

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 агробιοлогической 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. Щебекино) 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 “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 хитозана, заполненных анионами ПАВ: $\theta = \frac{c_{\text{ПАВ}} - c_{\text{срПАВ}}}{c_X}$, где $c_{\text{ПАВ}}$ – общая концентрация ПАВ в системе, $c_{\text{срПАВ}}$ – равновесная концентрация свободного ПАВ. Устойчивость комплексов полиэлектролит-ПАВ контролировали по величинам кажущейся константы диссоциации K_D : $K_D = \frac{c_X c_{\text{срПАВ}}}{c_{\text{ПКК}}}$, где c_X и $c_{\text{срПАВ}}$ –

равновесные концентрации свободных катионов хитозана и анионов ПАВ, сХ-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 $\theta = 0,5$: 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 ($\text{ККМ} = 8,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Рис. 1 – Зависимость степени связывания додецилсульфата натрия хитозаном θ ($\text{сх} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ 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 $M_w \cdot 10^{-3}$ рКд	U
9,7	2,88
15,0	3,20
20,0	3,92
25,6	5,51

Молекулярная масса хитозана $M_w \cdot 10^{-3}$ рКд 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.