

## Самоорганизация ионов ПАВ при взаимодействии с противоположно заряженными полиионами в водных растворах.

*В работе принимали участие сотрудники и студенты МГУ:*

чл.-корр. РАН Александр Борисович Зезин

проф. Виктор Александрович Касаикин

к.х.н. Владимир Анатольевич Ефремов

к.х.н. Юлия Александровна Захарова

инж. Елена Михайловна Ивлева

к.х.н. Екатерина Аркадьевна Литманович

студ. Георгий Валерьевич Сядук

студ. Милена Валерьевна Отдельнова

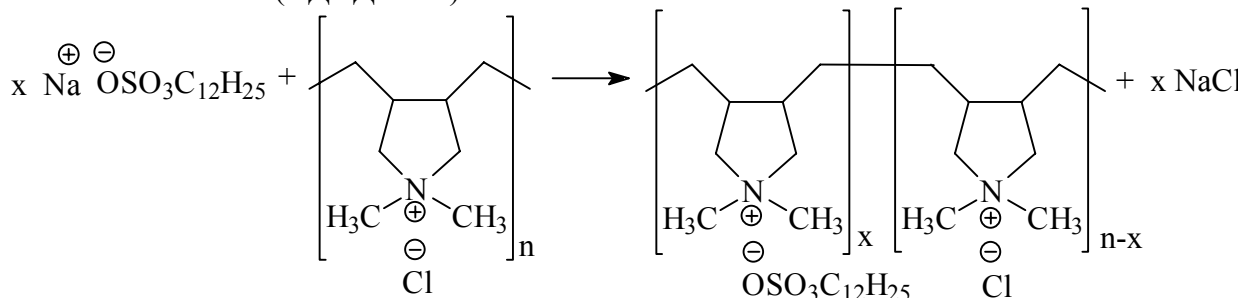
Комплексы полиэлектролитов (ПЭ) с противоположно заряженными мицеллообразующими поверхностно-активными веществами (ПАВ) представляют собой сложные самоорганизующиеся системы, состав и строение которых определяются взаимным влиянием ПЭ и ПАВ. Особенности процессов самоорганизации в таких системах рассмотрены ниже на примерах комплексов полиакриловой кислоты (ПАК) с алкилтриметиламмоний бромидами (alk-ТМАВ, где alk –  $C_{14}H_{29}$  и  $C_{16}H_{31}$ ) [1] и полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ) с додецилсульфатом натрия (ДСNa) [2,3].

Комплексы ПЭ - ПАВ образуются в результате реакций ионного обмена между ионизованными группами ПЭ и ионогенными группами ПАВ.

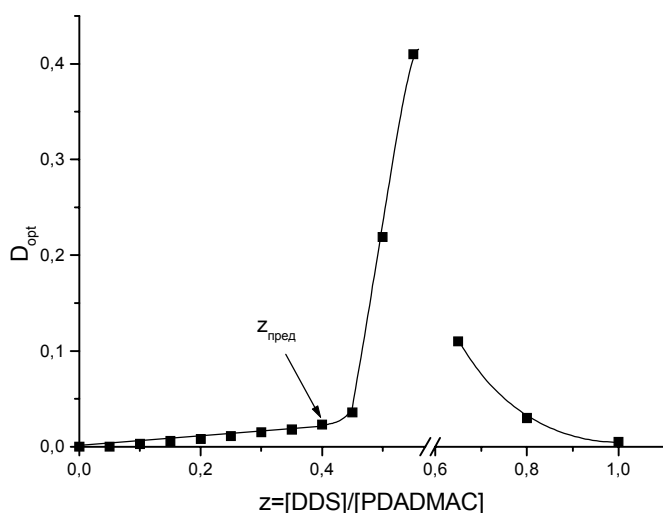
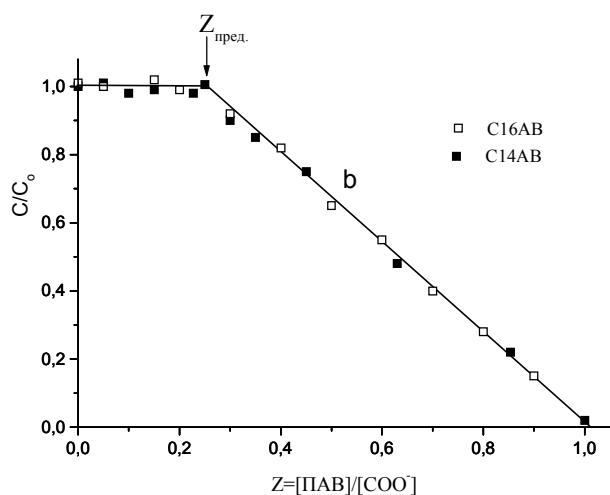
Додецилсульфат натрия (ДСNa)

Полидиаллилдиметил-аммоний хлорид (ПДАДМАХ)

Полимер-коллоидный комплекс (ПКК)



В интервале составов смеси  $0 < z < z_{\text{пред}}$  ( $z = [\text{ПАВ}]/[\text{ПЭ}]$ ) система агрегативно устойчива, при  $z > z_{\text{пред}}$  начинается образование нерастворимых ПКК эквимольного состава.



ПАК – alkTMAВ

Зависимость концентрации ПЭ в р-ре от состава смеси

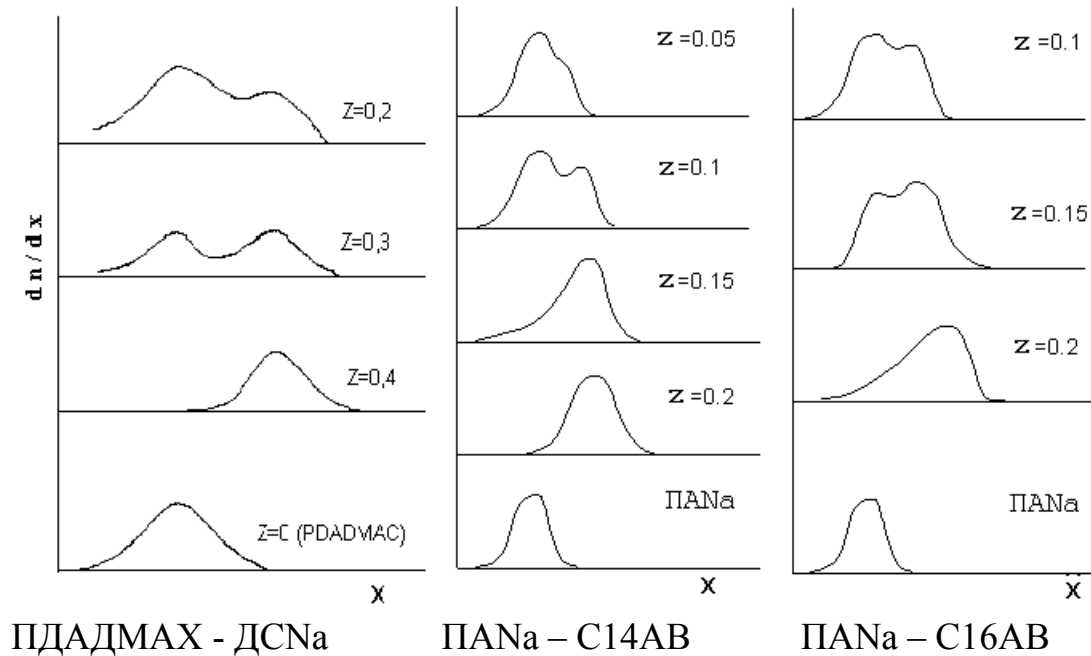
ПДАДМАХ – ДСNa

Турбидиметрическое титрование

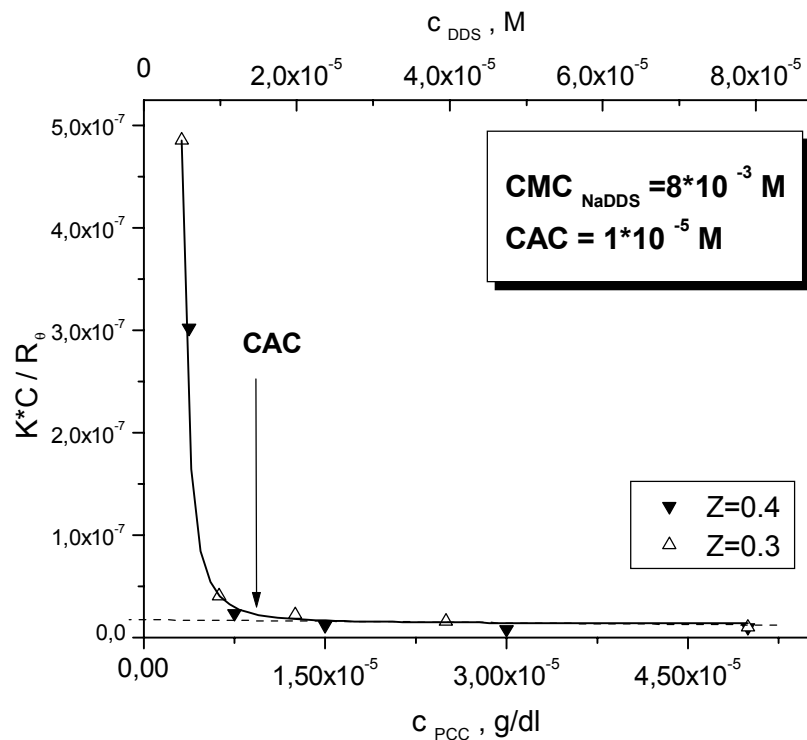
Состав нерастворимых ПКК (элементный анализ).

$z =$ [NaDDS]/[PDADMAC]	S%	N%	S/N	$\varphi =$ [DDS]/[PDADMA] (precipitate)
0,7	8,16	3,50	2,33	1,02
0,8	8,11	3,66	2,22	0,97
0,9	7,96	3,11	2,56	1,12
1,0	7,99	3,19	2,50	1,08

Седиментационные исследования показали, что при  $0 < z < z_{\text{пред}}$  в системе ПЭ – ПАВ происходит диспропорционирование: ПКК постоянного характеристического состава  $\phi_m$  сосуществует со свободным ПЭ. При  $z = \phi_m$  весь ПЭ связывается в ПКК, каждая частица которого содержит внутрикомплексную мицеллу ПАВ минимального размера. Размер внутрикомплексной мицеллы соответствует минимуму свободной энергии системы.



Критическая концентрация агрегации ионов ПАВ в присутствии ПЭ снижается на 2 – 3 порядка по сравнению с критической концентрацией мицеллообразования ПАВ в отсутствие ПЭ.



ПАДАМАХ – ДСNa, данные упругого светорассеяния.

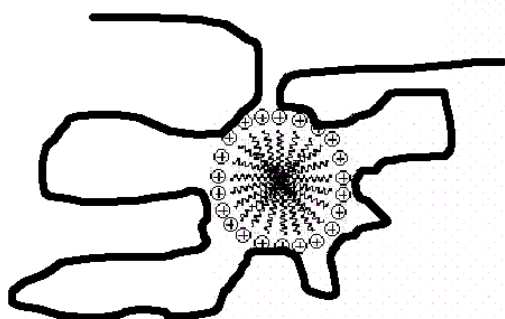
Соотношение минимальных чисел агрегации в присутствии ПЭ ( $n_{\min}^*$ ) и в растворах свободного ПАВ ( $n_{\min}$ ) могут быть различными. Системы ПАК – alkTMAВ и ПДАДМАХ – ДСNa представляют собой два крайних случая.

Молекулярный состав ПКК (данные упругого светорассеяния).

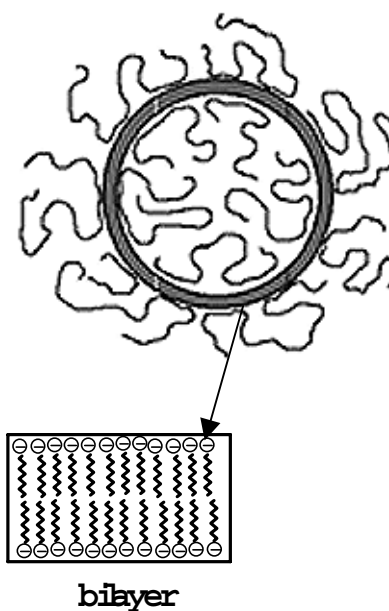
	$z$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$N_{ПЭ}$	$n_{\min}^*$
ПАNa ( $P_w=600$ , pH 6)	-	5.5	1	-
Комплекс ПАNa-C14AB	0,25	8.3	0.9	130
Комплекс ПАNa-C16AB	0,2	10,6	1.2	140
ПДАДМАХ	-	46	1	-
Комплекс ПДАДМАХ - ДСNa	0,4	11000	150	170000

В присутствии ПАК минимальные числа агрегации ПАВ по порядку величины совпадают с минимальными числами агрегации сферических мицелл свободного ПАВ [1]. В присутствии ПДАДМАХ [2]  $n_{\min}^*$  на три порядка превосходят  $n_{\min}$ . Ясно, что такое возрастание не может произойти в пределах сферической мицеллы. Следовательно, если в присутствии ПАК сохраняется сферическая форма мицелл, то влияние ПДАДМАХ заключается в изменении морфологии мицеллярной фазы.

Вероятные структуры ПКК:



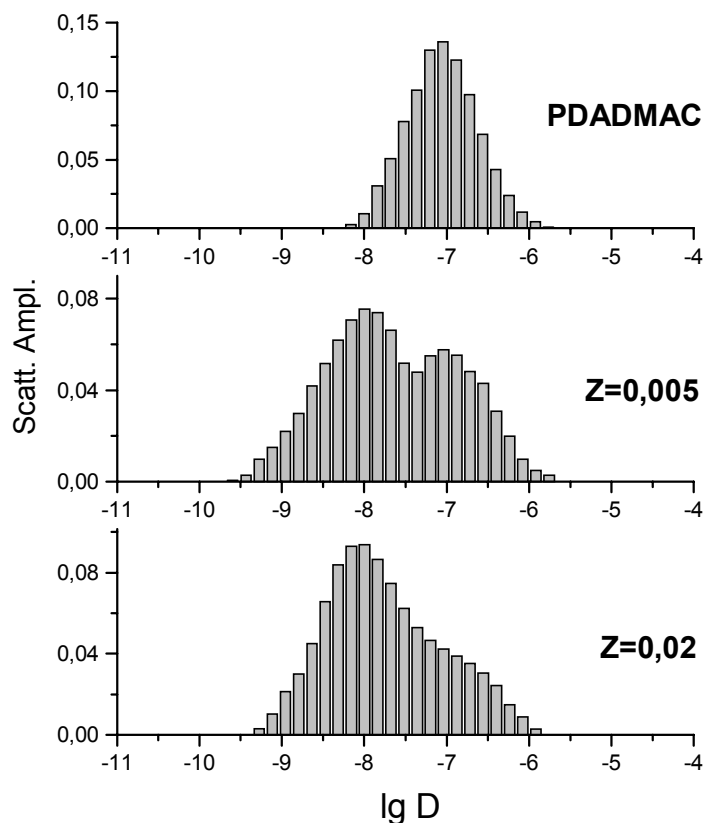
ПАК – alkTMAВ (сферическая мицелла)



ПДАДМАХ – ДСNa (везикула)

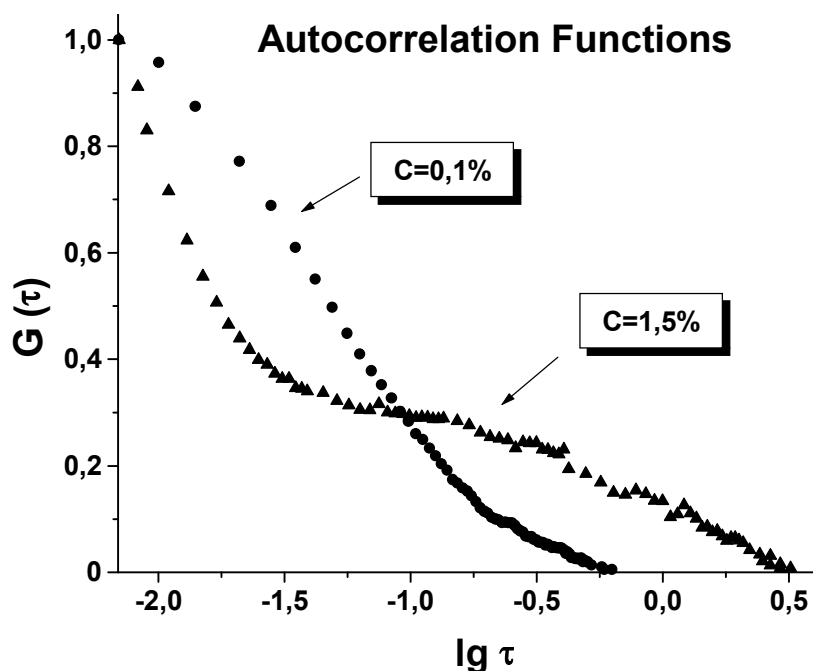
Изменение морфологии внутрикомплексной мицеллярной фазы в присутствии ПДАДМАХ сопровождается агрегацией ПЭ. Каждая частица ПКК содержит  $\sim 10^2$  полимерных цепей. Причем, агрегация наблюдается даже при столь малых составах смеси, при которых количество ионов ПАВ меньше, чем необходимо для образования сферической мицеллы на каждой полимерной цепи. Это доказывает, что  $n_{\min}^*$  действительно является минимальным числом агрегации в присутствии ПДАДМАХ.

Данные квазиупругого светорассеяния.

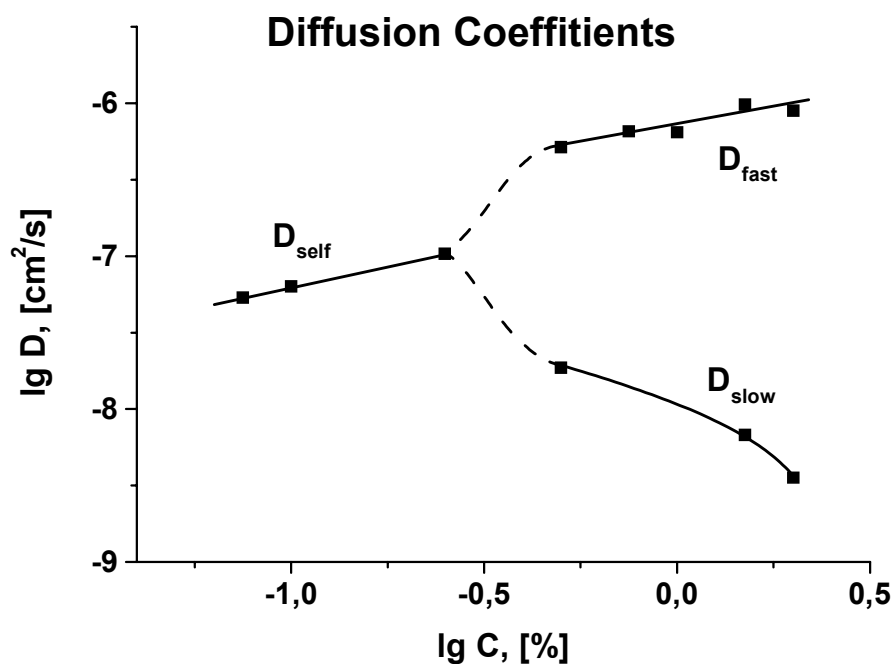


Одним из важнейших факторов, определяющих динамические и термодинамические характеристики растворов полимеров, а также особенности протекания реакций с участием полимеров, является концентрационный режим раствора. Исследование перехода из режима разбавленных в режим полуразбавленных растворов (кроссовера) для ПДАДМАХ проведено методом светорассеяния [3].

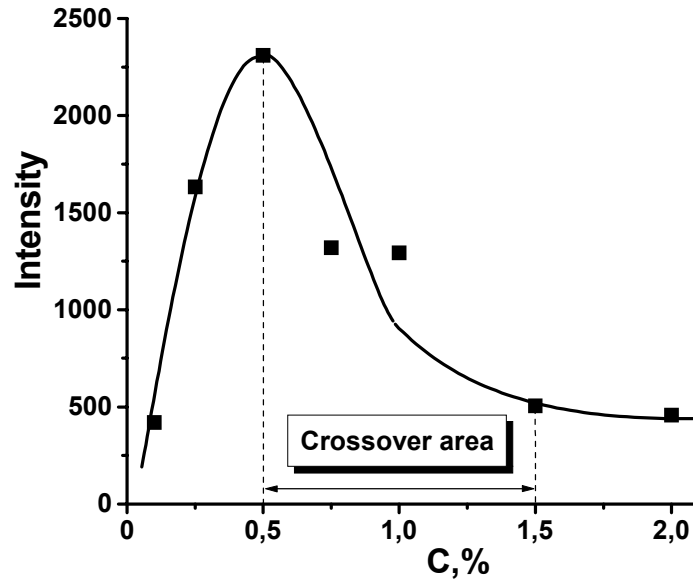
Автокорреляционная функция флуктуаций интенсивности рассеянного света в разбавленных растворах унимодальна, в интервале концентраций 0,5 – 1,5% она становится бимодальной.



При этом коэффициент диффузии быстрой моды растет как  $c^{1/2}$ , а коэффициент диффузии медленной моды резко падает с ростом концентрации.

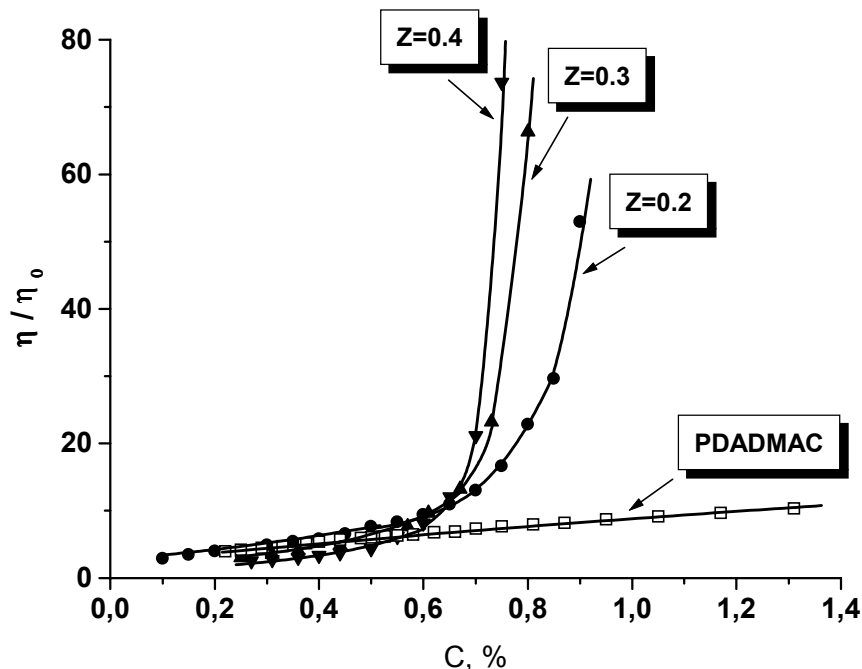


Средняя интенсивность рассеянного света уменьшается в интервале концентраций 0,5 – 1,5%, что свидетельствует о появлении корреляции движения рассеивающих частиц.



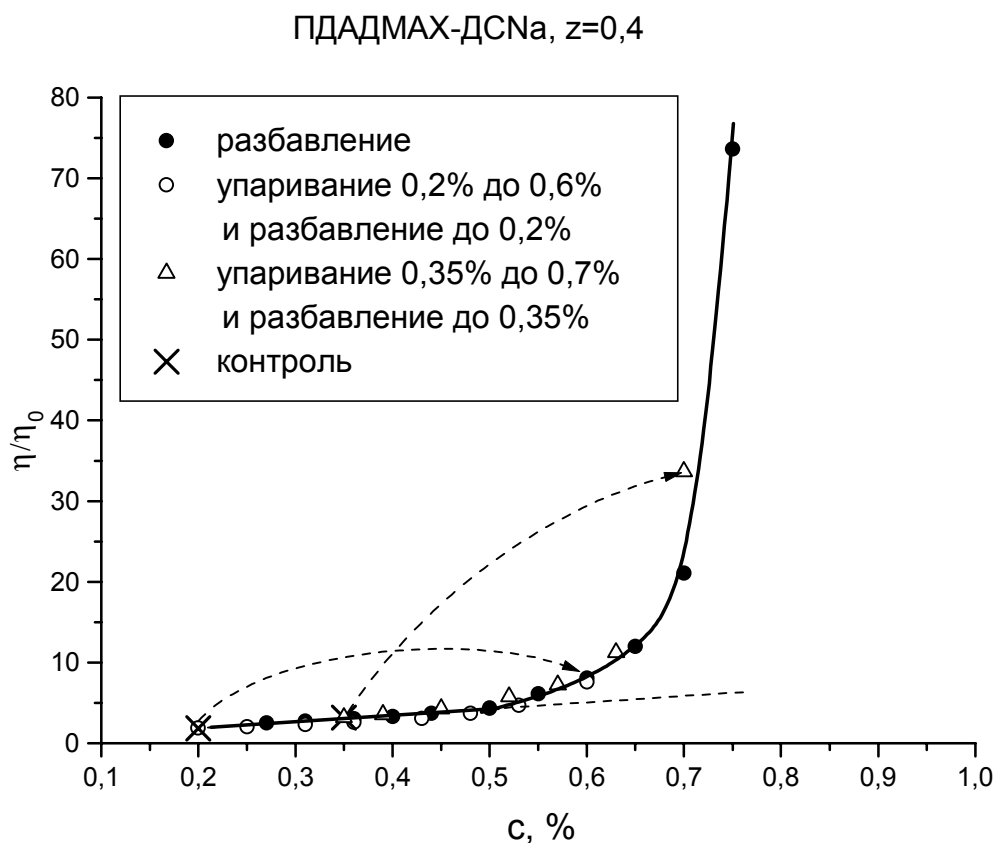
Приведенные факты показывают, что кроссовер в растворах ПДАДМАХ происходит в интервале концентраций 0,5 – 1,5%.

Свойства системы ПДАДМАХ – ДСNa существенно зависят от концентрации ПЭ. При концентрации выше 0,5% вязкость ПКК резко возрастает с ростом концентрации, при этом система переходит в гелеобразное состояние [3].

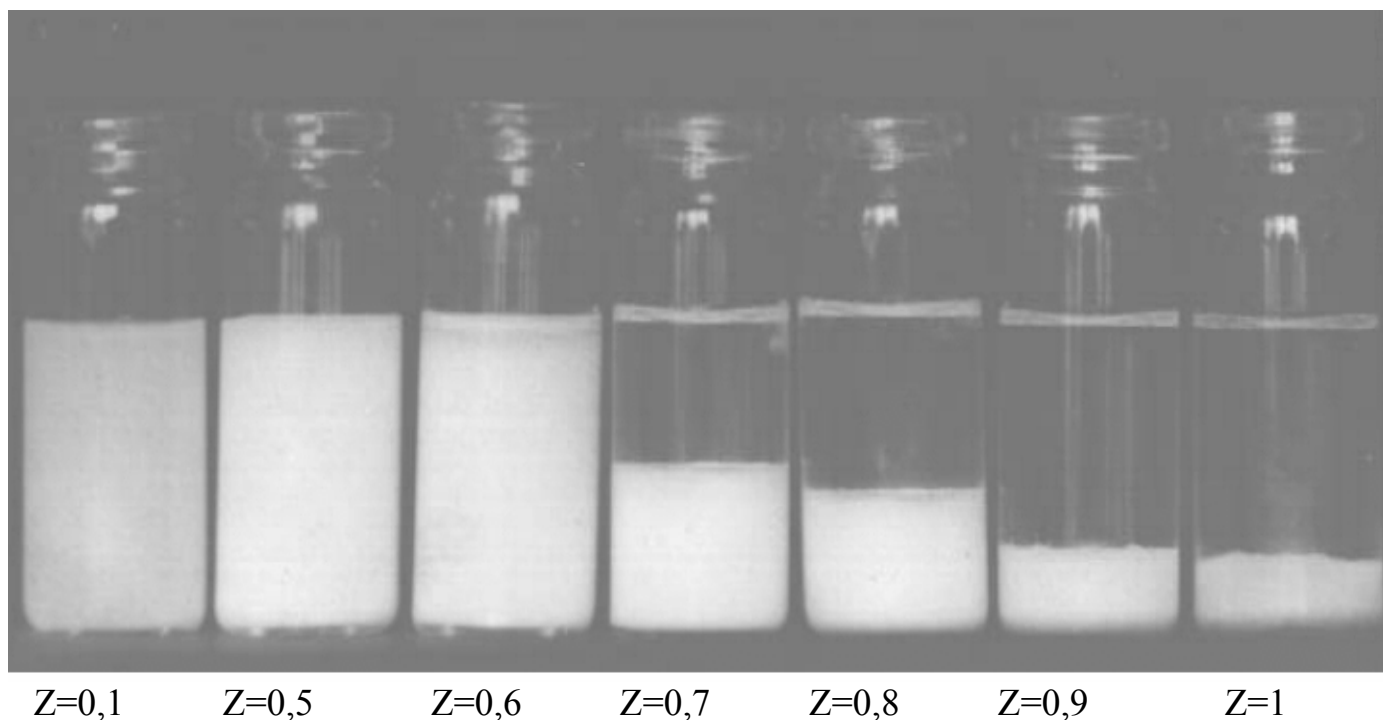


Область резкого роста вязкости совпадает с областью кроссовера в растворах ПДАДМАХ.

Свойства ПКК не зависят от пути получения, что свидетельствует о равновесности и обратимости процесса гелеобразования.



В полуразбавленных растворах ПКК ПДАДМАХ – ДСNa при  $z > 0,5$  происходит фазовое разделение по типу синерезиса геля.

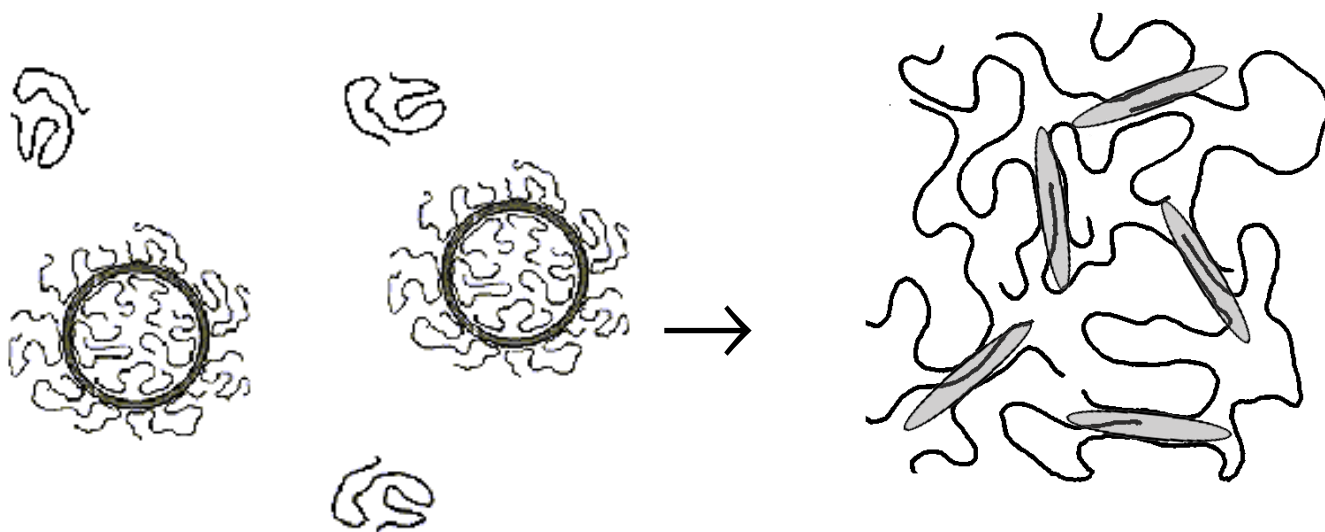




При этом содержание компонентов в разбавленной фазе на 2 порядка ниже, чем в фазе геля. Следовательно, в полуразбавленных растворах (в отличие от разбавленных) диспропорционирования не происходит, и состав комплекса равен составу исходной смеси.

Diluted Phase Composition			Concentrated Phase Composition		
$z$	$N_{\text{DDS}}$ , mM	$N_{\text{PDADMAC}}$ , mM	$N_{\text{DDS}}$ , mM	$N_{\text{PDADMAC}}$ , mM	$z_{\text{Gel}}$
0,60	0,009	0,025	2,22	3,69	0,60
0,65	0,04	0,075	2,375	3,64	0,65
0,70	0,03	0,075	2,57	3,64	0,71
0,80	0,03	0,075	2,94	3,64	0,81
0,90	0	0,025	3,34	3,69	0,90
1,00	0	0	3,715	3,715	1,00

Движущей силой диспропорционирования в разбавленных растворах служит уменьшение свободной энергии системы благодаря вкладу трансляционной энтропии несвязанных в комплекс полимерных цепей. В полуразбавленных растворах этот энтропийный вклад исчезает, а вместе с ним и движущая сила диспропорционирования. Наоборот в такой системе максимуму комбинаториальной энтропии соответствует равномерное распределение ПАВ по всем цепям ПЭ, т.е. однородное распределение мицеллярной фазы во всем объеме. При этом, вероятно, происходит переход от везикул к структурам открытого типа (ламелям), осуществляющийся в условиях, когда концентрация ПЭ внутри везикулы становится равной концентрации ПЭ в растворе.



Разбавленный раствор

Полуразбавленный раствор

Таким образом, ничтожные различия свободной энергии взаимодействия ПЭ и ПАВ определяют и изменяют морфологию внутрикомплексной мицеллярной фазы. Такая тонкая регулировка архитектоники ПКК аналогична процессам самоорганизации в биологических системах.

#### Литература.

1. В.А.Касаикин, В.А.Ефремов, Ю.А.Захарова, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов // Образование внутримолекулярной мицеллярной фазы как необходимое условие связывания амфифильных ионов противоположно заряженными полиэлектролитами // ДАН, 1997, т.354, №4, с.498-501 (Doclady Physical Chemistry, 1997, v.354, №4-6, p.126-128).
2. В.А.Касаикин, Е.А.Литманович, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов // Самоорганизация мицеллярной фазы при связывании додецилсульфата натрия полидиметилдиаллиламмоний хлоридом в разбавленном водном растворе // ДАН. 1999. Т.367. №3. С.359-362 (Doclady Physical Chemistry, 1999, v.367, №1-3, p.359-362).
3. Е.А.Литманович, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов // Влияние концентрационного режима раствора поли-N,N'-диаллилдиметиламмоний хлорида на процессы самоорганизации в его смесях с додецилсульфатом натрия // ДАН. 2000. Т.373. №3. С.350-354 (Doclady Physical Chemistry, 2000, v.373, №1-3, p.121-124).