. Пышкина О.А., Сергеев В.Г., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1996. Т. 348. № 4. С. 496.
4. Скobelева В.Б., Ковригин Д.И., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1998. Т. 39. № 3. С. 201.
5. Скobelева В.Б., Зинченко А.Б., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1998. Т. 39. № 4. С. 268.
6. Изумрудов В.А., Сан Хюн Лин // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 459.
7. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаикин В.А., Ярославов А.А., Топчиев Д.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 595.
8. Мусабеков К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.И., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов. Алма-Ата, 1987.
9. Третьякова А.Я., Новикова И.Р., Барабанов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 665.
10. Третьякова А.Я., Билалов А.В., Барабанов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 86.
11. Фельдштейн М.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Молек. биология. 1974. Т. 8. № 1. С. 142.
12. Билалов А.В., Манюров И.Р., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 94.
13. Вайсбергер А., Проксаэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Издатнлит, 1958.
14. Федчук Т.М., Тулупа Ф.М. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Электрохимические методы анализа (ЭМА-89)". Томск, 1989. С. 348.
15. Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М., Абросимов В.К., Колкер А.М., Мишустин А.И., Пирогов А.И. Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986.
16. Третьякова А.Я., Билалов А.В., Шилова С.В. // Рос. хим. журн. 1999. № 3–4. С. 145.
17. Шилова С.В., Билалов А.В., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. // Сб. статей Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". М., 2000. С. 345.
18. Эрдеи Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976.
19. Цурко Е.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Харьков: Харьковский гос. ун-т, 1994.
20. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984.

Polyelectrolyte Complexes of Quaternized Poly(4-Vinylpyridine) and Sodium Dodecyl Sulfate in Water-Ethanol Media

S. V. Shilova, A. Ya. Tret'yakova, A. V. Bilalov, and V. P. Barabanov

*Kazan State Technological University,
ul. Karla Marks 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia*

Abstract—The effect of the composition of the mixed water–ethanol solvent on the binding of sodium dodecyl sulfate to partially quaternized poly(4-vinylpyridine) derivatives with a varying content of ionogenic groups was studied by the potentiometric method using selective electrodes. Quantitative characteristics of interaction between the cationic polyelectrolytes and the anionic surfactant in the mixed solvent were obtained: the degrees of binding and the dissociation constants of polyelectrolyte–surfactant associates were determined. In the range of alcohol contents from 0.03 to 0.14 molar fractions, the dependence of the surfactant binding to the polyelectrolytes was shown to have an extreme pattern. A change in the complexing behavior of the polyelectrolytes was found to match the structural features of the mixed solvent.