

УДК 541(64+49):532.73

ОБРАТИМЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИ-Н-ЭТИЛ-4-ВИНИЛПИРИДИНИЯ С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2006 г. М. В. Отдельнова, Ю. А. Захарова, Е. М. Ивлева,

В. А. Касаин, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 07.07.2005 г.

Принята в печать 31.10.2005 г.

На примере комплексов, образованных поли-Н-этил-4-винилпиритидиний бромидом и додецилсульфатом натрия, изучено влияние температуры и концентрации комплексов на их надмолекулярную организацию в водно-солевых растворах. Показано, что понижение температуры и(или) концентрации комплексов приводит к обратимой дезагрегации комплексов вплоть до молекуллярно-дисперсного (“юниполимерного”) состояния. Установлено, что соотношение компонентов в частицах комплекса при этом не изменяется. Впервые показано, что фазовое разделение в водных растворах комплексов при повышении температуры сопровождается выделением в осадок нестехиометрического комплекса.

ВВЕДЕНИЕ

Комpleксы полиэлектролитов и противоположно заряженных мицеллообразующих ПАВ (КПП) самопроизвольно образуются при смешении водных растворов компонентов за счет электростатического связывания противоположно заряженных групп полиэлектролита и ПАВ и гидрофобных взаимодействий алкильных фрагментов ПАВ. Такие комплексы представляют собой частицы мицеллярной фазы, поверхностный заряд которых нейтрализован звеньями полиэлектролитных цепей [1]. При избытке полиэлектролита в разбавленных растворах могут быть получены растворимые нестехиометрические КПП, существующие с юнимерами ПАВ [2]. Показано, что минимальное число агрегации ионов ПАВ n_{\min} и структура агрегатов, включенных в состав растворимых комплексов, зависят от химического строения полиэлектролита [3, 4]. В частности, комплексы минимального состава, образующиеся при взаимодействии полиакрилата натрия с це-

тил- и тетрадецилtrimетиламмоний бромидами, являются “юниполимерными” КПП, в которых одна цепь полиэлектролита связана с одной (единой) небольшой ($n_{\min} \sim 10^2$), вероятно, сферической мицеллой, аналогичной сферическим мицеллам, характерным для свободных ПАВ. В противоположность этому каждая частица КПП, образующегося при взаимодействии полидиаллилдиметиламмоний хлорида с додецилсульфатом натрия (ДДС), который в свободном состоянии также характеризуется числом агрегации порядка 10^2 , содержит около 10^2 полиэлектролитных цепей, а n_{\min} составляет величину порядка 10^5 [5]. Агрегированные нестехиометрические комплексы, частицы которых включают около 40 полимерных цепей и 2×10^4 ионов ПАВ, образуются также при связывании ДДС с поли-Н-этил-4-винилпиритидиний бромидом (ПЭП) со среднемассовой степенью полимеризации около 1000 в разбавленном водно-солевом растворе при комнатной температуре [6, 7].

Настоящая работа посвящена изучению влияния температуры и концентрации комплексов ПЭП с ДДС на их надмолекулярную организацию в водно-солевых средах.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32492а).

E-mail: milena@genebee.msu.ru (Отдельнова Милена Валерьевна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец ПЭП получали кватернизацией поли-4-винилпиридина (ПВП) производства "Polymer Source, Inc" эквимольным количеством этилбромида в метаноле в течение 72 ч при 60°C [8]. Степень кватернизации образца, по данным ИК- и УФ-спектроскопии, составила $83 \pm 5\%$. Величина M_w полученного образца, по данным светорассеяния, равна 2.4×10^5 (среднемассовая степень полимеризации $P_w = 1200$). Концентрацию ПЭП в растворе измеряли спектрофотометрически по поглощению при $\lambda_{\text{макс}} = 257$ нм на спектрофотометрах "Hitachi 150-20" (Япония) и "Perkin-Elmer Lambda EZ201" (США). Для определения коэффициента экстинкции в образце кватернизованного полимера предварительно термогравиметрически устанавливали количество воды. Коэффициент экстинкции ПЭП $\epsilon_{257} = 2800 \text{ см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$. Концентрацию ПЭП выражали в виде мольной суммарной концентрации кватернизованных и некватернизованных звеньев ПЭП.

ДДС производства "Serva" использовали без дополнительной очистки.

Растворы комплексов ДДС–ПЭП получали, добавляя по каплям при интенсивном перемешивании раствор ДДС известной концентрации к растворам ПЭП в 0.05 моль/л NaCl или NaBr. Для достижения равновесия растворы КПП выдерживали при постоянной температуре при нагревании минимум 24 ч, при охлаждении – минимум один месяц, пока интенсивность светорассеяния не оставалась неизменной в течение нескольких дней.

Нерастворимые комплексы отделяли на preparativeй центрифуге "Hettich Zentrifugen Mikro 12-24" (Германия) при скорости вращения ротора 12000 об/мин. Для выделения нерастворимых комплексов, образующихся при повышенных температурах, растворы комплексов выдерживали при температуре на 5–7°C выше температуры фазового разделения в течение 12–24 ч, после чего быстро центрифугировали (3–5 мин), супернатант удаляли. Для элементного анализа осадок сушили на воздухе до постоянной массы.

Состав реакционной смеси Z рассчитывали как отношение общей мольной концентрации ионов ПАВ к общей мольной концентрации мономерных звеньев полиэлектролита в растворе, $Z = [\text{ПАВ}]:[\text{ПЭП}]$. Состав комплексов $\varphi = n_{\text{ПАВ}}/n_{\text{ПЭП}}$ выражали как отношение числа ионов ПАВ ($n_{\text{ПАВ}}$) к числу мономерных звеньев ПЭП ($n_{\text{ПЭП}}$) в частице КПП.

Седиментационные исследования выполняли на аналитической ультрацентрифуге "Spinco-E" фирмы "Beckman" (США) в интервале 3–42°C и скорости вращения ротора 44000–60000 об/мин. Для регистрации использовали метод оптического сканирования в УФ-области и метод Филпота–Свенссона (Шлирен-метод). Все седиментационные исследования проводили в присутствии 0.05 моль/л NaCl при концентрации полимера в растворе 0.02 осново-моль/л.

Коэффициенты седиментации рассчитывали по уравнению: $S = \frac{dx/dt}{w^2 x}$, где x – расстояние между максимумом пика седиментации и осью вращения ротора, w – угловая скорость вращения ротора, t – продолжительность вращения. Ошибка определения коэффициентов седиментации не превышала 0.5 ед. Сведберга.

Молекулярно-массовые характеристики КПП определяли методами статического лазерного светорассеяния, используя фотометр ALV-5 фирмы ALV (Германия), снабженный Не-Не-лазером мощностью 25 мВт, $\lambda = 633$ нм, углы рассеяния $\theta = 60^\circ$ – 140° . Инкремент показателя преломления dn/dc измеряли при соответствующих температурах с помощью дифференциального рефрактометра "Chromatix KMX-16" фирмы "Milton Roy" с Не-Не-лазером мощностью 2 мВт, $\lambda = 633$ нм. При определении dn/dc в качестве раствора сравнения использовали растворитель, приведенный в диализное равновесие с раствором КПП при соответствующей температуре. Данные светорассеяния обрабатывали по уравнению Дебая для неагрегированных комплексов и методом двойной экстраполяции Зимма для агрегированных комплексов. Разбавление образцов в последнем случае проводили непосредственно перед измерением интенсивности рассеяния. Линейный характер зависимостей $Kc/R_{\theta(c \rightarrow 0)}$ и $Kc/R_{\theta(0 \rightarrow 0)}$ свидетельствует о том, что в исследуемом диапазоне концентраций не происходит агрегации комплексов.

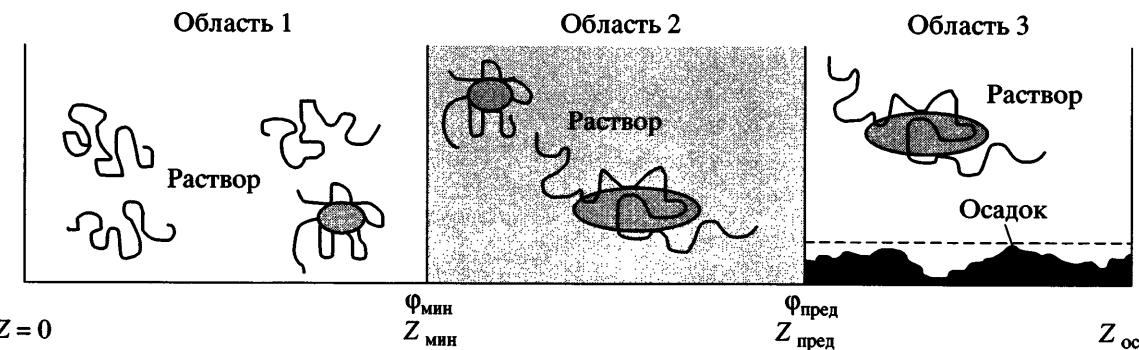


Рис. 1. Схема образования комплексов полиэлектролит–ПАВ.

вовал о том, что за время проведения эксперимента разбавление не приводит к изменению молекулярно-массовых характеристик рассеивающих частиц в исследованном интервале концентраций. После определения интенсивности рассеяния под всеми углами установили, что она остается неизменной за все время проведения измерений. Те концентрации комплексов, для которых это условие не выполнялось (ниже 0.57 г/л для $Z = 0.45$), не принимали во внимание при построении диаграмм Зимма. Ошибка в определении M_w не превышала 10% от измеряемой величины.

Среднее число макромолекул $N_{\text{ПЭП}}$ и ионов ПАВ $n_{\text{ПАВ}}$, включенных в частицу КПП, рассчитывали как описано в работе [2]:

$$N_{\text{ПЭП}} = M_w / P_w (0.83M_{\text{ПЭП}} + 0.17M_{\text{ПВП}} + \\ + \phi M_{\text{ПАВ}} - \phi A_{\text{Na}} - \phi A_{\text{Br}})$$

$$n_{\text{ПАВ}} = \phi P_w N_{\text{ПЭП}},$$

где M_w – измеренная ММ частиц комплекса, P_w – среднемассовая степень полимеризации исходного ПЭП, $M_{\text{ПЭП}}$ – ММ кватернизированного звена ПЭП, $M_{\text{ПВП}}$ – ММ не кватернизированного звена ПВП, $M_{\text{ПАВ}}$ – молекулярная масса ПАВ, A_{Na} и A_{Br} – атомные массы противоинов, высвобождающихся в результате реакции образования комплексов².

² Далее в работе будет показано, что для изучаемой системы в 0.05 моль/л NaBr состав растворимого комплекса $\phi = 0.45$.

Коэффициенты диффузии комплексов ПЭП–ДДС определяли методом динамического светорассеяния на фотометре рассеянного лазерного света ALV-5. Автокорреляционные функции флюктуаций интенсивности рассеянного света регистрировали с помощью 280 канального логического коррелометра "PhotoCor-M" ("PhotoCor", США). Результаты измерений обрабатывали методом кумулянтов и методом регуляризации по Тихонову [9]. Эффективные радиусы эквивалентных гидродинамических сфер R_e рассчитывали по уравнению Стокса. Перед всеми измерениями светорассеяния образцы тщательно обеспыливали четырех-пятикратным фильтрованием через мембранные фильтры "Millipore" со средним размером пор 0.45 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В водных смесях, содержащих полиэлектролит и противоположно заряженный ПАВ, могут образовываться как растворимые нестехиометрические, так и не растворимые в воде стехиометрические комплексы [2–5]. Фазовое состояние комплексов зависит от множества факторов: химической природы компонентов, состава смеси, ионной силы раствора, температуры, pH, концентрационного режима раствора полимера и т.п.

Как показано на схеме, приведенной на рис. 1, в зависимости от соотношения полиэлектролит : ПАВ в общем случае можно выделить три области составов реакционной смеси [3]. В первой области составов при Z от 0 до $Z_{\text{мин}}$ количество ПАВ недостаточно для образования мицелл

минимального размера на каждой цепочке полиэлектролита, и в такой системе наблюдается диспропорционирование [2–5], т.е. неравномерное распределение ионов ПАВ по макромолекулам, теоретически предсказанное в работе [10]. При этом в растворе существуют частицы КПП, включающие мицеллу ПАВ, минимального для данных условий размера (т.е. с минимальным числом агрегации n_{\min}), и свободные макромолекулы полиэлектролита. Величина n_{\min} связана со значением минимального состава комплекса Φ_{\min} простым соотношением: $\Phi_{\min} = n_{\min}/P_w$, где P_w – степень полимеризации полиэлектролита [3]. Следует отметить, что для молекулярно-дисперсных (“юниполимерных”) КПП минимальное число агрегации n_{\min} представляет собой число агрегаций ионов ПАВ в одной (единой) мицелле ПАВ, связанной с макромолекулой полиэлектролита, а для агрегированных частиц КПП – общее число ионов ПАВ, включенных в частицу комплекса минимального состава. К сожалению, на сегодняшний день отсутствуют экспериментальные данные, позволяющие обсуждать морфологию мицеллярной фазы в таких агрегированных КПП. Увеличение содержания ПАВ в этой области составов реакционной смеси приводит исключительно к изменению соотношения между количеством свободных полионов и частиц КПП состава Φ_{\min} . При $Z = Z_{\min}$ все макромолекулы образуют комплекс состава Φ_{\min} [3].

Во второй области составов при Z от Z_{\min} до $Z_{\text{пред}}$ в растворе образуются растворимые КПП, соотношение компонентов в которых практически совпадает с составом реакционной смеси [11]. Область существования растворимых КПП ограничена предельным составом комплекса $\Phi_{\text{пред}}$, который определяется гидрофильно-гидрофобным балансом частиц комплексов и, в конечном итоге, их растворимостью.

Дальнейшая гидрофобизация частиц комплекса ($\phi > \Phi_{\text{пред}}$) в третьей области составов на рис. 1 приводит к тому, что оставшиеся свободными участки полимерных цепей, несущие контрионы, оказываются не в состоянии удержать частицы КПП в растворе, и комплекс теряет растворимость. При этом в разбавленной фазе находятся частицы КПП предельного состава $\Phi_{\text{пред}}$, а в осад-

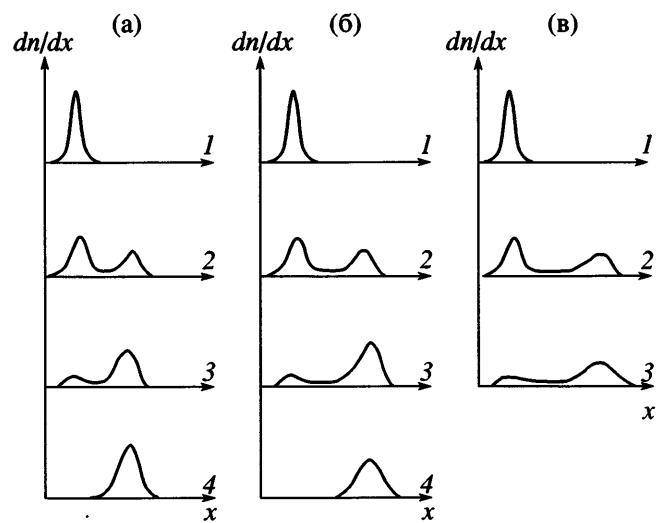


Рис. 2. Шлирен-седиментограммы ПЭП (1) и комплекса ПЭП–ДДС (2–4). $Z = 0.2$ (2), 0.4 (3), 0.5 (4); $T = 3$ (а), 20 (б) и 42°C (в). $[ПЭП] = 0.02$, $[NaCl] = 0.05$ моль/л.

док, как правило, выпадает комплекс стехиометрического состава, включающий эквимольные количества заряженных групп ПАВ и полиэлектролита. При дальнейшем увеличении содержания ПАВ в растворе происходит накопление осадка и, в конечном итоге, при $Z = Z_{\text{ос}}$ оба компонента оказываются связанными в нерастворимый комплекс.

Как упоминалось выше, комплексы ПЭП при 20°C являются агрегированными системами. При этом связывание ПЭП с ДДС подчиняется общим закономерностям образования КПП, рассмотренным выше. Действительно, как видно из рис. 2б, введение ДДС в раствор ПЭП при комнатной температуре сопровождается появлением на седиментограммах второго пика. Сопоставление коэффициентов седиментации указывает на то, что первый пик соответствует седиментации макромолекул свободного полиэлектролита, а второй – седиментации частиц КПП. Пик свободного полиэлектролита исчезает при $Z_{\min} = 0.5$. По данным солюбилизации маслорастворимого красителя Oil Yellow OB критическая концентрация ассоциации ДДС, отвечающая началу кооперативного связывания ДДС с ПЭП, составляет 5×10^{-5} моль/л, в то время как седиментацию проводили при концентрации ДДС не менее 2×10^{-3} моль/л. Поэтому можно утверждать, что в

Таблица 1. Коэффициенты седиментации S (ед. Сведберга) свободного ПЭП и комплексов ПЭП–ДДС в зависимости от температуры для разного состава смеси ($[NaCl] = 0.05$ моль/л, $[PЭП] = 0.02$ моль/л)

Z	S_1	S_2	S_1	S_2	S_1	S_2
	3°C		20°C		42°C	
0	1.5	–	1.3	–	1.8	–
0.2	1.3	3.6	1.5	5.8	2.2	8.37
0.4	1.7	3.5	1.5	5.7	2.6	7.6
0.5	–	4.2	–	6.6	–	Осадок

0.05 моль/л NaCl минимальный состав комплексов ПЭП–ДДС практически совпадает с составом реакционной смеси полиэлектролит–ПАВ и составляет $\Phi_{\min} = Z_{\min} = 0.5$.

Особенностью комплексов ПЭП–ДДС является совпадение минимального состава с предельным составом растворимых комплексов: $\Phi_{\min} = \Phi_{\text{пред}}$; увеличение содержания ПАВ сверх $Z = 0.5$ приводит к фазовому разделению в системе, в результате которого в осадок выделяется комплекс состава, близкого к заряд-зарядовой стехиометрии [6, 7]. Другими словами, для изучаемой системы область 2 на рис. 1 оказывается вырожденной. Это означает, что одна макромолекула ПЭП способна удержать в растворе только одну мицеллу ДДС минимального и только минимального размера.

Минимальный состав комплексов при различных температурах в интервале 3–42°C определяли методом скоростной седиментации. На рис. 2 приведены некоторые примеры шлирен-седиментограмм смесей ПЭП–ДДС. На седиментограммах видны два пика, отвечающие двум типам частиц с существенно различающимися коэффициентами седиментации (табл. 1). Как было показано выше, “медленный” пик соответствует седиментации свободного поликатиона, а “быстрый” – седиментации растворимого комплекса постоянного состава Φ_{\min} . Видно, что с ростом температуры происходит заметное увеличение коэффициентов седиментации частиц комплекса, в то время как коэффициенты седиментации свободного ПЭП с точностью до ошибки эксперимента (0.5 ед. Сведберга) не зависят от температуры.

Минимальный состав КПП определяли, экстраполируя зависимость площади A пика свободного полимера от состава смеси к $A = 0$. Как видно из рис. 3, минимальный состав комплекса $\Phi_{\min} \approx Z_{\min} = 0.5$ и остается неизменным во всем изученном температурном интервале. Иными словами, независимо от температуры, влияющей на вклад гидрофобных взаимодействий в свободную энергию системы, минимальный размер мицеллы, образующейся на каждой макромолекуле, остается неизменным.

Влияние температуры и концентрации комплексов на их молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики в водно-солевых растворах было изучено методом статического и динамического светорассеяния при составе смеси $Z = 0.45$ и 0.4. Следует особо отметить, что седиментационные исследования проводили в

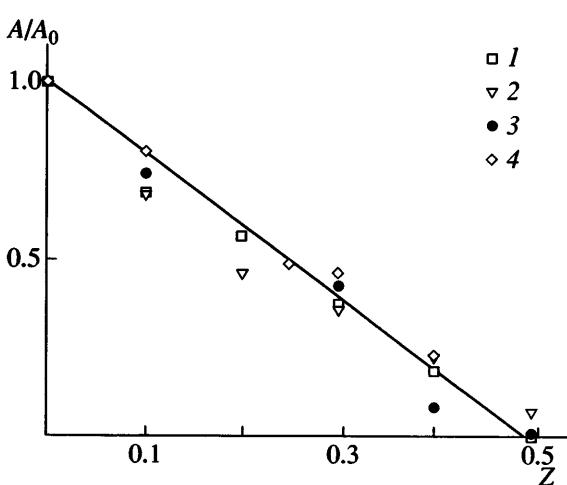


Рис. 3. Зависимость относительной площади седиментационного пика свободного полимера ПЭП (A/A_0) от состава реакционной смеси Z при $T = 3$ (1), 10 (2), 20 (3) и 40°C (4). $[PЭП] = 0.02$, $[NaBr] = 0.05$ моль/л.

0.05 моль/л NaCl, а исследования методом статического и динамического светорассеяния – в 0.05 моль/л NaBr. Это связано с тем, что проведение седиментации невозможно в растворах NaBr из-за большой разницы атомарных масс Na и Br, и, как следствие, искажения седиментационной картины. В то же время характер поддерживающего низкомолекулярного электролита влияет на минимальный состав образующихся КПП. Как было показано ранее [7], в 0.05 моль/л NaBr предельный состав растворимых комплексов составляет $\Phi_{\text{пред}} = 0.45$. Принимая во внимание, что для изучаемых комплексов ПЭП–ДДС предельный состав растворимых комплексов совпадает с минимальным, для всех дальнейших исследований методом светорассеяния мы принимали, что в 0.05 моль/л NaBr $\Phi_{\min} = 0.45$.

Некоторые примеры автокорреляционных функций флуктуаций интенсивности рассеянного света и восстановленных из них диаграмм распределения частиц по размерам приведены на рис. 4 для $Z = 0.45$ и 0.4 . Видно, что размер частиц КПП заметно увеличивается с ростом температуры раствора, несмотря на то, что их состав, как было показано выше, остается неизменным. Так, для $Z = 0.45$ (рис. 4а) при температуре ниже 9°C образующиеся комплексы являются молекулярно-дисперсными, о чем свидетельствует их средний гидродинамический радиус (около 12 нм), практически совпадающий с гидродинамическим радиусом исходных макромолекул (10–12 нм). Повышение температуры приводит к появлению на диаграммах распределений частиц по размерам второй моды с максимумом около 100 нм, которое сопровождается ростом интенсивности рассеянного света и возникновением асимметрии рассеяния. Это свидетельствует о появлении в растворе “больших” частиц и начале формирования агрегатов с эффективным гидродинамическим радиусом 100–120 нм. В случае $Z = 0.4$ наблюдается качественно аналогичная картина (рис. 4б), за исключением того, что агрегированные частицы образуются при температурах несколько выше, чем в случае $Z = 0.45$. Следует отметить, что во всем исследованном интервале температур средний гидродинамический радиус свободного полиэлектролита практически не меняется.

На рис. 5 приведены зависимости температуры перехода комплексов ПЭП–ДДС из “юниполимерного” (молекулярно-дисперсного) в агрегированное состояние, построенные по данным светорассеяния для $Z = 0.4$ и 0.45 соответственно. Области ниже сплошных кривых соответствуют существованию в растворе только молекулярно-дисперсных КПП, точки на кривых – появлению в системе агрегированных частиц, а в области над кривыми агрегированные и неагрегированные КПП существуют в растворе. Образование в системе ПЭП–ДДС осадков комплексов наблюдается при повышении температуры растворов еще на $\sim 10^{\circ}\text{C}$. Так, на рис. 5б в качестве примера приведена кривая фазового разделения (штриховая кривая). Элементный анализ нерастворимого комплекса (4.70% S, 4.46% N, S/N = $\phi = 0.47$) показывает, что при повышении температуры в осадок выделяется комплекс предельного состава (совпадающего в данном случае с минимальным составом КПП). Это означает, что фазовое разделение в растворах комплексов с ростом температуры кардинально отличается от фазового разделения при увеличении содержания ПАВ в системе. Как уже упоминалось ранее, фазовое разделение при повышении содержания ПАВ в смеси сопровождается диспропорционированием, в результате которого в осадок выделяется комплекс состава, близкого к заряд-зарядовой стехиометрии. Причины диспропорционирования детально рассмотрены в работе [10], из которой следует, что если $Z_{\text{пред}}$ отвечает образованию комплекса предельного состава $\Phi_{\text{пред}}$, то при введении в раствор некоторого количества ПАВ добавленные ионы ПАВ могли бы равномерно распределиться по всем частицам комплекса. Это с неизбежностью привело бы к потере растворимости всех частиц комплекса состава $\Phi_{\text{пред}} + \Delta\phi$, превышающего предельный состав растворимых на ничтожно малую величину $\Delta\phi$. Следствием было бы включение всех подвижных контрионов (в данном случае, ионов Br⁻) в состав концентрированной фазы (осадка). Очевидно, что такой процесс сопряжен со значительным проигрышем в энтропии системы. Более выгодным является неравномерное распределение ионов ПАВ по частицам комплекса, в результате которого в осадок выделяется комплекс, значительно обогащенный ПАВ по сравнению с комплексом соста-

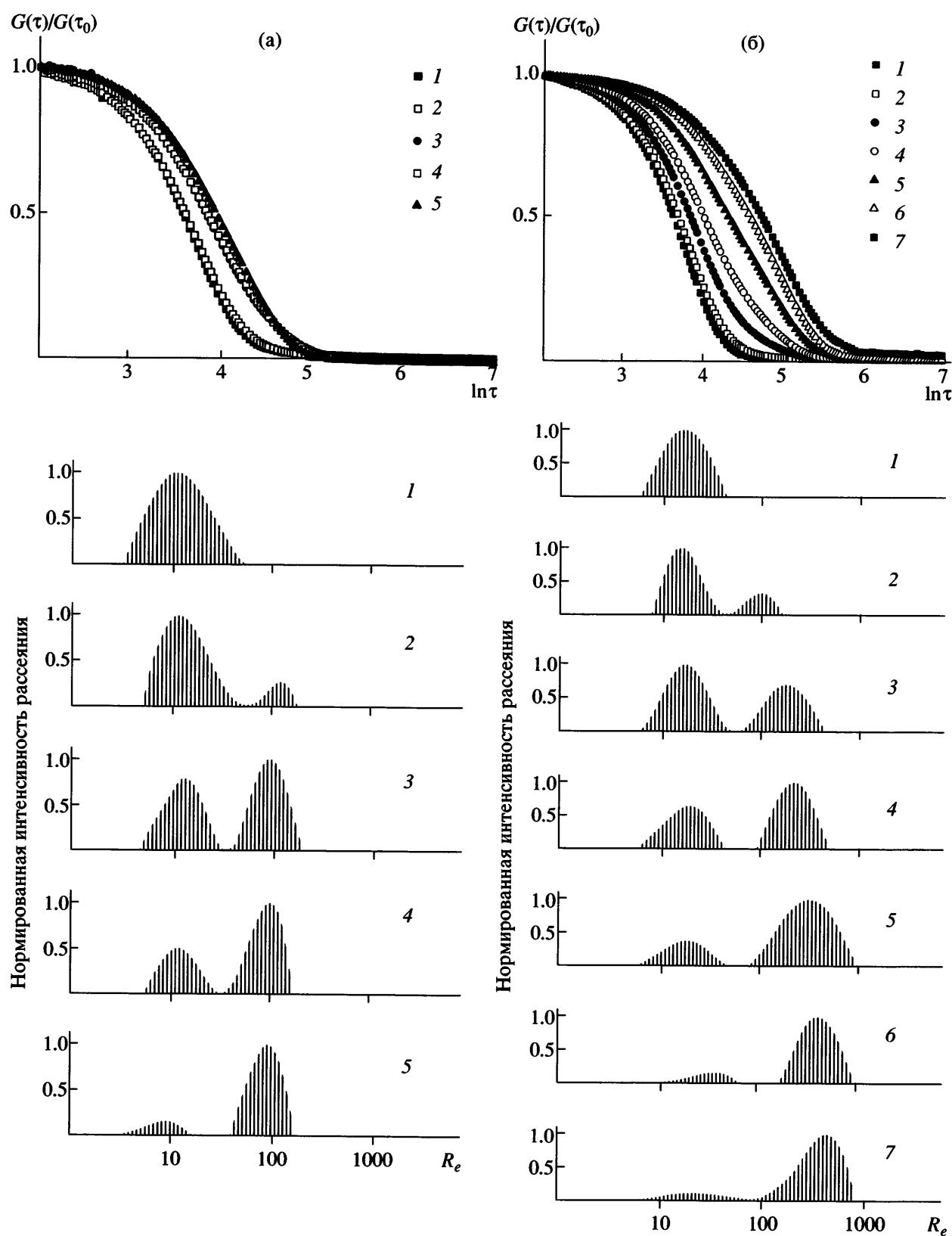


Рис. 4. Автокорреляционные функции и восстановленные из них распределения частиц по размерам для комплексов ПЭП–ДДС при разной температуре. $[NaBr] = 0.05$ моль/л, $\theta = 90^\circ$.
а: [ПЭП–ДДС] = 0.7 г/л, $Z = 0.45$, $T = 6$ (1), 10 (2), 12 (3), 15 (4) и 20°C (5). б: [ПЭП–ДДС] = 2.5 г/л, $Z = 0.4$, $T = 15$ (1), 17 (2), 19 (3), 20 (4), 22 (5), 24 (6) и 26°C (7).

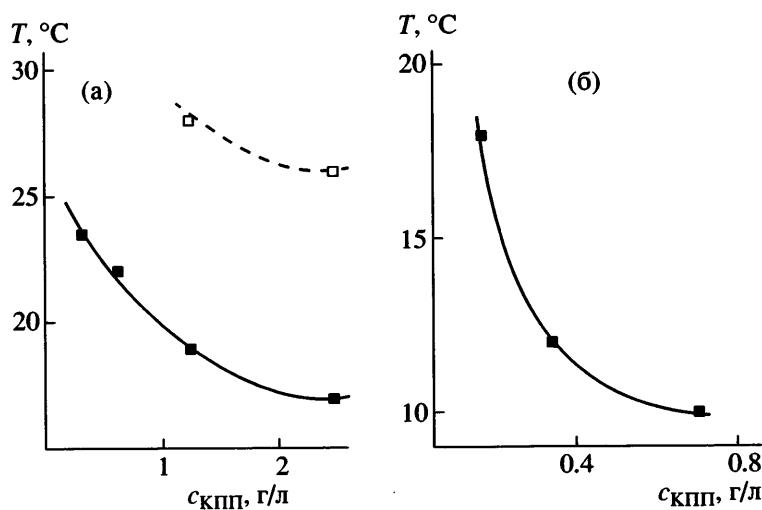


Рис. 5. Концентрационная зависимость температуры перехода комплекса ПЭП–ДДС из молекулярно-дисперсного в агрегированное состояние (сплошная линия); кривая макрофазового разделения системы ПЭП–ДДС (штриховая линия). [NaBr] = 0.05 моль/л, $\theta = 90^\circ$. Z = 0.4 (а) и Z = 0.45 (б).

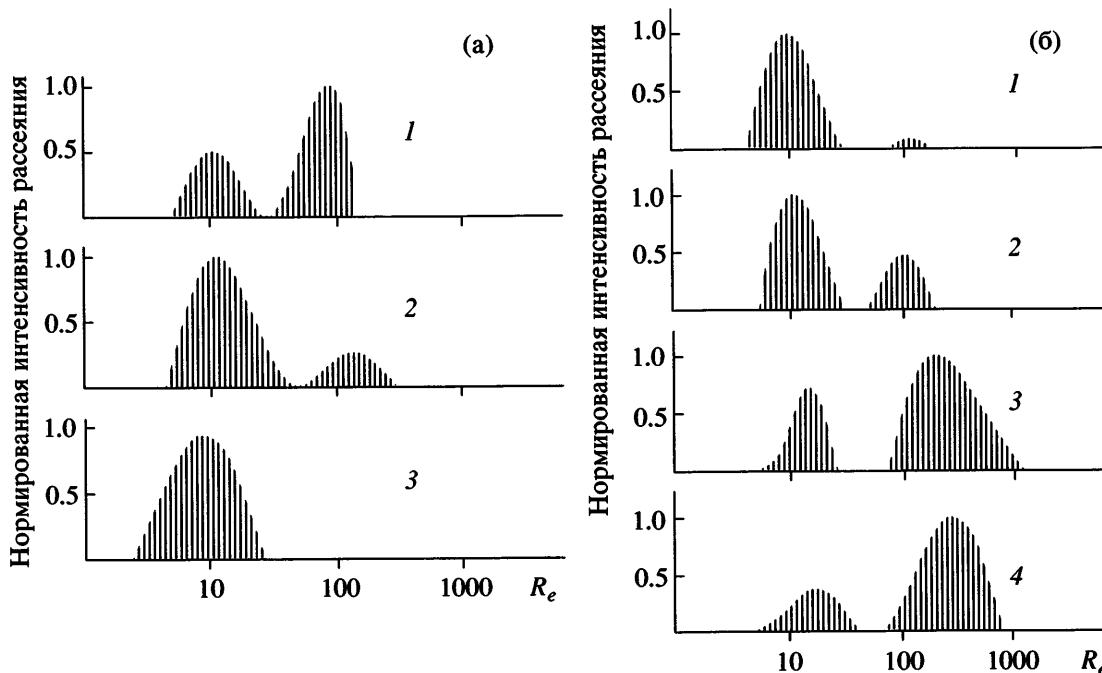


Рис. 6. Распределения частиц по размерам для комплексов ПЭП–ДДС при разной концентрации комплекса. [NaBr] = 0.05 моль/л, $\theta = 90^\circ$. а: Z = 0.45, T = 15°C, концентрация комплекса 0.7 (1), 0.34 (2) и 0.17 г/л (3). б: Z = 0.4, T = 22°C; концентрация комплекса 0.31 (1), 0.62 (2), 1.24 (3) и 2.5 г/л (4).

ва $\Phi_{\text{пред}}$, а в растворе остаются частицы комплекса состава $\Phi_{\text{пред}}$.

Фазовое разделение при увеличении температуры обусловлено принципиально иными причинами, а именно потерей растворимости комплексов предельного состава. Ухудшение растворимо-

сти с ростом температуры (нижняя критическая температура смешения) является общим свойством водных растворов амфильтальных полимеров [12–15] и следствием отрицательной суммарной энтропии их смешения с водой. Следует отметить, что для неравномерного распределения ионов ПАВ по цепям полимера при повышении темпе-

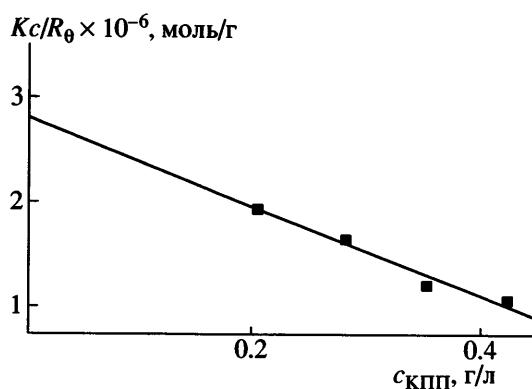


Рис. 7. Зависимость K_c/R_θ от концентрации комплекса. $[\text{NaBr}] = 0.05 \text{ моль/л}$, $Z = 0.45$, $T = 10^\circ\text{C}$.

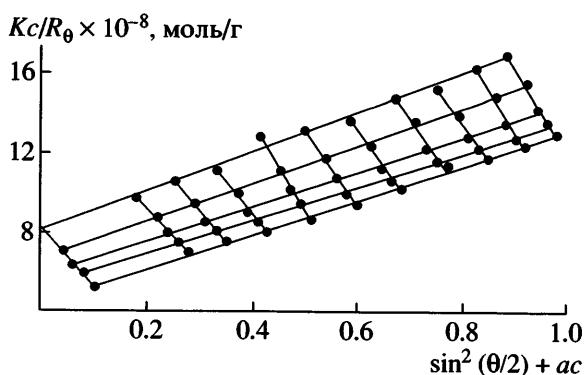


Рис. 8. Диаграмма Зимма для системы ПЭП-ДДС. $[\text{NaBr}] = 0.05 \text{ моль/л}$, $Z = 0.45$, $T = 20^\circ\text{C}$.

ратуры необходима была бы достройка части макромолекул до комплекса стехиометричного состава за счет перехода ионов ПАВ (в данном случае за счет полного) с одних макромолекул на другие, так как дополнительного количества ПАВ в системе нет. Однако результаты эксперимента свидетельствуют о следующем: состав комплекса в обеих существующих фазах одинаков, что не согласуется с моделью диспропорционирования.

Как видно из рис. 6, концентрация КПП в растворе также оказывает принципиальное влияние на надмолекулярную организацию комплексов в растворе. На рис. 8а в качестве примера приведены диаграммы распределения частиц по размерам для серии растворов, полученных путем разбавления комплекса ПЭП-ДДС ($Z = 0.45$) при фиксированной температуре 15°C . Видно, что уменьшение концентрации КПП от 0.7 до 0.17 г/л (что соответствует концентрации ПЭП в растворе 2.5×10^{-3} и 0.625×10^{-3} моль/л соответственно) приводит к дезагрегации частиц КПП, о чем сви-

детельствует уменьшение их размеров R_e от 120 до ~12 нм. При этом процесс дезагрегации частиц КПП протекает крайне медленно, примерно в течение месяца. Качественно аналогичная картина наблюдается и для $Z = 0.4$, но при несколько более высокой температуре (рис. 6б).

Следует особо подчеркнуть, что наблюдаемые структурные перестройки комплексов при изменении температуры и(или) концентрации обратимы. Возвращение системы в исходные условия (например, к комнатной температуре) приводит к полному восстановлению исходных распределений частиц по размерам.

Средневесовые ММ неагрегированного (при 10°C) и агрегированного (при 20°C) комплексов ПЭП-ДДС определяли методом статического светорассеяния. Результаты приведены на рис. 7 и 8 соответственно. Полученные данные, а также рассчитанные из них значения $N_{\text{ПЭП}}$ и $n_{\text{ПАВ}}$ представлены в табл. 2. Величины ММ позволяют утверждать, что уменьшение температуры от 20 до 10°C вызывает полное разрушение агрегатов комплексов ПЭП-ДДС до "юниполимеров". Следует подчеркнуть, что минимальное число агрегаций ионов ПАВ даже в юниполимерном КПП ($n_{\min} = 580$) значительно превышают число агрегаций сферических мицелл свободного ДДС ($\sim 10^2$). Это означает, что мицелла ДДС, включенная в частицу КПП минимального состава, скорее всего, представляет собой фрагмент ламели или цилиндра. Такое предположение подтверждается данными, полученными методом спиновых меток и зондов, которые свидетельствуют о том, что локальная структура и динамика мицеллярной фа-

Таблица 2. Молекулярные характеристики свободного ПЭП и его комплексов с ДДС при разной температуре

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$M_w \times 10^{-3}$	$N_{\text{ПЭП}}$	$n_{\text{ПАВ}}$
ПЭП	20	240	1	—
	10	240	1	—
ПЭП-ДДС	20	12300	37	20000
	10	360	1.07	580

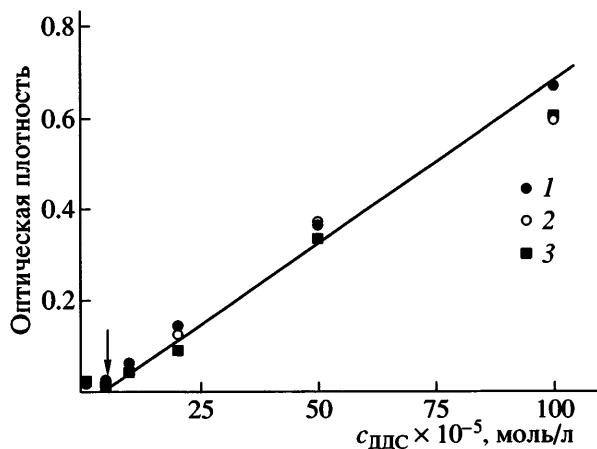


Рис. 9. Зависимость оптической плотности растворов ДДС, содержащих краситель Oil Yellow OB в присутствии 0.025 моль/л ПЭП при 3 (1), 22 (2) и 40°C (3). $[NaBr] = 0.05$ моль/л. Стрелкой указана критическая концентрация ассоциации.

зы комплексов ПЭП–ДДС не изменяется при переходе от неагрегированных КПП, включающих порядка 600 ионов ПАВ, к агрегированным, включающим порядка 10^4 ионов ДДС [16].

Следует отметить, что влияние температуры на свободные мицеллы ПАВ в растворе и мицеллы КПП оказывается противоположным: в отсутствие полимера рост температуры приводит к значительному уменьшению чисел агрегации ионов ПАВ в мицеллах, сопровождающемуся уменьшением их гидродинамических размеров [17–19], в то время как для мицелл, связанных с полимером, при повышении температуры число агрегации ионов ПАВ значительно возрастает, как это видно из табл. 2.

Уменьшение гидродинамических размеров частиц КПП и их ММ при снижении температуры и(или) концентрации растворов является результатом именно дезагрегации комплексных частиц без их диссоциации на составляющие полиэлектролит и ПАВ. По данным по солюбилизации малорастворимого красителя Oil Yellow OB критическая концентрация ассоциации ДДС в присутствии ПЭП не зависит от температуры и составляет 5×10^{-5} моль/л (рис. 9). Кроме того, как было показано выше, в исследованном интервале температур минимальный состав КПП остается неизменным и равным 0.5 в 0.05 моль/л NaCl и 0.45 в 0.05 моль/л NaBr. Иными словами, структурные перестройки комплексов при изменении темпе-

туры и(или) концентрации КПП в действительности представляют собой лишь обратимую агрегацию (или соответственно дезагрегацию) частиц КПП неизменного минимального состава. Фазовое разделение в растворах КПП, наблюдаемое при дальнейшем повышении температуры в отличие от изученного ранее фазового разделения при увеличении состава смеси не сопровождается диспропорционированием. При этом частицы КПП ведут себя как обычные амфи菲尔ные блок-сополимеры, которые с ростом температуры теряют растворимость без изменения состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lindman B., Thalberg K. // Interaction of Surfactants with Polymer and Proteins / Ed. by Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. Florida, USA, CRS Press. 1993. P. 123.
2. Ибрагимова З.Х., Ивлева Е.М., Павлова Н.В., Бородулина Т.А., Ефремов В.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 139.
3. Касаикин В.А., Ефремов В.А., Захарова Ю.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1997. Т. 354. № 4. С. 498.
4. Касаикин В.А., Литманович Е.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 3. С. 359.
5. Kabanov V.A., Zezin A.B., Kasaikin V.A., Zakharova J.A., Litmanovich E.A., Ivleva E.M. // Polym. Int. 2003. V. 52. P. 1566.
6. Отдельнова М.В., Захарова Ю.А., Ивлева Е.М., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 1. С. 65.
7. Отдельнова М.В., Захарова Ю.А., Ивлева Е.М., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1524.
8. Кириш Ю.Э., Плужнов С.К., Шомина Т.С., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 186.
9. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. // Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
10. Ефремов В.А., Хохлов А.Р., Шикина Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 37.
11. Захарова Ю.А., Отдельнова М.В., Алиев И.И., Вассерман А.М., Касаикин В.А. // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. № 2. С. 170.

12. Maeda Y., Nakamura T., Ikeda I. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 1. P. 217.
13. Cho E.C., Lee J., Cho K. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 9929.
14. Nelly W.B. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1 № 1. P. 311.
15. Гуляева Ж.Г., Зансохова М.Ф., Чернов И.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 301.
16. Вассерман А.М., Отдельнова М.В., Алиев И.И., Мотякин М.В., Тимофеев В.П., Касаикин В.А. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 3. С. 29.
17. Jones M.N., Piercy J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1972. V. 68. № 10. P. 1839.
18. Missel P.J., Mazer N.A., Benedek G.B., Young C.Y., Carey M.C. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. № 9. P. 1044.
19. Jonsson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Chichester, England: Wiley. 1998. P. 64.

Reversible Temperature-Induced Transformations of Poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium) Complexes with Dodecyl Sulfate in Aqueous Salt Solutions

**M. V. Otdel'nova, Yu. A. Zakharova, E. M. Ivleva, V. A. Kasaikin,
A. B. Zezin, and V. A. Kabanov**

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

Abstract—Supramolecular organization of complexes formed by poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide) and sodium dodecylsulfate in aqueous salt solutions was studied as a function of temperature and concentration of the complexes. It was shown that a decrease in temperature and/or concentration of complexes led to their reversible disaggregation into a molecularly dispersed (“unipolymer”) state. The ratio between the components in complex particles remained unchanged in this case. It was first found that phase separation in aqueous solutions of the complexes upon temperature elevation is accompanied by the precipitation of a nonstoichiometric complex.