

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 532.541.64; 532.577.11

**СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ МИЦЕЛЛА–ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ,
ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ РЭЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА****Д.Б. Алексеев, Н.Н. Рулева, А.М. Салецкий***(кафедра общей физики)*

E-mail: alekseev@lum.phys.msu.su

Исследовано рассеяние света водно-мицеллярными растворами полиэлектролитов при различных их концентрациях и длинах полиионов. Обнаружено влияние полиэлектролита на процесс мицеллообразования. Установлено влияние длины полиионной цепи и концентрации полиэлектролита на структуру образующегося комплекса мицелла–полиэлектролит.

В последние годы возрос интерес к исследованию комплексов поверхностно-активных веществ и полиэлектролитов [1, 2]. Связано это, в первую очередь, с применением таких систем в качестве моделей для исследования биологических структур. С другой стороны, совместное использование полимеров с поверхностно-активными веществами широко распространено в различных технологических процессах, например, для увеличения экстракции нефти, сегрегации химических изотопов, при эффективной очистке водных систем и др. В связи с этим актуальным становится изучение взаимодействия поверхностно-активных веществ с заряженными полимерами, которое позволит получить информацию о происходящих в растворах структурных изменениях и возможности их регулирования. В большинстве работ, посвященных исследованию полимер-детергентных взаимодействий, рассматриваются физические процессы, происходящие при концентрациях поверхностно-активных веществ, заведомо меньших критической концентрации мицеллообразования (ККМ). При концентрациях, превышающих ККМ, взаимодействия между полиэлектролитом и мицеллами и влияние полиэлектролита на форму и свойства мицелл остаются практически неисследованными.

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании характеристик процесса образования комплексов мицелла–полиэлектролит для различных концентраций и степени полимеризации полиэлектролита, а также в изучении влияния полиэлектролита на ККМ и структуру образующихся комплексов. В качестве поверхностно-активных веществ использовался катионный цетилпиридиний-хлорид (ЦПХ) с числом агрегации 95 [2], в качестве полиэлектролита — полиакриловая кислота (ПАК) с различной степенью полимеризации: 254, 627, 831, 1510 и 3900 звеньев. Экспериментальное изучение структуры образующихся комплексов проводилось методом рэлеевского рассеяния света, которое регистрировалось при различных углах на специально

созданной автоматизированной установке. Источником света служил He–Ne лазер с мощностью 10 мВт.

Молекулы поверхностно-активных веществ, растворенные в воде, при концентрациях выше ККМ образуют мицеллы. В связи с тем что мицеллы имеют гораздо больший объем, чем отдельные молекулы поверхностно-активных веществ, при их образовании резко увеличивается интенсивность рассеянного света (I_{real}). Поэтому процесс мицеллообразования может быть зафиксирован при измерении интенсивности рассеянного света.

В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость интенсивности рассеянного света от концентрации ЦПХ. При значениях концентрации ЦПХ приблизительно 0.012 моль/л наблюдается резкое увеличение интенсивности рассеянного света. Это связано с образованием мицелл. При дальнейшем увеличении концентрации ЦПХ интенсивность рассеянного света плавно растет, что объясняется увеличением объема мицелл или изменением их формы. Концентрация ЦПХ, при которой наблюдается резкое увеличение I_{real} , и есть ККМ.

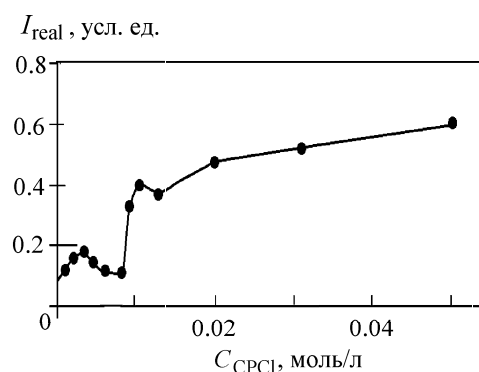


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеянного света I_{real} от концентрации ЦПХ

Экспериментальное исследование (методом изучения интенсивности рассеянного света) влияния полиэлектролита на процесс мицеллообразования ЦПХ, в качестве характеристики которого была выбрана ККМ, показало, что по мере роста концент-

рации полиэлектролита ККМ увеличивается (рис. 2, кривая 1), причем особенно сильно в области малых концентраций ПАК (от 0 до 10^{-4} моль/л). Дальнейший рост концентрации ПАК вызывает незначительное увеличение значения критической концентрации мицеллообразования ЦПХ. Отметим, что значительный рост ККМ наблюдается не только при малых концентрациях, но и при малых степенях полимеризации ПАК (рис. 2, кривая 2). Когда степень полимеризации полиэлектролита $L > 1000$, ККМ практически не изменяется.

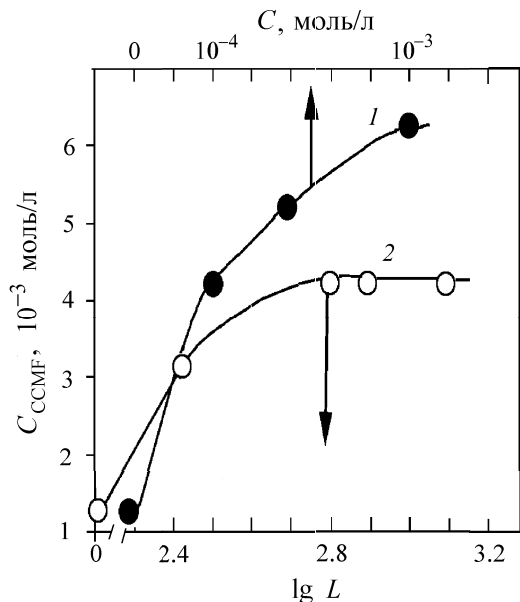


Рис. 2. Зависимости критической концентрации мицеллообразования ЦПХ $C_{ССМФ}$ от концентрации (1) и степени полимеризации (2) ПАК

Полученные результаты противоречат литературным данным [3], согласно которым увеличение концентрации полиэлектролита ведет к уменьшению ККМ. Это противоречие можно объяснить тем, что в используемом нами полиэлектролите заряжены не все, а только каждое сотое звено.

Был исследован состав комплексов ЦПХ-ПАК в зависимости от концентрации ПАК и степени ее полимеризации (L). Поскольку важнейшей характеристикой комплекса мицелла-полиэлектролит является его молярная масса M , именно ее изменение и изучалось. Для определения молярной массы комплексов была использована связь между приведенной интенсивностью рассеяния света R_θ и концентрацией раствора C [4]:

$$R_\theta = CHMP(\theta), \quad (1)$$

где $R_\theta = (I - I_0)/I_b$, I и I_0 — интенсивности света, рассеянного раствором и растворителем соответственно, I_b — интенсивность света, рассеянного эталоном (бензолом) при идентичных условиях,

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn}{dC} \right)^2, \quad \frac{dn}{dC} \approx \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1},$$

n_2 и n_1 — показатели преломления для растворов с концентрациями C_2 и C_1 соответственно, n_0 —

показатель преломления растворителя, λ — длина волны падающего излучения, $P(\theta)$ — молекулярный фактор рассеяния, θ — угол между падающим и рассеянным светом. Показатели преломления измерялись экспериментально по стандартной методике с помощью рефрактометра ИТР-2.

Для определения молекулярного фактора рассеяния $P(\theta)$ вначале измерялся параметр асимметрии рассеяния z , который устанавливался как отношение интенсивностей света, рассеянного под углами 45° и 135° соответственно, а затем вычислялось среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи $\langle L^2 \rangle$ [4]:

$$\langle L^2 \rangle = \frac{\lambda(z - 1)}{6.56}.$$

Параметр $P(\theta)$ определяется с помощью следующего соотношения [5]:

$$P(\theta) = \frac{2}{X} (e^{-X} + X + 1),$$

где

$$X = 16\pi^2 \frac{L^2}{\lambda^2} \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right).$$

На основании установленных значений $P(\theta)$, H и R_θ с помощью формулы (1) определялась молярная масса комплексов мицелла-полиэлектролит при различных концентрациях и степенях полимеризации ПАК. Вычисления показали (рис. 3), что увеличение степени полимеризации приводит к уменьшению массы образующегося комплекса мицелла-полимер. Иными словами, увеличение длины полимерной цепи приводит к ослаблению взаимодействия между катионной мицеллой и полимером. При возрастании концентрации полиэлектролита в растворе молярная масса всех исследованных комплексов увеличивается. Причем для систем с наименьшим значением степени полимеризации ($L = 254$) отмечен наибольший градиент роста массы комплекса с увеличением концентрации полиэлектролита в растворе, который хорошо аппроксимируется степенной зависимостью вида $M \sim C^{0.73}$. С увеличением степени полимеризации полиэлектролита L градиент роста M уменьшается: $M \sim C^{0.65}$ для $L = 627$, $M \sim C^{0.56}$ для $L = 831$. Для комплексов мицелла-полиэлектролит с высоким значением L (1510, 3900) величина M зависит от концентрации ПАК слабо: так, зависимость имеет вид $M \sim C^{0.21}$ для $L = 1510$ и $M \sim C^{0.22}$ для $L = 3900$.

Кроме образующихся комплексов мицелла-полиэлектролит в растворе находятся не связанные в комплекс мицеллы и полиионы. Для характеристики процессов образования комплексов необходимо установить степень связывания мицелл и полиионов в комплексах — отношение массы поверхностно-активного вещества к массе полииона. В настоящей работе была определена степень

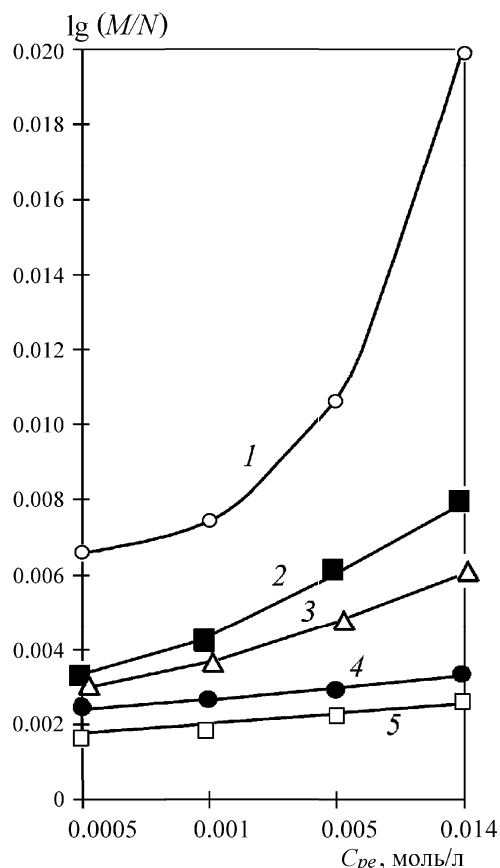


Рис. 3. Зависимости логарифма молярной массы комплекса мицелла-полиэлектролит, нормированной на число звеньев полимерной цепи, от концентрации ПАК с различной степенью полимеризации: 254 (1), 627 (2), 831 (3), 1510 (4) и 3900 (5) звеньев

связывания γ для различных концентраций и степени полимеризации полиэлектролита. Величина γ определялась с помощью уравнения [1]

$$\frac{R_{\theta}}{K} = M_{pe}(1 + \gamma)^2 + M_m \left(\frac{C_m}{C_{pe}} - \gamma \right),$$

где $K = 4\pi^2 m^2$, M_m и M_{pe} — молярные массы, C_m и C_{pe} — концентрации мицелл и полиэлектролита в растворе соответственно, m — число ассоциированных групп.

Зависимости параметра γ от степени полимеризации L для различных концентраций полиэлектролита (рис. 4) показывают, что чем больше концентрация полиэлектролита в растворе, тем больше число мицелл в комплексе мицелла-полиэлектролит. Увеличение же длины полииона приводит к линейному росту параметра только при больших концентрациях полиэлектролита. При малых концентрациях полиэлектролита зависимость γ от C_{pe} немонотонна: при средних из исследованных значений L наблюдается уменьшение числа мицелл, образующих комплекс

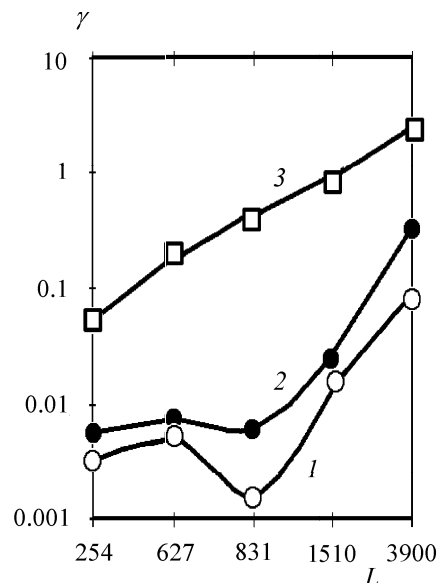


Рис. 4. Зависимости степени связывания комплекса мицелла-полиэлектролит γ от степени полимеризации (в звеньях) для различной концентрации полиэлектролита в растворе: $5 \cdot 10^{-4}$ (1), 10^{-3} (2) и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3)

с полиэлектролитом. То есть путем изменения концентрации и степени полимеризации полиэлектролита в растворе можно регулировать количество образующихся комплексов.

Таким образом, результаты исследования статического рассеяния света полимер-мицеллярными растворами показали, что структура и концентрация образующихся комплексов зависят от концентрации полиэлектролита и длины его полииона. Причем в то время как при увеличении степени полимеризации молярная масса комплекса мицелла-полиэлектролит уменьшается, степень связывания полиионов и мицелл в комплексе увеличивается.

Литература

1. Li Y., Dubin P.L., Dautzenberg H. et al. // *Macromolecules*. 1995. **28**. P. 6795.
2. Дубровина Л.В., Тимофеева Г.И., Бронштейн Л.В. и др. // *Высокомолек. соед.* 1999. **A41**, № 5. С. 583.
3. Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. *Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1993.
4. Левшин Л.В., Салецкий А.М. *Оптические методы исследования молекулярных систем*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1994.
5. Эскин В.Е. *Рассеяние света растворами полимеров*. М.: Наука, 1973.

Поступила в редакцию
11.05.01