

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: , где сПАВ - общая концентрация ПАВ в системе, срПАВ - равновесная концентрация свободного ПАВ. Устойчивость комплексов полиэлектролит-ПАВ контролировали по величинам кажущейся константы диссоциации КД: , где срПЭ и срПАВ - равновесные концентрации свободных катионов полиэлектролита и анионов ПАВ, сПЭ-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 $\theta = 0,5$: 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°С. 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 испытывает 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 (спэ= $3,634 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) от равновесной концентрации ПАВ С целью количественной оценки устойчивости комплексов были рассчитаны константы диссоциации Кд комплексов ПЭ-ДСН и параметр кооперативности U. С увеличением степени связывания ДСН полиэлектролитом константа диссоциации Кд уменьшается (рКд 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 K_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.