

С. В. Шилова, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов

АССОЦИАЦИЯ КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРИДРИНДИМЕТИЛАМИНА С АНИОННЫМ ПАВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Ключевые слова: полиамин, додецилсульфат натрия, ассоциация, полимер-коллоидный комплекс.

Изучена ассоциация катионного полиэлектролита на основе эпихлоргидриндиметиламина с анионным ПАВ додецилсульфатом натрия в водных средах. Установлено, что в результате связывания додецилсульфата натрия полиамином при достижении критической концентрации ассоциации формируются устойчивые полимер-коллоидные комплексы. При соотношении концентраций полиэлектролита и ПАВ $Z > 0,8$ комплексы выделяются в осадок.

Keywords: polyamine, sodium dodecyl sulfate, association, polymer-colloid complex.

Association of the cationic polyelectrolyte based epihlorgidrindimethylamine with anionic surfactant sodium dodecyl sulfate has been studied in aqueous media. It was established that the binding of the polyamine with sodium dodecylsulfate at the critical association concentration leads to formation of stable polymer-colloid complexes. When the ratio of the concentrations of polyelectrolyte and surfactant $Z > 0,8$ complexes are distinguished in the sediment.

Введение

Ассоциативные взаимодействия в системах полиэлектролит – мицеллообразующее ПАВ приводят к образованию наноразмерных полимерных структур (полимер-коллоидных комплексов (ПКК) [1-6]. При этом возникает новое микрогетерогенное состояние, которое определяет применение данных комплексов в качестве флокулянтов, каталитических систем, сорбентов, стабилизаторов дисперсий, моделей биологических мембран, биологически активных веществ.

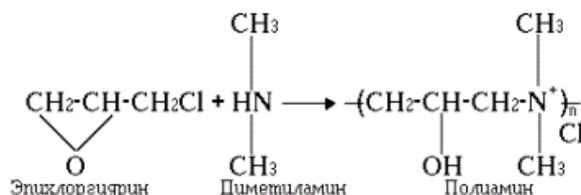
Особый интерес для практического применения представляют ПКК на основе полиаминов. Полиамины - это полимеры, содержащие в повторяющемся звене макромолекулы первичные, вторичные, третичные или четвертичные аминогруппы. Полиамины являются слабыми полиоснованиями [7]. Способность их растворяться в воде и органических растворителях определяется как соотношением гидрофильной (аминогруппы) и гидрофобной (углеводородная часть) составляющих макромолекулы, так и степенью протонирования аминогрупп. Отличительной чертой данных полиэлектролитов является то, что они характеризуются наличием высокой плотности заряда вдоль полимерной цепи при относительно невысокой молекулярной массе. Это определяет их использование в качестве коагулянтов при очистке питьевой воды [8].

Полиамины образуют устойчивые комплексы с макромолекулами белков, нуклеиновых кислот, гепарина, а также с анионными ПАВ. Данная работа направлена на изучение ассоциации катионного полиэлектролита на основе эпихлоргидриндиметиламина (полиЭПИ-ДМА) и додецилсульфата натрия (ДСН) в воде.

Экспериментальная часть

В качестве катионного полиэлектролита (ПЭ) использовали полиЭПИ-ДМА с молекулярной массой M_n 165400. ПолиЭПИ-ДМА получают путем реакции

конденсации первичных или вторичных аминов с эпихлоргидрином по методике [9]:



Чистоту ДСН (НПАО «Синтез ПАВ» г. Щебекино) контролировали по величине критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в воде, которая по данным кондуктометрии и тензиометрии соответствовала литературным значениям ($8,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) [10]. В качестве растворителя использовали очищенную воду. Очистку воды проводили по методике [11].

Для приготовления ПКК раствор ДСН заданной концентрации приливали по каплям к раствору полиЭПИ-ДМА 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: $Z = c_{\text{ПАВ}}/c_{\text{ПЭ}}$.

Равновесную концентрацию ДСН определяли потенциометрическим методом с использованием мембранного твердоконтактного электрода ЭМТ-ДДС-01, селективного к алкилсульфат-ионам [12]. В качестве электрода сравнения применяли каломельный электрод фирмы «Crytur» (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 ПЭ, заполненных анионами ПАВ:

$$\theta = \frac{c_{ПАВ} - c_{ПАВ}^p}{c_{ПЭ}}$$

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

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

$$K_d = \frac{c_{ПЭ}^p \cdot c_{ПАВ}^p}{c_{ПЭ-ПАВ}}$$

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

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

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

Фазовое состояние системы исследовали методом турбидиметрического титрования. Измерения оптической плотности выполняли на цифровом спектрофотометре «PD-303» (Arel, Япония) при длине волны 490 нм. Все измерения проводили при температуре 25°C.

Результаты и их обсуждение

При смешении растворов, содержащих полиЭПИ-ДМА и противоположно заряженные ионы додецилсульфата натрия, в результате ионообменной реакции происходит образование ПКК. Процесс протекает кооперативно, с большой скоростью даже при значительных степенях разбавления исходных растворов. Дополнительной стабилизации образующихся ПКК способствуют гидрофобные взаимодействия объемных углеводородных радикалов ПАВ, приводящие к формированию мицелл ПАВ внутри макромолекулярного клубка [2].

Применение ПАВ-селективных электродов позволяет получить изотермы связывания додецилсульфат-ионов полиэлектролитом, представляющие собой зависимость степени связывания θ от равновесной концентрации ДСН (рис. 1). S-образная форма изотермы указывает на кооперативный характер связывания ПАВ полиэлектролитом. На изотерме обнаруживается некоторое критическое значение равновесной концентрации ДСН, при котором зависимость степени связывания теряет непрерывность, и кривая испытывают резкий излом. Наблюдается интенсивный рост θ при увеличении равновесной концентрации ДСН в растворе. Точка перегиба на изотерме связывания соответствует критической концентрации ассоциации (ККА), при достижении которой начинает проявляться кооперативный характер связывания. ККА ДСН в водном растворе полиЭПИ-ДМА составляет $2,57 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Полученный результат находится в соответствии с литературными данными, согласно

которым связывание ионов ПАВ полиэлектролитами начинается уже при концентрациях ПАВ на 1-3 порядка ниже ККА [1].

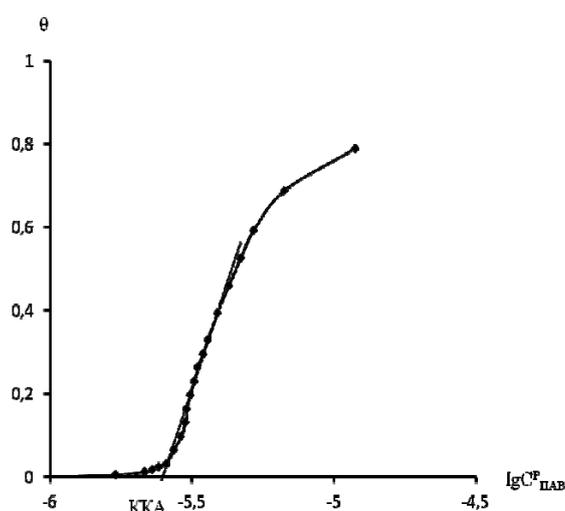


Рис. 1 - Зависимость степени связывания ДСН катионным полиэлектролитом θ ($c_{ио} = 3,634 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) от равновесной концентрации ПАВ

С целью количественной оценки устойчивости комплексов были рассчитаны константы диссоциации K_d комплексов ПЭ–ДСН и параметр кооперативности U . С увеличением степени связывания ДСН полиэлектролитом константа диссоциации K_d уменьшается (pK_d увеличивается), то есть устойчивость ПКК полиЭПИ-ДМА–ДСН возрастает (рис. 2). Объясняется это, по-видимому, усилением гидрофобных взаимодействий электростатически связанных с полимером ионов ПАВ и образованием более устойчивых мицеллоподобных агрегатов в микрообъеме макромолекулярного клубка.

Высказанные предположения подтверждаются данными о кооперативности связывания ПАВ полиэлектролитом. Если для $U = 1$ – процесс является некооперативным, то при $U > 1$, начальное связывание ионов ПАВ полиэлектролитом ускоряет последующее и процесс является кооперативным, в случае $U < 1$ процесс ассоциации антикооперативен. Связывание додецилсульфат-ионов образцом полиЭПИ-ДМА характеризуется высоким значением параметра кооперативности $U=11,3$.

Ассоциация полиэлектролитов и ПАВ приводит к образованию как водорастворимых, так и нерастворимых в воде комплексов [6]. Исследования зависимости оптической плотности растворов ПКК от соотношения компонентов в растворе Z (рис. 3) показали, что уже при очень малых добавках ПАВ в растворе наблюдается фазовое разделение, связанное с накоплением ПКК. Это соответствует появлению опалесценции и росту мутности раствора. Отмечается резкое возрастание оптической плотности, отражающее процесс укрупнения частиц комплекса. Затем после

достижения максимума оптической плотности при $Z=0,8$ наблюдается уменьшение оптической плотности, обусловленное выпадением нерастворимого ПКК в осадок.

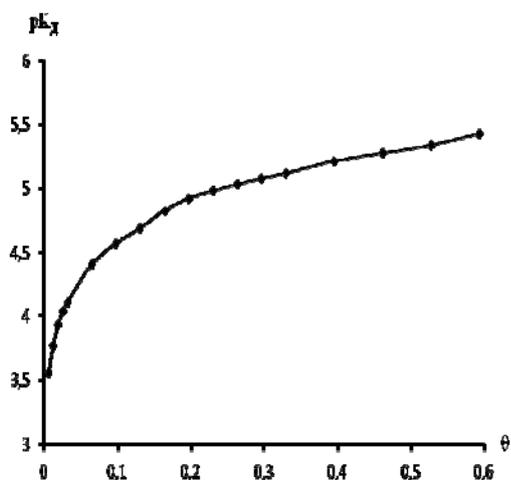


Рис. 2 - Зависимость константы диссоциации pK_d комплексов ПЭ–ДСН от степени связывания θ

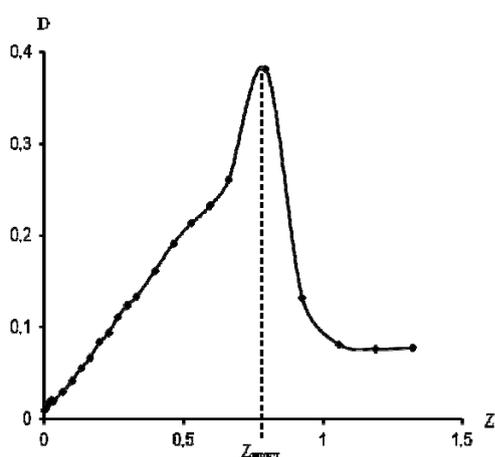


Рис. 3 - Зависимость оптической плотности растворов ПЭ–ДСН D от относительного содержания ДСН и полиэлектролита Z ($\lambda = 490$ нм)

Таким образом, установлено, что в результате связывания додецилсульфата натрия полиамином формируются устойчивые полимер-коллоидные комплексы. При соотношении концентраций исходных компонентов $Z > 0,8$ комплексы выделяются в осадок.

Литература

1. Goddard E.D. // Colloids and surfaces. 1986. V. 19. N 2. P. 301.
2. Фельдштейн М.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Молек. биология. 1974. Т. 8. Вып. 1. С. 142.
3. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. England: John Wiley & Sons, 2003. 528 с.
4. Шилова С.В., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. №12. С. 2092.
5. Шилова С.В., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2010. №11. С. 11.
6. Шилова С.В., Десятникова О.А., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2011. №15. С. 42.
7. Бектуров Е.А., Бакауова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1981. 248 с.
8. Кабанов В.А. Полиэлектролиты в решении экологических проблем // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 595.
9. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е., Хамзамулина Р.Э. Катионные полимеры. Алма-Ата: Наука, 1986. 157 с.
10. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: справочник / под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.
12. Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Кулапин А.И. Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. 256 с.

© С. В. Шилова - канд. хим. наук, доц. кафедры физической и коллоидной химии КНИТУ, s_shilova74@mail.ru; А. Я. Третьякова - канд. хим. наук, проф. той же кафедры, d212.080.03@mail.ru; В. П. Барабанов - д-р хим. наук, проф. той же кафедры, phys-col-chem@mail.ru.