

О. А. Зинурова, С. В. Шилова, А. Я. Третьякова,
С. Н. Куликов, В. П. Барабанов

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ХИТОЗАНА НА САМООРГАНИЗАЦИЮ С АНИОННЫМ ПАВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Ключевые слова: хитозан, додецилсульфат натрия, полиэлектролит, ПАВ, полимер-коллоидный комплекс, молекулярная масса.

Изучено влияние молекулярной массы хитозана на формирование ПКК с анионным ПАВ – додецилсульфатом натрия в водных средах. Показано, что с увеличением молекулярной массы хитозана критическая концентрация ассоциации додецилсульфата натрия уменьшается, а насыщение микрообъема макромолекул хитозана достигается при больших значениях степени связывания. Устойчивость комплексов и параметр кооперативности с ростом молекулярной массы полимерных образцов возрастают.

Keywords: chitosan, sodium dodecylsulphate, polyelectrolyte, surfactant, polymer-colloid complex, molecular weight.

The influence of the molecular weight of chitosan on the formation of the PAC with an anionic surfactant - sodium dodecyl sulfate in aqueous media. It is shown that with increasing molecular weight of chitosan critical concentration of sodium dodecyl sulfate association decreases, and the saturation of chitosan macromolecules microvolume achieved for large degree of binding. Stability of the complexes and cooperativity parameter with increasing molecular weight of the polymer samples increases.

Введение

Ассоциативные взаимодействия в растворах полимеров и ПАВ являются классическим примером самоорганизации, приводящей к формированию высокоорганизованных надмолекулярных структур – полимер-коллоидных комплексов (ПКК).

Особый интерес представляют комплексы на основе полиэлектролитов природного происхождения, в частности производного хитина – хитозана. Это обусловлено комплексом уникальных свойств, присущих данному полисахариду – способности к биодеструкции, гипоаллергенности, совместимости с тканями живых организмов, высокой хелато- и комплексообразующей способности [1, 2]. В связи с перспективой практического применения хитозана и ПКК на его основе в косметической, медицинской, пищевой и агробиологической отраслях постоянно расширяются исследования, направленные на установление взаимосвязи физико-химических параметров полимера (молекулярной массы, молекулярно-массового распределения) и его свойств.

В ранее проведенных исследованиях [3 – 5] была показана возможность существенного улучшения коллоидно-химических свойств данного полисахарида за счет образования в водных растворах ассоциатов с мицеллообразующим ПАВ. Настоящая работа посвящена изучению влияния молекулярной массы хитозана на формирование ПКК с анионным ПАВ – додецилсульфатом натрия (ДСН) в водных средах.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали три образца хитозана (ИНЭОС РАН, г. Москва) различной молекулярной массы ($M_w = 9,7 \cdot 10^3$, $15,0 \cdot 10^3$ и $20,0 \cdot 10^3$) и степенью деацетилирования 97, 94 и 98 мол. %, соответственно. Чистоту ДСН (НПАО «Синтез

ПАВ» г. Шебекино) контролировали по величине ККМ в воде, которая по данным кондуктометрии и тензиометрии соответствовала литературным значениям ($8,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) [6]. В качестве растворителя использовали очищенную воду. Очистку воды проводили по методике [7].

Для приготовления ПКК раствор ПАВ заданной концентрации приливали по каплям к раствору хитозана при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Относительное содержание ПАВ и полиэлектролита в растворе (Z) выражали в виде отношения молярной концентрации ионов ПАВ к концентрации ионогенных звеньев полиэлектролита: $Z = c_{\text{ПАВ}}/c_x$.

Равновесную концентрацию ПАВ определяли потенциометрическим методом с использованием мембранного твердоконтактного электрода ЭМТ-ДДС-01, селективного к алкилсульфат-ионам [8]. В качестве электрода сравнения применяли каломельный электрод фирмы «Срут» (тип 102). Измерения проводили на комбинированном иономере-кондуктометре «АНИОН-410А» с точностью ± 2 мВ в термостатируемой ячейке.

Связывание ПАВ макроионом характеризовали величиной степени связывания θ – долей катионов хитозана, заполненных анионами ПАВ:

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

где $c_{\text{ПАВ}}$ – общая концентрация ПАВ в системе, $c_{\text{ПАВ}}^p$ – равновесная концентрация свободного ПАВ.

Устойчивость комплексов полиэлектролит-ПАВ контролировали по величинам кажущейся константы диссоциации K_d :

$$K_d = \frac{c_x^p \cdot c_{\text{ПАВ}}^p}{c_{x-\text{ПАВ}}},$$

где c_x^p и $c_{ПАВ}^p$ – равновесные концентрации свободных катионов хитозана и анионов ПАВ, $c_{х-ПАВ}$ – концентрация катионов полиэлектролита, заполненных ионами ПАВ.

В качестве меры кооперативного характера взаимодействия хитозан–ПАВ использовали параметр кооперативности U , который определяется по анализу изотерм связывания при $\theta = 0,5$:

$$\left(\frac{d\theta}{dc_{ПАВ}^p} \right) = \frac{\sqrt{U}}{4}$$

Все измерения проводили при температуре 25°C.

Результаты и их обсуждение

В водных средах связывание ПАВ полиэлектролитами инициируется электростатическими взаимодействиями между анионами ПАВ и положительно заряженными группами полиэлектролита, что сопровождается повышением концентрации ПАВ в микрообъеме макромолекулярного клубка [9, 10]. Дополнительной стабилизации образующихся ПКК способствуют гидрофобные взаимодействия углеводородных радикалов связанных ПАВ, приводящие к формированию мицелл ПАВ внутри макромолекулярного клубка.

На рис. 1 приведены изотермы связывания додецилсульфат-ионов образцами хитозана. Изотермы для всех трех образцов, отличающихся по молекулярной массе, имеют S-образную форму, характерную для кооперативного связывания. Точка перегиба на начальном участке изотерм связывания соответствует критической концентрации ассоциации (ККА) ДСН (см. кривая 3), при которой наблюдается переход к кооперативному связыванию ПАВ полиэлектролитом. Следует отметить, что ККА додецилсульфата натрия в присутствии всех трех образцов хитозана ниже критической концентрации мицеллообразования индивидуального ДСН ($ККМ=8,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

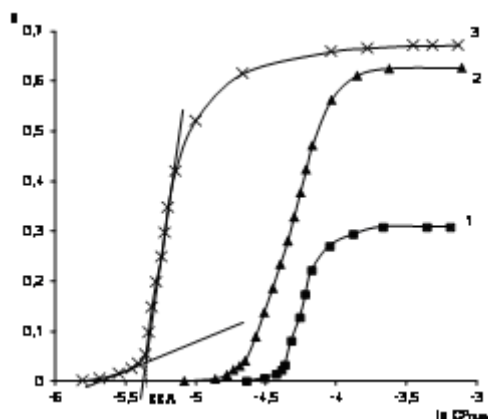


Рис. 1 – Зависимость степени связывания додецилсульфата натрия хитозаном θ ($c_x = 2,4 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) от равновесной концентрации ПАВ. Молекулярная масса хитозана $M_w \cdot 10^{-3}$: 1 – 9,7; 2 – 15,0; 3 – 20,0

Однако, значение критической

концентрации ассоциации ДСН существенно зависит от молекулярной массы образцов хитозана – с ее увеличением ККА уменьшается, что свидетельствует об усилении электростатического связывания ПАВ полиэлектролитом. Выход изотерм на плато соответствует насыщению макромолекул полиэлектролита ионами ПАВ. Влияние молекулярной массы полимера также проявляется и на данном участке изотерм. С ростом молекулярной массы хитозана насыщение микрообъема макромолекул (θ_{max}) достигается при больших значениях степени связывания.

Наблюдаемое повышение склонности додецилсульфата натрия к ассоциативному взаимодействию с хитозаном при увеличении его молекулярной массы должно найти отражение в кооперативности связывания ПАВ полиэлектролитом и устойчивости формируемых ПКК. Количественно устойчивость комплексов хитозан–ДСН характеризовали константой диссоциации: чем выше pK_d , тем устойчивей комплекс. Степень проявления кооперативности связывания ДСН полиэлектролитом оценивали по параметру кооперативности U (табл. 1). При $U = 1$ – процесс некооперативный, при $U > 1$ – начальное связывание ПАВ ускоряет связывание последующей молекулы. Анализ данных табл. 1 показывает, что устойчивость комплексов увеличивается, а кооперативность связывания усиливается с ростом молекулярной массы полимерных образцов и достигают своего максимума для полиэлектролита с $M_w = 20,0 \cdot 10^3$.

Таблица 1 – Зависимость константы диссоциации ПКК ($\theta = 0,03$) и параметра кооперативности U от молекулярной массы хитозана

Молекулярная масса хитозана $M_w \cdot 10^{-3}$	pK_d	U
9,7	2,88	-
15,0	3,20	2,56
20,0	3,92	5,51

Проведенные исследования показали, что увеличение молекулярной массы хитозана способствует образованию устойчивых полимер-коллоидных комплексов при более низких концентрациях ПАВ. Выявленные в работе закономерности открывают возможности управления процессами образования и разрушения самоорганизующихся систем полиэлектролит–ПАВ путем изменения молекулярной массы полимера.

Литература

1. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение / под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихорева, В.П. Варламова. – М.: Наука, 2002. – 368 с.
2. Симонова, Л.В. Хитин и хитозан / Л.В. Симонова, Л.К. Пашук // Косметика и медицина. – 1998. – №15. – С. 12 – 14.
3. Комплексообразование в системе додецилсульфат натрия–хитозан / Г.А. Вихорева [и др.] //

- Высокомолек. соед. – 1997. – Т. 39. – №7. – С. 947 – 952.
4. *Шилова, С.В.* Ассоциация хитозана с додецилсульфатом натрия в водных растворах / С.В. Шилова, А.Я. Третьякова, В.П. Барабанов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. – №11. – С. 11 – 17.
 5. *Шилова, С.В.* Влияние комплексов хитозан–додецилсульфат натрия на устойчивость суспензии каолина / С.В. Шилова, О. А. Десятникова, А.Я. Третьякова, В.П. Барабанов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. — №10. –С. 74-78.
 6. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: справочник / под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Шукина. – Л.: Химия, 1984. – 392 с.
 7. Organic solvents. Physical Properties and Methods of Purification / A. Weissberger [et. al.] – N.Y.: Interscience publishers, Inc., 1955 – 1344 p.
 8. *Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Кулапин А.И.* Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ / Е.Г. Кулапина, Р.К. Чернова, А.И. Кулапин. – Саратов: Изд-во “Научная книга”, 2008. – 256 с.
 9. *Goddard, E. D.* Polymer-Surfactant Interaction. Part 2. Polymer and Surfactant of Opposite Charge / E. D. Goddard // Colloids and surfaces. – 1986. – V. 19. – № 2. – P. 301 – 329.
 10. *Фельдштейн, М. М.* Природа взаимодействия детергентов с полипептидами и синтетическими полиэлектролитами / М. М. Фельдштейн, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов // Молек. биология. – 1974. – Т. 8. – Вып. 1. – С. 142 – 153.

© **О. А. Зинурова** – асп. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, desyt00@mail.ru; **С. В. Шилова** - канд. хим. наук, доц. той же кафедры, s_shilova74@mail.ru; **А. Я. Третьякова** - канд. хим. наук, проф. той же кафедры, d212.080.03@mail.ru; **С. Н. Куликов** - канд. биол. наук, ст. наус. сотр. Казанского научно-исследовательского института эпидемиологии и микробиологии Роспотребнадзора, kuliks@ yandex.ru, **В. П. Барабанов** - д-р. хим. наук, проф. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, phys-col-chem@mail.ru.