

УДК 541(64+49):532.77

КОНТРОЛИРУЕМАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНОГО КОМПЛЕКСА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ

© 2008 г. М. В. Жирякова, В. А. Изумрудов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 20.12.2007 г.

Принята в печать 12.02.2008 г.

Флуоресцентными методами изучено взаимодействие меченого полиметакрилатного аниона с алифатическими и ароматическими катионными ПАВ различной структуры в водных и водно-солевых средах. Показано, что варьированием pH раствора, концентрации ПАВ, числа метиленовых групп в алкильном фрагменте, а также природы аминогруппы можно эффективно воздействовать на связывание ПАВ молекулой полианиона. Обнаруженное последовательное и существенное упрочнение комплексов при замене четвертичной аминогруппы ПАВ на третичную, вторичную и первичную аминогруппы свидетельствует о важности стерического соответствия зарядов в ионных парах, что может быть особенно полезным для создания полимер-коллоидных систем с контролируемой стабильностью в водно-солевых средах.

ВВЕДЕНИЕ

Комплексообразование в смесях растворов ионных ПАВ и противоположно заряженных синтетических полиэлектролитов уже давно привлекает внимание специалистов, занимающихся фундаментальными и прикладными исследованиями в различных областях коллоидной химии, физической химии полимеров, молекулярной биологии и биотехнологии. Неослабевающий интерес к продуктам такого взаимодействия – полимер-коллоидным комплексам (ПКК) – во многом обусловлен удобством использования ПКК для моделирования процессов самосборки и самонастройки сложных полимер-коллоидных систем. Выявление факторов, контролирующих образование ПКК, а также их перестройку и диссоциацию под действием внешних условий, может иметь большое практическое значение, например для повышения эффективности очистки сточных вод, разработки новых экологически важных систем и процессов, усовершенствования мицеллярного катализа, создания средств доставки лекарств и генетического материала в клетки.

E-mail: izumrud@genebee.msu.su (Изумрудов Владимир Алексеевич).

Несмотря на успешное развитие этого направления в целом, еще остается много проблем, требующих своего разрешения. Так, фундаментальный вопрос об устойчивости ПКК в водно-солевых средах, который тесно связан с поиском оптимальных условий практического использования полимер-коллоидных систем, изучен явно недостаточно. Выяснение роли малых ионов приобретает особую значимость, если рассматривать реакции комплексообразования как модели процессов, происходящих в живых организмах с участием клеточных мембран, где всегда присутствуют низкомолекулярные электролиты. Данным обстоятельством объясняется большое количество работ, посвященных этой проблеме [1–12]. В подавляющем большинстве случаев результаты исследований приводятся в виде изотерм сорбции ПАВ цепью полииона в растворах с различной ионной силой, создаваемой введением того или иного низкомолекулярного электролита. Только в одной из известных нам публикаций [12] приведен полный профиль разрушения ПКК под действием вводимой соли, который получили на основании данных по подвижности спинового зонда в смесях растворов полиметакрилатного аниона (ПМА) и додецилtrimетиламмоний бромида. К сожалению, аналогичных профилей для других

пар полимер-ПАВ в работе не представлено, что не позволяет делать заключения о влиянии природы и структуры компонентов на диссоциацию комплекса. Кроме того, концентрацию ПАВ в смесях с полианионом сохраняли неизменной и заведомо более высокой по сравнению с критической концентрацией мицеллообразования, что оставляет открытый важный вопрос о роли концентрации ПАВ в поведении водно-солевых растворов ПКК. Наконец, использование в работе слабокислого водного раствора в качестве реакционной среды тоже не представляется удачным. Хорошо известно, что при значении pH 6.0, выбранном для опытов, конформация цепи ПМА далека от развернутого клубка. Значительная часть карбоксильных групп остается незаряженной и участвует в образовании внутрицепных водородных связей, которые наряду с гидрофобными взаимодействиями α -метильных групп вызывают существенную компактизацию полимера.

В данной работе мы попытались восполнить указанные пробелы. Использовали широкий набор катионных ПАВ, что позволило изучить влияние длины гидрофобного "хвоста" и природы гидрофильной "головки" ПАВ на его взаимодействие с полианионом и на устойчивость ПКК. Как и в упомянутом исследовании, высокомолекулярным компонентом комплекса служил полианион ПМА. Однако эксперименты осуществляли не в слабокислых, а в слабощелочных средах, когда поликислота ионизована практически нацело, что сводит к минимуму образование водородных связей. За состоянием ПКК следили флуоресцентными методами, высокая чувствительность которых позволила надежно установить концентрационные режимы комплексообразования в водных и водно-солевых средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали препараты NaCl, HCl и NaOH квалификации х.ч. 0.02 М буферные растворы готовили из биологических буферов HEPES (N-2-гидроксиэтил-пиперазин-N'-2-этаносульфокислота) (pH 7) и CHES (2-N-циклогексиламиноэтансульфокислота) (pH 9) фирмы "Sigma" (США) с использованием бидистиллированной воды, которую дополнительно очищали на системе Milli-Q ("Millipore", США).

Полиметакриловую кислоту (ПМАК) синтезировали радикальной полимеризацией и фракционировали дробным осаждением в смеси метanol-этилацетат [13]. Использовали фракцию ПМАК со среднемассовой степенью полимеризации $P_w = 3500$, определенной методом светорассеяния. Синтез меченной флуоресцирующими пиренильными группами полиметакриловой кислоты (ПМАК*) осуществляли взаимодействием фракции поликислоты с пиренилдизометаном по методике [13]. Концентрацию пиренильных меток определяли из УФ-спектров раствора ПМАК* по характеристической полосе поглощения пиреновых групп при $\lambda = 342$ нм, принимая коэффициент мольной экстинкции $\epsilon_{342} = 5 \times 10^4$ моль⁻¹ л см⁻¹ [13]. Образец ПМАК* содержал в среднем одну метку на 1250 звеньев.

Растворы флуоресцентно меченного полиметакрилатного аниона (ПМА*) готовили, растворяя навеску ПМАК* в бидистиллированной воде и добавляя эквивалентное (по отношению к карбоксильным группам полианиона) количество 0.1 М NaOH.

В качестве катионных ПАВ использовали N-додецилпиридиний хлорид ($C_{12}Py^+Cl^-$), N-цетилпиридиний хлорид ($C_{16}Py^+Cl^-$), N,N,N- trimetilдодециламмоний бромид ($C_{12}N^+Me_3Br^-$), N,N,N-trimetiltetradециламмоний бромид ($C_{14}N^+Me_3Br^-$) и N,N,N-trimetilцетиламмоний бромид ($C_{16}N^+Me_3Br^-$) фирмы "Tokio Casei Inc." (Япония). Кроме того, изучали гидрохлорид додециламина ($C_{12}NH_2$), N-метилдодециламин ($C_{12}NHMe$) и N,N-диметилдодециламин ($C_{12}NMe_2$) фирмы "Sigma" (США). Характеристики ПАВ, которые использовали без дополнительной очистки, приведены в таблице.

Методы исследования

Спектрофотометрические измерения проводили на УФ-спектрофотометре "Hitachi 150-20" (Япония) в терmostатированной ячейке при температуре 25°C.

За изменением интенсивности флуоресценции I пиреновой метки ПМА* следили с помощью спектрофлуориметра "Jobin Yvon-3CS" (Франция). Флуориметрическое титрование проводили непосредственно в кварцевой кювете при непрерывном перемешивании раствора и температуре

25°C. В экспериментах по тушению флуоресценции длины волн возбуждения и эмиссии составляли соответственно 342 и 395 нм. В опытах с использованием катионных ПАВ, не обладающих способностью тушить флуоресценцию, образование и разрушение ПКК фиксировали по отношению пиков 1 и 3 в спектре флуоресценции пиреновой метки ПМА* (длина волны возбуждения 374 нм). Временной интервал между введениями порций титранта в ходе титрования составлял 3 мин, что заведомо превышало время установления равновесного состояния в системе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод тушения флуоресценции [15, 16] широко применяется для изучения комплексообразования в растворах разноименно заряженных полиэлектролитов. Он основан на использовании меченого полимера, чаще всего полиамиона, контакт которого с противоположно заряженным полимером-тушителем в комплексе приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции раствора. Разрушение такого полиэлектролитного комплекса под действием внешних факторов, например, при добавлении низкомолекулярного электролита или за счет конкурентного вытеснения поликатиона-тушителя вводимым анионным ПАВ [17, 18], уменьшает число контактов метка-тушитель, что позволяет следить за полнотой диссоциации ПЭК по возгоранию флуоресценции. Аналогичный подход пригоден для изучения ПКК, в которых в качестве партнеров меченому полиамиону подбирают катионные ПАВ с аминогруппами, способными тушить флуоресценцию метки. К числу тушителей относятся ПАВ с первичной, вторичной или третичной алифатической аминогруппой, а также с кватернизованной ароматической пиридиниевой группой. Так, образование ПКК в смесях растворов меченого ПМА* и додецилпиридиниевых катионов сопровождалось тушением флуоресценции, а последующее добавление анионного ПАВ приводило к ее возгоранию из-за образования смешанной мицеллы и высвобождения меченого полиамиона [19]. ПАВ с четвертичными алифатическими аминогруппами не являются тушителями флуоресценции. Их взаимодействие с меченым полиамионом можно регистрировать по изменению спектра флуоресценции пиреновой метки, реагирующей на смену полярности окружения.

Катионные поверхностно-активные вещества

Вещество	Брутто-формула	ККМ, моль/л [14]
$C_{12}Py^+Cl^-$	$C_{12}H_{25}N^+(C_5H_5)Cl^-$	1.43×10^{-2} (25°C) 1.47×10^{-2} (30°C)
$C_{16}Py^+Cl^-$	$C_{16}H_{33}N^+(C_5H_5)Cl^-$	9.0×10^{-4} (25°C)
$C_{12}N^+Me_3Br^-$	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3Br^-$	1.4×10^{-2} (25°C) 1.42×10^{-2} (30°C)
$C_{14}N^+Me_3Br^-$	$C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_3Br^-$	3.6×10^{-3} (30°C)
$C_{16}N^+Me_3Br^-$	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$	9.0×10^{-4} (25°C) 9.2×10^{-4} (30°C)
$C_{12}NH_2$	$C_{12}H_{25}NH_2HCl$	1.47×10^{-2} (25°C) 1.48×10^{-2} (30°C)
$C_{12}NHMe$	$C_{12}H_{25}NH(CH_3)$	1.46×10^{-2} (30°C)
$C_{12}NMe_2$	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2$	1.61×10^{-2} (30°C)

Мы воспользовались обоими вариантами флуоресцентного анализа для изучения взаимодействия ПМА* с катионными ПАВ.

Взаимодействие ПМА* с пиридиниевыми ПАВ

В качестве пиридиниевых ПАВ использовали додецилпиридиний хлорид ($C_{12}Py^+Cl^-$) и цетилпи-

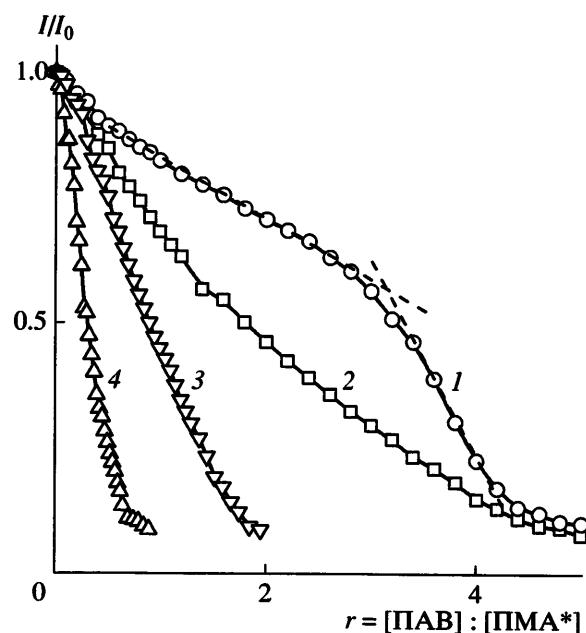


Рис. 1. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции I/I_0 от соотношения мольных концентраций ПАВ и мономерных звеньев полиамиона $r = [\text{ПАВ}] : [\text{ПМА*}]$ в смесях раствора ПМА* с растворами $C_{12}Py^+Cl^-$ (1, 2) и $C_{16}Py^+Cl^-$ (3, 4), полученные при $\text{pH } 7.0$ (2, 4) и 9.0 (1, 3). $[\text{ПМА*}] = 4 \times 10^{-5}$ моль/л.

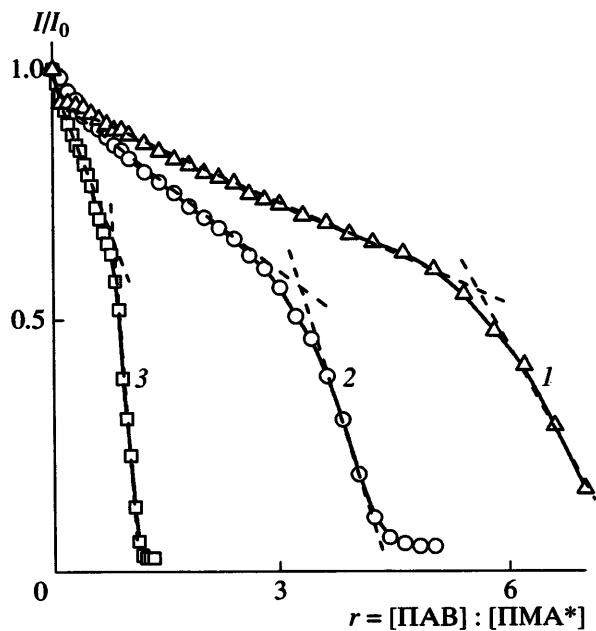


Рис. 2. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции I/I_0 от соотношения $r = [C_{12}Py^+Cl^-] : [PMA^*]$, полученные в смесях растворов компонентов с концентрацией $PMA^* = 2 \times 10^{-5}$ (1), 4×10^{-5} (2), 1×10^{-4} моль/л (3). pH 9.0.

ридиний хлорид ($C_{16}Py^+Cl^-$). На рис. 1 приведены кривые флуориметрического титрования растворов PMA^* различной концентрации растворами ПАВ, которое проводили, как это описано в экспериментальной части. По оси абсцисс отложено отношение мольных концентраций ПАВ и мономерных звеньев полианиона $r = [PAB] : [PMA^*]$, а по оси ординат – относительная интенсивность флуоресценции I/I_0 , полученная нормированием значений I на интенсивность флуоресценции I_0 раствора PMA^* той же концентрации.

Добавление обоих ПАВ приводит к существенному уменьшению интенсивности флуоресценции пиренильной метки. Как и следовало ожидать, эффективность тушения гораздо выше при титровании раствора PMA^* раствором $C_{16}Py^+Cl^-$ (рис. 1, кривые 3, 4). Хорошо известно, что электростатическое взаимодействие катионов ПАВ с полианионом, нейтрализующее взаимное отталкивание амфи菲尔ных молекул, способствует их сближению и агрегации. Самосборка мицелл ПАВ на цепи начинается при достижении так называемой критической концентрации агрегации (ККА), которая много меньше ККМ свободного ПАВ. Ясно, что величина ККА цетилпиридиний

хлорида, обладающего более длинным “хвостом” и относительно низкой ККМ (9.0×10^{-4}) моль/л, должна быть ниже ККА додецилпиридиний хлорида, имеющего ККМ 1.43×10^{-2} моль/л. Поэтому и тушение флуоресценции меток вводимым $C_{16}Py^+Cl^-$ гораздо эффективнее, кривые 3 и 4 на рис. 1 расположены левее кривых 1 и 2, соответствующих титрованию раствором $C_{12}Py^+Cl^-$.

Значительное и монотонное уменьшение интенсивности флуоресценции при титровании раствором $C_{16}Py^+Cl^-$ (рис. 1, кривые 3, 4) указывает на то, что добавление уже первых порций катионного ПАВ оказывается достаточным для создания концентрации, соответствующей или превышающей ККА. По-другому выглядит кривая титрования додецилпиридиний хлоридом при pH 9.0 (кривая 1), которая состоит из двух участков. Переход ко второму участку, где тушение осуществляется более эффективно, наблюдается при соотношении компонентов $r = 3$. Этот переход разумно связать с началом агрегации катионов $C_{12}Py^+$ на цепи PMA^* . В пользу такого предположения свидетельствует вид флуориметрических кривых, полученных титрованием раствором того же ПАВ растворов PMA^* различной концентрации при pH 9.0 (рис. 2, кривые 1–3). На них тоже присутствуют два участка, причем уменьшение концентрации PMA^* приводит к снижению эффективности тушения и смещению области перехода вправо по оси абсцисс. Значения составов смесей r , при которых осуществляется переход, определяли по пересечению касательных к обоим участкам кривых, а из них находили концентрации $C_{12}Py^+Cl^-$, соответствующие началу второго участка. Эти величины составили 1.1×10^{-4} (кривая 1), 1.2×10^{-4} (кривая 2) и 1.0×10^{-4} моль/л (кривая 3), т.е. совпали между собой в пределах ошибки измерения. Из этого следует, что концентрацию 1.1×10^{-4} моль/л можно принять за ККА додецилпиридиний хлорида в присутствии практически полностью заряженной цепи PMA^* .

Аналогичный немонотонный ход концентрационных зависимостей мы наблюдали при титровании растворов PMA^* растворами других катионных ПАВ, имеющих относительно высокие ККМ, в частности додецилтриметиламмоний бромидом (поведение этой системы рассмотрено ниже). Во всех случаях область перехода определялась не соотношением компонентов r , а кон-

центрацией ПАВ в растворе, что служит весомым аргументом в пользу оценки ККА из кривых флуориметрического титрования. Однако следует иметь в виду, что найденные таким образом значения ККА могут быть заниженными из-за предпочтительного связывания образующихся агрегатов ПАВ пиреновой меткой. Известно [20], что гидрофобная пиренильная группа полианиона склонна формировать вокруг себя гидрофобное окружение и быть в контакте с пиридиниевыми звенями-тушителями, образуя с ними комплекс с переносом заряда (КПЗ). Оба эти фактора могут способствовать агрегации ПАВ вокруг метки.

Кривые 2 и 4 расположены на рис. 1 левее кривых 1 и 3, т.е. изменение pH от 9.0 до 7.0 приводит к увеличению эффективности тушения метки вводимыми катионами ПАВ. Это неудивительно, поскольку уменьшение pH вызывает значительное снижение заряда ПМА* из-за протонирования карбоксилатных групп, и при фиксированном составе смеси $r = [\text{ПАВ}] : [\text{ПМА}^*]$ на одно место электростатического связывания цепи приходится большее число молекул вводимого ПАВ. Кроме того, компактизация клубка ПМА*, вызываемая частичной потерей заряда, образованием внутрицепных водородных связей с участием протонированных карбоксильных групп, а также гидрофобным взаимодействием α -метильных групп, может способствовать взаимодействию молекул ПАВ с полианионом и их агрегации, приводящей к тушению метки. В этом случае начальный участок, присутствующий на кривой титрования при pH 9.0 (кривая 1), вырождается, и излома не наблюдается (кривая 2).

Введение раствора хлористого натрия в растворы комплексов ($\text{ПМА}^*-\text{C}_{12}\text{Py}^+\text{Cl}^-$), приготовленных при pH 9.0, сопровождается возгоранием флуоресценции, указывающим на разрушение ПКК (рис. 3). В смеси состава $r = 5$ диссоциация начинается сразу же и быстро прогрессирует по мере титрования (кривая 1), тогда как при двухкратном увеличении содержания ПАВ в исходной смеси ($r = 10$) стабильность комплекса заметно возрастает (кривая 2). В последнем случае на кривой титрования появляется начальный участок, свидетельствующий об отсутствии диссоциации комплекса вплоть до 0.015 M NaCl. Очевидно, что стабилизация вызвана увеличением содержания

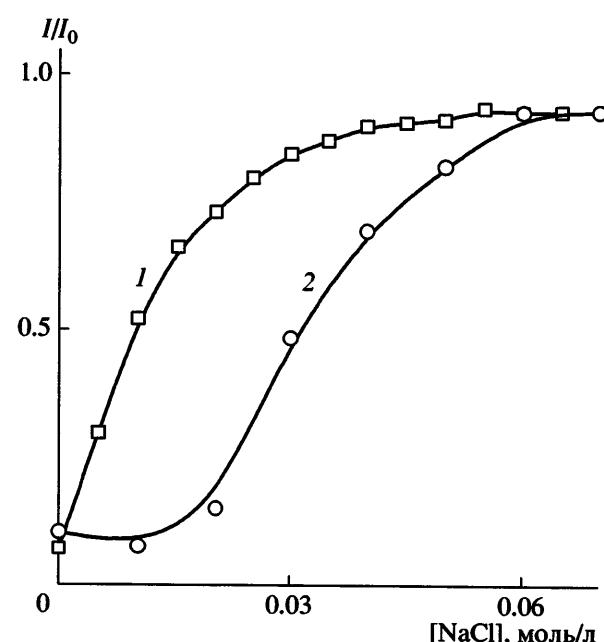


Рис. 3. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции I/I_0 растворов смесей ПМА* и $\text{C}_{12}\text{Py}^+\text{Cl}^-$ различного состава $r = [\text{C}_{12}\text{Py}^+\text{Cl}^-] : [\text{ПМА}^*]$ от концентрации NaCl. $r = 5$ (1), 10 (2). pH 9.0, $[\text{ПМА}^*] = 4 \times 10^{-5}$ моль/л.

связанного ПАВ в системе из-за смещения равновесия реакции в сторону образования ПКК. Доля молекул ПАВ, иммобилизованных на цепи, возрастает, обеспечивая достижение достаточно высоких чисел агрегации в ассоциатах, стабилизирующих комплекс.

Аналогичный концентрационный эффект наблюдается и для других пар полианион-ПАВ. Так, в смесях цетилпиридиний хлорид и ПМА* (рис. 4) изменение состава $r = [\text{C}_{16}\text{Py}^+\text{Cl}^-] : [\text{ПМА}^*]$ от 0.7 (кривая 1) до 5.0 (кривая 2) при pH 7.0 вызывает пятикратное увеличение устойчивости комплекса по отношению к действию хлористого натрия.

Кривая диссоциации ПКК, образованного сильно связывающимся цетилпиридиний хлоридом (рис. 4, кривая 2), очень напоминает профили разрушения ПЭК, построенных из ПМА* и поликатионов с пиридиниевыми группами в мономерных звеньях [21], которое протекает кооперативно и практически при той же ионной силе растворов. Не исключено, что это совпадение не случайно. Ионные пары в комплексах обоих семейств состоят из заряженных карбоксилатных

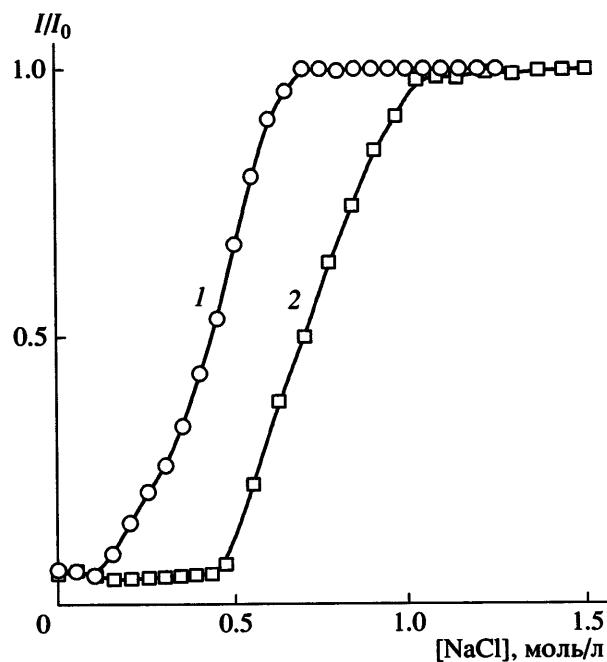


Рис. 4. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции I/I_0 растворов смесей ПМА* и $C_{16}Py^+Cl^-$ различного состава $r = [C_{16}Py^+Cl^-] : [ПМА^*]$ от концентрации NaCl. $r = 0.7$ (1), 5 (2). pH 7.0, $[ПМА^*] = 4 \times 10^{-5}$ моль/л.

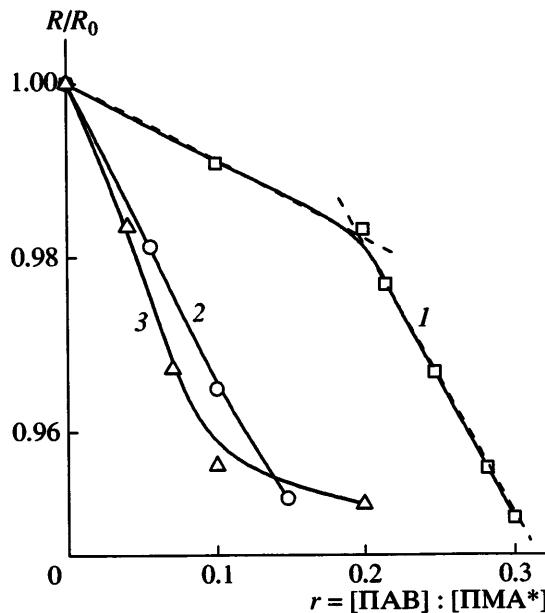


Рис. 5. Зависимости параметра R/R_0 от соотношения $r = [ПАВ] : [ПМА^*]$ в смесях раствора ПМА* с растворами $C_{12}N^+Me_3Br^-$ (1), $C_{14}N^+Me_3Br^-$ (2) и $C_{16}N^+Me_3Br^-$ (3). pH 9.0, $[ПМА^*] = 4.8 \times 10^{-4}$ моль/л.

групп ПМА* и пиридиниевых групп партнера. Поскольку значительное гидрофобное взаимодействие молекул $C_{16}Py^+Cl^-$, иммобилизованных на полианионе, способствует их объединению в агрегаты, возникает последовательность ионных пар, необходимая для кооперативного связывания. Как известно [22], в растворах разноименно заряженных полизелектролитов для этого достаточно четырех–шести заряженных звеньев, следующих друг за другом по цепи. Добавление соли приводит к экранированию зарядов и к возрастанию числа заряженных групп, обеспечивающих кооперативное взаимодействие. При концентрациях ПАВ, близких к ККМ, диссоциация ПКК может осуществляться кооперативно путем перехода мицелл ПАВ в раствор. По всей вероятности, эта ситуация реализуется в рассматриваемой системе. Значение ККМ цетилпиридиний хлорида составляет 9×10^{-4} моль/л, что вдвое выше концентрации $C_{16}Py^+Cl^-$, использованной для приготовления комплекса. Но если учесть, что диссоциация ПКК протекает при достаточно высокой концентрации соли, которая, как правило, существенно понижает величину ККМ, то это допущение становится вполне вероятным.

Взаимодействие ПМА* с триметиламмониевыми ПАВ

Использовали триметиламмониевые ПАВ с “хвостами”, состоящими из 12, 14 и 16 метиленовых групп. За взаимодействием ПАВ с ПМА* следили по изменению отношения R/R_0 , где $R = I_1/I_3$ и $R_0 = [I_1/I_3]_0$ – отношение интенсивностей флуоресценции первого и третьего пиков в спектре пиреновой метки полианиона ПМА*, находящегося соответственно в смеси с ПАВ и в свободном виде. Обоснование подхода изложено в работе [23], а процедура флуориметрического титрования описана в экспериментальной части.

Кривые титрования ПМА* растворами $C_{12}N^+Me_3Br^-$ (рис. 5, кривая 1) и $C_{16}N^+Me_3Br^-$ (кривая 3) очень напоминают кривые флуориметрического титрования ПМА* растворами пиридиниевых ПАВ с тем же количеством метиленовых групп в “хвостах” (рис. 1, кривые 1, 3). И в этом случае связывание ПАВ с 12 метиленовыми группами в алкильном фрагменте осуществляется немонотонно. Концентрация $C_{12}N^+Me_3Br^-$, рассчитанная для области перехода (рис. 5, кривая 1), составила 1×10^{-4} моль/л, что практически совпадает

с величиной ККА, равной 1.1×10^{-4} моль/л, определенной из кривых тушения флуоресценции ПМА* раствором $C_{12}Py^+Cl^-$ (рис. 2). Таким образом, оба метода дают близкие результаты, что позволяет с уверенностью оценивать величину ККА. Совпадение значений ККА для пиридиниевого и триметиламмониевого ПАВ с одинаковым числом метиленовых групп в "хвостах" и обладающих одинаковыми ККМ (1.4×10^{-2} моль/л), указывает на то, что влиянием образования КПЗ на величину ККА можно пренебречь. В противном случае следовало ожидать расхождения в оценках ККА, так как КПЗ образуется только при взаимодействии метки ПМА* с пиридиниевым ПАВ.

Близкое расположение кривых 2 и 3 на рис. 5 и отсутствие на них двух участков свидетельствуют о том, что $C_{14}N^+Me_3Br^-$ с 14 метиленовыми группами взаимодействует с ПМА* намного эффективнее, чем $C_{12}N^+Me_3Br^-$ с 12 метиленовыми группами. Это вполне согласуется со значением его ККМ, равным 3.6×10^{-3} моль/л, которое значительно ниже ККМ додецилтриметиламмоний бромида (1.4×10^{-2} моль/л).

На рис. 6 приведены кривые флуориметрического титрования смесей ПМА* с триметиламмониевыми ПАВ одинакового состава $r = 0.6$ раствором хлористого натрия. Как и следовало ожидать, наиболее стабильным оказался комплекс с $C_{16}N^+Me_3Br^-$, имеющим в "хвосте" наибольшее количество метиленовых групп (кривая 3). Заметная диссоциация ПКК начинается при $[NaCl] > 0.15$ моль/л, т.е. гораздо раньше, чем при титровании комплекса ПМА*- $C_{16}Py^+Cl^-$ раствором хлористого натрия (рис. 4, кривая 2). Эти опыты проводили при практически одинаковых концентрациях $C_{16}N^+Me_3Br^-$ (2×10^{-4} моль/л) и $C_{16}Py^+Cl^-$ (3×10^{-4} моль/л). Величины ККМ обоих ПАВ совпадают и составляют 9×10^{-4} моль/л. Поэтому причину значительного снижения устойчивости комплекса к действию соли следует искать в различии влияния пиридиниевой и триметиламмониевой "головок" ПАВ на комплексообразование.

Флуоресцентная метка ПМА* не образует КПЗ с молекулой $C_{16}N^+Me_3Br^-$, однако трудно представить, что отсутствие этого точечного взаимодействия может оказывать столь существенное дестабилизирующее влияние на весь ПКК. По крайней мере, оно практически не оказывает на ККА. Остается предположить, что дестаби-

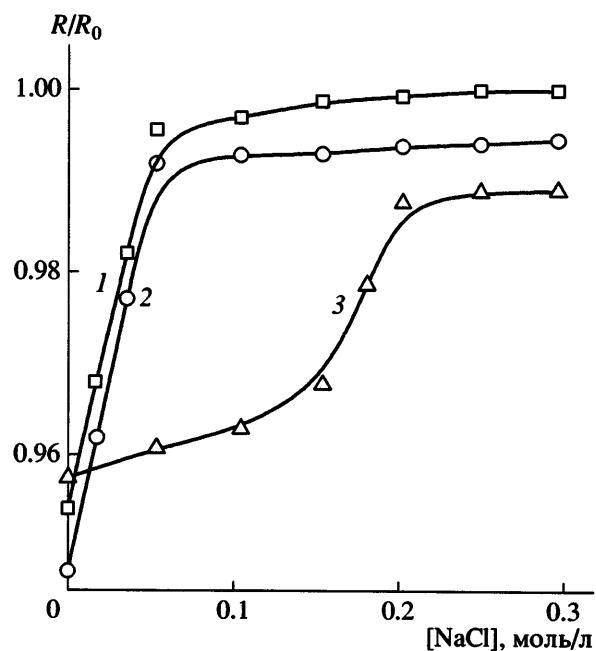


Рис. 6. Зависимости параметра R/R_0 от концентрации $NaCl$ в смесях раствора ПМА* с растворами $C_{12}N^+Me_3$ (1), $C_{14}N^+Me_3$ (2) и $C_{16}N^+Me_3$ (3) состава $r = [\text{ПАВ}] : [\text{ПМА*}] = 0.6$. $pH = 9.0$, $[\text{ПМА*}] = 4.8 \times 10^{-4}$ моль/л.

лизация комплекса вызвана ослаблением электростатических взаимодействий из-за стерических затруднений. В пиридиниевой группе положительный заряд делокализован по ароматическому пиридиниевому кольцу, что способствует образованию более прочных ионных пар. При замене пиридиниевой "головки" ПАВ на триметиламмониевую расстояние между зарядами в ионной паре может возрасти, так как положительный заряд жестко фиксирован на четвертичном атоме азота и экранирован тремя метильными группами. По-видимому, по той же причине стабильность комплекса, образованного молекулами $C_{14}N^+Me_3Br^-$, оказывается относительно низкой (рис. 6, кривая 2). В условиях опытов он не выдерживает присутствия соли и диссоциирует после введения первых порций хлористого натрия, будучи ненамного стабильнее ПКК на основе $C_{12}N^+Me_3Br^-$ (кривая 1).

Влияние структуры аминогруппы ПАВ на стабильность ПКК

Для этих экспериментов использовали ПАВ с одинаковыми "хвостами", состоящими из 12 метиленовых групп, и разными гидрофильными

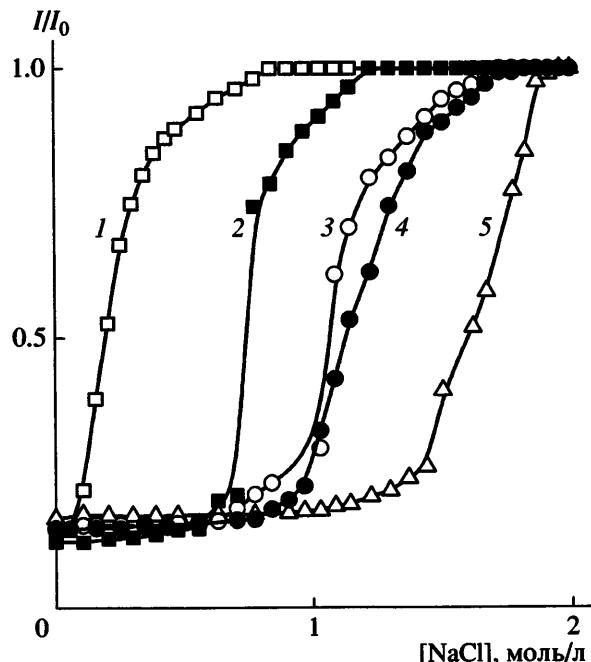


Рис. 7. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции I/I_0 от концентрации NaCl в смесях раствора ПМА* с растворами $\text{C}_{12}\text{NMe}_2$ (1, 2), $\text{C}_{12}\text{NHMe}_2$ (3, 4) и C_{12}NH_2 (5) состава $r = [\text{ПАВ}]:[\text{ПМА}^*] = 3$ при $\text{pH} 9.0$ (1, 3, 5) и 7.0 (2, 4). $[\text{ПМА}^*] = 4.8 \times 10^{-4}$ моль/л.

“головками”, представляющими собой первичную (C_{12}NH_2), вторичную (C_{12}NHMe) и третичную ($\text{C}_{12}\text{NMe}_2$) аминогруппы. На рис. 7 приведены кривые флуориметрического титрования растворов смесей ПМА* и различных ПАВ состава $r = 3.0$ раствором хлористого натрия. Расположение кривых, полученных при $\text{pH} 9.0$ (кривые 1, 3, 5), показывает, что устойчивость комплексов к разрушающему действию низкомолекулярного электролита определяется структурой аминогруппы ПАВ и уменьшается в ряду $\text{C}_{12}\text{NH}_2 - \text{C}_{12}\text{NHMe} - \text{C}_{12}\text{NMe}_2$. По всей вероятности, экранирование положительного заряда ПАВ метильными группами, находящимися в “головке”, увеличивает расстояние между зарядами в ионной паре, ослабляя их взаимодействие и способствуя разрушению комплекса в солевых средах.

Снижение pH от 9.0 до 7.0 (рис. 7, кривые 2, 4) не оказывает никакого влияния на профиль разрушения самого устойчивого ПКК, образованного ПАВ с первичными аминогруппами (кривая 5). При этом комплекс с C_{12}NHMe незначительно упрочняется (кривые 3 и 4), а стабильность комплекса с $\text{C}_{12}\text{NMe}_2$ резко возрастает (кривые 1 и 2).

Эти данные согласуются со значениями pK_a аминогрупп различной структуры. Известно, что pK_a первичной и вторичной аминогрупп достаточно высоки и близки, тогда как третичная аминогруппа обладает заметно более низким pK_a . Объединение ПАВ в агрегаты на цепи полианиона должно приводить к еще более заметному различию в значениях pK_a , как это наблюдается, например, для всех трех типов аминогрупп разветвленного полиэтиленимина при его комплексообразовании с полианионами [24]. По-видимому, подавляющее большинство первичных и вторичных аминогрупп ПАВ в ПКК протонировано уже при $\text{pH} 9.0$, тогда как доля протонированных третичных аминогрупп ПАВ остается сравнительно небольшой. Изменение pH от 9.0 до 7.0 приводит к их заряжению и росту числа ионных пар, стабилизирующих ПКК по отношению к разрушающему действию соли.

Важно, что даже при $\text{pH} 7.0$, когда количество ионных пар во всех ПКК близко к максимально возможному, последовательность $\text{C}_{12}\text{NH}_2 > > \text{C}_{12}\text{NHMe} > \text{C}_{12}\text{NMe}_2$ остается неизменной. Более того, $\text{C}_{12}\text{N}^+\text{Me}_3\text{Br}^-$ с четвертичными аминогруппами занимает в этом ряду свое место, соответствующее крайнему правому положению. К такому выводу пришли, анализируя кривую флуориметрического титрования, аналогичную кривой 1 на рис. 6, но полученную нами для состава смеси $r = 3.0$. Как и в случае пиридиниевых ПАВ (рис. 4), диссоциация ПКК (рис. 7) происходит при тех же концентрациях низкомолекулярного электролита, что и разрушение соответствующих ПЭК. Устойчивость ПЭК, образованных полиаминами с первичными, вторичными, третичными и четвертичными аминогруппами, уменьшается в той же последовательности [24], что свидетельствует об определяющем влиянии стерического соответствия зарядов в ионных парах на стабильность ПКК и ПЭК в водно-солевых средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, варьированием pH раствора, концентрации ПАВ, числа метиленовых групп в алкильном фрагменте, а также природы аминогруппы можно эффективно воздействовать на связывание катионного ПАВ молекулой полианиона. Перечисленные факторы могут быть использованы для направленного изменения состояния полимер-коллоидных систем, что является

важным этапом на пути создания ПКК с контролируемой стабильностью в водно-солевых средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayakawa K., Kwak J.C.T. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 19. P. 3866.
2. Maltesh C., Somasundaran P. // *Langmuir*. 1992. V. 8. № 8. P. 1926.
3. Kawamoto T., Morishima Y. // *Langmuir*. 1998. V. 14. № 23. P. 6669.
4. Schillen K., Anghel D.F., Miguel M.G., Lindman B. // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 26. P. 10528.
5. Hansson P. // *Langmuir*. 2001. V. 17. № 14. P. 4167.
6. Wang C., Sun Q., Tong Z., Liu X., Zeng F., Wu S. // *Colloid Polym. Sci.* 2001. V. 279. № 7. P. 664.
7. Wang C., Tam K.C. // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 17. P. 6484.
8. Wang X., Wang J., Wang Y., Yan H. // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 21. P. 9014.
9. Wang X., Li Y., Li J., Wang J., Wang Y., Guo Z., Yan H. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. № 21. P. 10807.
10. Treeby M., Chitanu G.C., Kogej K. // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 288. № 1. P. 280.
11. Zhao X., Shang Y., Liu H., Hu Y. // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 314. № 2. P. 478.
12. Kasaikin V.A., Wasserman A.M., Zakharova J.A., Motyakin M.V., Kolbanovskly A.D. // *Colloids Surf. A*. 1999. V. 147. № 1–2. P. 169.
13. Izumrudov V.A., Bronich T.K., Saburova O.S., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1988. V. 9. № 1. P. 7.
14. Поверхностно-активные вещества. Справочник под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979.
15. Бакеев К.Н., Изумрудов В.А., Садовский Н.А., Зезин А.Б., Кузьмин М.Г., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 1. С. 107.
16. Izumrudov V.A., Savitsky A.P., Bakeev K.N., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1984. V. 5. № 11. P. 709.
17. Коробко Т.А., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1994. Т. 338. № 1. С. 57.
18. Коробко Т.А., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 223.
19. Лысенко Е.А., Бронич Т.К., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 218.
20. Бакеев К.Н., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 483.
21. Пергушов Д.В., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1739.
22. Tsuchida E., Abe K. // *Adv. Polym. Sci.* 1982. V. 45. P. 1.
23. Dong D.C., Winnik M.A. // *Photochem. Photobiol.* 1982. V. 35. № 1. P. 17.
24. Izumrudov V.A., Zhiryakova M.V., Kudaibergenov S.E. // *Biopolymers*. 1999. V. 52. № 2. P. 94.

Controlled Stability of a Polymer–Colloid Complex in Aqueous–Saline Solutions

M. V. Zhiryakova and V. A. Izumrudov

Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia
e-mail: izumrud@genebee.msu.su

Abstract—The interaction of a labeled polymethacrylate anion with aliphatic and aromatic cationic surfactants of various structures in aqueous and aqueous–saline solutions has been studied by fluorescent methods. It has been shown that variations in the pH of solution, the concentration of surfactants, the number of methylene groups in an alkyl fragment, and the nature of an amino group may efficiently affect the binding of surfactants by polyanion molecules. A successive and noticeable increase in the stability of complexes after replacement of the tertiary groups of a surfactant with tertiary, secondary, or primary amino groups indicates the significance of the steric fit of charges in ion pairs. This effect may be especially important for designing polymer–colloid systems with controlled stability in aqueous–saline solutions.