

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и условных обозначений	5
Введение	7
ГЛАВА 1. Процессы самоорганизации в смешанных растворах полиэлектролитов и ПАВ (литературный обзор).....	17
§ 1.1 Комплексообразование полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ	17
§ 1.1.1 Природа взаимодействий полиэлектролитов с ПАВ в водных средах	17
§ 1.1.2 Фазовое состояние систем полиэлектролит – ПАВ – вода	27
§ 1.1.3 Факторы, влияющие на комплексообразование в системе полиэлектролит – ПАВ	29
§ 1.1.4 Особенности связывания ПАВ полиэлектролитами в водно- органических средах	33
§ 1.1.5 Свойства и перспективы практического применения комплексов полиэлектролит – ПАВ	36
§ 1.2 Состояние катионных полиэлектролитов в водных и водно- органических средах	40
§ 1.3 Самоорганизация анионных ПАВ в водно-органических средах ..	54
§ 1.4 Физико-химические свойства водно-спиртовых растворителей и особенности комплексообразования в смешанных средах.....	70
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть.....	83
§ 2.1 Объекты исследования	83
§ 2.2 Получение комплексов полиэлектролит – ПАВ и приготовление растворов	88
§ 2.3 Методы исследования.....	89
§ 2.4 Определение погрешностей измерений.....	101
ГЛАВА 3. Физико-химическое состояние синтетических и природных	

катионных полиэлектролитов в водно-спиртовых средах	103
§ 3.1 Ионизационное и конформационное состояние катионных полиэлектролитов.....	103
§ 3.2 Агрегация хитозана в растворах.....	116
§ 3.3 Влияние молекулярной массы и плотности ионогенных групп на физико-химические свойства катионных полиэлектролитов	123
ГЛАВА 4. Самоорганизация анионных ПАВ в водно-спиртовых растворах.....	131
§ 4.1 Мицеллообразование алкилсульфатов натрия в растворах	131
§ 4.2 Влияние длины углеводородного радикала ПАВ на мицеллообразование алкилсульфатов натрия.....	144
§ 4.3 Термодинамические характеристики мицеллообразования алкилсульфатов натрия.....	149
ГЛАВА 5. Формирование комплексов катионных полиэлектролитов и анионных ПАВ в водно-спиртовых средах	159
§ 5.1 Влияние состава и природы среды на формирование комплексов полиэлектролит – ПАВ	159
§ 5.2 Устойчивость комплексов полиэлектролит – ПАВ и кооперативность связывания ПАВ полиэлектролитами	180
§ 5.3 Конформационные превращения катионных полиэлектролитов в процессе формирования комплексов полиэлектролит – ПАВ	193
§ 5.4 Фазовое состояние и структура комплексов полиэлектролит – ПАВ	196
ГЛАВА 6. Влияние природы полиэлектролитов и ПАВ на формирование комплексов в водно-спиртовых средах.....	217
§ 6.1 Влияние плотности ионогенных групп катионных полиэлектролитов.....	217
§ 6.2 Влияние молекулярной массы катионных полиэлектролитов	224
§ 6.3 Влияние длины алкильного радикала анионных ПАВ.....	230

ГЛАВА 7. Свойства комплексов катионных полиэлектролитов и анионных ПАВ в водно-спиртовых средах	240
§ 7.1 Солюбилизирующие свойства комплексов полиэлектролит – ПАВ..	240
§ 7.2 Поверхностная активность комплексов полиэлектролит – ПАВ.....	245
§ 7.3 Стабилизирующие свойства комплексов полиэлектролит – ПАВ по отношению к дисперсным системам.....	251
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	259
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	263

Список сокращений и условных обозначений

ПЭ – полиэлектролит

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПКК – полимер-коллоидный комплекс

ХТЗ – хитозан (сополимер N-ацетил-D-глюкозамина и D-глюкозамина)

П4ВП – поли-4-винилпиридин

ПВПБ – поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромид

ДМБАЭМХ - N,N-диметил,N-бензиламмонийэтилметакрилат хлорид

ПДМБАЭМХ – поли-N,N-диметил,N-бензиламмонийэтил-
метакрилат хлорид

ПЭХГДМА – полиэпихлоргидриндиметиламина

ДС – децилсульфат натрия

ДДС – додецилсульфат натрия

ТДС – тетрадецилсульфат натрия

ЦПБ – цетилпиридиний бромид

MeOH – метанол

EtOH – этанол

PrOH – пропанол

BuOH – бутанол

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

ККА – критическая концентрация ассоциации

ДРС – динамическое рассеивание света

КСД – коэффициент самодиффузии

A – оптическая плотность

ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя

M – молекулярная масса

M_η – средневязкостная молекулярная масса

M_w – среднемассовая молекулярная масса

N – среднее число макромолекул, включенных в ассоциат

P – степень полимеризации

β – степень кватернизации

β^* – степень связывания противоионов

α – степень ионизации

ξ – электрокинетический потенциал

СД – степень деацетилирования

ρ – критический параметр упаковки

θ – степень связывания

θ_{\max} – максимальная степень связывания

K_d – константа диссоциации

U – параметр кооперативности

Z – относительное содержание ПАВ и ПЭ в растворе

X – массовая концентрация

$c_{\text{ПАВ}}$ – общая концентрация ПАВ

$c^p_{\text{ПАВ}}$ – равновесная концентрация ПАВ

сиг – концентрация ионогенных групп полиэлектролита

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы и степень ее разработанности.

Новым направлением в создании материалов является получение самоорганизующихся структурированных на микро- и наноуровнях полимерных систем с уникальными свойствами. Движущими силами самоорганизации являются нековалентные межмолекулярные взаимодействия различной природы: гидрофобные, ван-дер-ваальсовы, водородные связи. Полимер-коллоидные комплексы (ПКК), образованные синтетическими и природными полиэлектролитами (ПЭ) с противоположно заряженными ионами мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются примером таких систем.

Обширные возможности для направленного изменения свойств комплексов ПЭ – ПАВ путем вариации химической природы ПЭ и ПАВ, а также условий их получения обуславливают широкое применение комплексов ПЭ – ПАВ в качестве компонентов новых полимерных материалов: флокулянтов, сорбентов, катализаторов, стабилизаторов дисперсных систем, лекарственных препаратов, косметических и моющих средств.

Изучение ассоциативных взаимодействий ПЭ и ПАВ представляет интерес для моделирования структурообразования биополимеров и липидов клеточных мембран живых организмов. Исключительно перспективным направлением является применение систем на основе ПЭ и ПАВ в генной терапии для лечения наследственных и приобретенных заболеваний посредством введения в клетки молекул ДНК для кодирования отсутствующих или поврежденных генов. Обширной областью применения комплексов ПЭ – ПАВ является биоинкапсулирование – получение полимерных систем в виде нано- и микрокапсул и полимерных пленок с целью адресной доставки, хранения, защиты и контролируемого

высвобождения как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных биологически активных соединений.

В последние десятилетия предметом наиболее интенсивных исследований являются природные полиэлектролиты. Уникальность химической структуры и функциональное разнообразие в сочетании с биосовместимостью, биоразлагаемостью, экологической безопасностью и неограниченно воспроизводимой сырьевой базой открывают широкие возможности для их практического применения.

Центральной задачей физической химии растворов является изучение и установление характера взаимодействия растворенного вещества и растворителя, выявление роли растворителя в процессах комплексообразования. Важным аспектом создания новых самоорганизующихся систем на основе ПЭ и ПАВ является выявление влияния природы и состава среды на механизм формирования комплексов, их устойчивость, фазовое состояние и свойства. Использование смешанных водно-органических растворителей можно добиться изменения интенсивности электростатических и гидрофобных взаимодействий, которые определяют физико-химическое поведение полиэлектролитов и ПАВ и их комплексообразование в растворе. Интерес к таким средам обусловлен как потребностью детального исследования процессов, происходящих в системах ПЭ – ПАВ, моделирующих процессы самоорганизации макромолекул биополимеров, так и необходимостью решения практических задач, связанных с расширением применения ПКК в катализе, медицине, косметической промышленности, нефтедобыче и т.д.

Однако фундаментальные физико-химические закономерности самоорганизации ПЭ и ПАВ в смешанных средах не подвергались детальному исследованию, поскольку подавляющее большинство имеющихся в мировой литературе исследований посвящено изучению водных растворов комплексов. Количество работ, посвященных изучению влияния природы и состава среды на ассоциативные взаимодействия

полиэлектролитов с ПАВ и свойства комплексов на их основе, ограничено. Остается невыясненным характер влияния химической природы ПЭ и ПАВ на формирование комплексов в подобных средах. Не изучены коллоидно-химические свойства комплексов ПЭ – ПАВ в смешанных растворителях.

Вышеизложенное позволяет заключить, что выявление роли природы и состава среды в процессах самоорганизации синтетических и природных полиэлектролитов с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами является *актуальной проблемой*. Установление характера влияния природы полиэлектролита и ПАВ, а также внешних условий на формирование и свойства полимер-коллоидных комплексов в смешанных средах открывает новые возможности для получения самоорганизующихся структурированных полимерных систем с заданными свойствами и позволит расширить прикладной потенциал систем на основе полиэлектролитов и ПАВ.

Цель работы – установление физико-химических закономерностей формирования комплексов синтетических и природных катионных полиэлектролитов с анионными ПАВ в смешанных водно-спиртовых средах и выявление взаимосвязи состава комплексов и среды с их свойствами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Изучение конформационного и ионизационного состояния катионных полиэлектролитов в водно-спиртовых средах.
2. Выявление особенностей самоорганизации анионных ПАВ в смешанных водно-спиртовых растворителях.
3. Исследование влияния природы и состава среды на формирование и устойчивость комплексов катионных полиэлектролитов с анионными ПАВ.
4. Выявление относительного вклада различных конкурирующих взаимодействий в процессе ассоциации катионных полиэлектролитов с анионными ПАВ и анализ данных в рамках моделей кооперативного связывания.

5. Изучение фазового состояния и структуры комплексов ПЭ – ПАВ в смешанных средах.
6. Оценка влияния природы полиэлектролитов, ПАВ и условий получения комплексов на ассоциацию полиэлектролитов и ПАВ в водно-спиртовых средах.
7. Исследование коллоидно-химических свойств комплексов ПЭ – ПАВ.

Научная новизна.

Впервые получены систематические данные по влиянию состава и природы среды, характеристик полимера (молекулярная масса, плотность заряда вдоль полимерной цепи) и ионной силы раствора на ионизационное и конформационное состояние синтетических и природных катионных ПЭ в водно-спиртовых средах.

На основе комплексного изучения процессов самоорганизации алкилсульфатов натрия в водно-спиртовых средах установлен характер влияния состава, природы водно-спиртовых растворителей, длины алкильного радикала ПАВ и температуры на мицеллообразование алкилсульфатов. Определены термодинамические параметры мицеллообразования и количественные характеристики смешанных мицелл ПАВ – спирт.

Впервые проведено систематическое исследование комплексообразования катионных синтетических и природных ПЭ с алкилсульфатами натрия в водно-спиртовых средах. Установлен характер влияния состава смешанного растворителя и природы неводного компонента на количественные характеристики связывания алкилсульфатов натрия, устойчивость комплексов, конформационные превращения макромолекул ПЭ и фазовое поведение системы. Показана возможность управления процессом получения устойчивых полимер-коллоидных комплексов путем варьирования состава и природы среды.

Обнаружено усиление полиэлектролитных свойств катионных ПЭ, мицеллообразующей способности алкилсульфатов натрия и межчастичных

взаимодействий ПЭ – ПАВ в смешанных растворителях с содержанием этанола и пропанола до 10-20 об. % и бутанола-1 до 1-5 об. % и их ослабление при более высоких концентрациях этанола, пропанола, бутанола-1, а также любых соотношениях вода – метанол.

Впервые установлено соответствие между комплексообразующей способностью катионных ПЭ по отношению к алкилсульфат-ионам и особенностями физико-химического состояния ПЭ и ПАВ в смешанных средах, а также структурными характеристиками смешанных растворителей вода – спирт.

Выявлены факторы, влияющие на формирование комплексов катионный ПЭ – анионное ПАВ в бинарных растворителях вода – спирт. Установлено, что характер влияния природы ПЭ, ПАВ и условий получения комплексов сохраняется в смешанных средах с содержанием спиртов 5-30 об. %.

Разработаны подходы к получению комплексов ПЭ – ПАВ с заданными объемными и поверхностными свойствами путем варьирования состава и природы растворителя.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Установленные в работе закономерности связывания катионных ПЭ и противоположно заряженных мицеллообразующих ПАВ в водно-спиртовых средах вносят вклад в развитие физико-химии систем полиэлектролит – ПАВ и способствуют расширению представлений о роли растворителя в процессах самоорганизации синтетических и природных амфифильных соединений в смешанных водно-органических растворителях.

Полученные количественные данные по влиянию состава и природы среды на характеристики связывания ПАВ полиэлектролитами, устойчивость комплексов открывают возможности для прогнозирования применения новых полимерных материалов на основе ПЭ и ПАВ в качестве высокоэффективных сорбентов, флокулянтов, пенообразователей,

стабилизаторов, систем для адресной доставки, защиты и хранения биологически активных соединений.

Результаты исследований отражены в курсе лекций и лабораторном практикуме по дисциплине «Физико-химические основы самоорганизации в растворах полиэлектролитов и ПАВ» для подготовки магистров по направлению «Химическая технология».

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда НИОКР РТ (07-7.4-119/2001-2002 гг.), Академии наук РТ (договора № 07-7.4.2/2002-2008 гг.), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты РФФИ 13-03-97035 р_поволжье_a, 15-03-01399_a).

Методология и методы исследования.

При проведении исследований применялся комплексный подход к изучению комплексообразования в смешанных средах, который заключался в первоначальном исследовании физико-химического состояния катионных ПЭ и анионных ПАВ в водно-спиртовых растворителях, затем изучении закономерностей формирования комплексов ПЭ – ПАВ, выявлении влияния факторов, определяющих связывание ПАВ, и исследовании коллоидно-химических свойств комплексов. В работе использованы методы потенциометрии, вискозиметрии, кондуктометрии, флуоресцентной спектроскопии, ИК-спектроскопии, ЯМР-самодиффузии, динамического рассеяние света, турбидиметрии, тензиометрии, седиментационный и элементный анализ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные данные по исследованию конформационного и ионизационного состояния синтетических и природных катионных полиэлектролитов в водно-спиртовых средах. Оценка влияния состава и природы среды, характеристик полимера и ионной силы раствора на физико-химическое состояние полиэлектролитов в смешанных растворителях.
2. Результаты исследования самоассоциации алкилсульфатов натрия в водно-спиртовых растворах. Факторы, определяющие закономерности

мицеллообразования, количественные характеристики смешанных мицелл ПАВ – спирт и термодинамические параметры мицеллообразования.

3. Результаты экспериментальных исследований влияния состава смешанных растворителей вода–спирт и природы спирта на количественные характеристики связывания алкилсульфатов натрия катионными полиэлектролитами, конформационное состояние и устойчивость полимер-коллоидных комплексов. Данные по фазовому поведению систем полиэлектролит – ПАВ – вода – спирт и структуре комплексов.

4. Оценка относительного вклада электростатических и гидрофобных взаимодействий в связывание алкилсульфатов натрия катионными полиэлектролитами и анализ экспериментальных данных в рамках моделей кооперативного связывания.

5. Экспериментальные данные по изучению влияния химической природы полиэлектролитов, длины углеводородного радикала алкилсульфатов натрия, ионной силы раствора и температуры на формирование комплексов ПЭ – ПАВ в водно-спиртовых растворителях.

6. Результаты исследований солюбилизующих, поверхностных и стабилизирующих по отношению к дисперсным системам свойств комплексов полиэлектролитов и алкилсульфатов натрия в водно-спиртовых средах. Взаимосвязь количественных характеристик связывания ПАВ и коллоидно-химических свойств комплексов.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность результатов обеспечена воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современных методов исследования, и сопоставлением большого числа экспериментальных и расчетных параметров.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях: 13th International Symposium on Surfactant in Solutions (Florida, USA, 2000); IX, XV, XVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных

систем» (Яльчик, 2002, 2008, 2009); International symposium «Colloid and interface technology. Fundamentals and applications» (Lund, Sweden, 2002); Научно-методической конференции «III Кирпичниковские чтения» (Казань, 2003); XVII - XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003; Москва, 2007; Волгоград, 2011); Международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века» (Москва, 2005); II, III, V, XI конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2006, 2007, 2009, 2015); XVI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2006); XI Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Самара, 2006); IV, V Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-веку» (Москва, 2007, 2010); 6th International Symposium «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (Saint Petersburg, 2008); XII, XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС» (Казань, 2008, 2009); XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Казань, 2009); Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт Петербург, 2009; Казань, 2012); Научной школе с международным участием «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2011); I Всероссийском симпозиуме по поверхностно-активным веществам «От коллоидных систем к нанохимии» (Казань, 2011); VI конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2011); 26th Conference of the European Colloid and Interface society (Malmo and Lund, Sweden, 2012); Первой всероссийской конференции по жидким кристаллам (Иваново, 2012); Научной школе с международным участием «Новые материалы и технологии переработки полимеров» (Казань, 2012); IV International Conference On Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics (Moscow, 2013); VIII, XII Всероссийской конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах»

(Иваново, 2001, 2015); Отчетных конференциях ФГБОУ ВПО «КНИТУ» (Казань, 2001-2015).

Личный вклад автора.

Результаты исследований, представленные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии. Личный вклад автора состоит в выборе направления исследований, постановке цели и задач, выборе методов и разработке путей их экспериментальной реализации, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке выводов. Часть экспериментальных исследований проведена при участии аспирантов А.Н. Безрукова и О.А. Зинуровой. Квантово-химическое моделирование структуры комплексов ПЭ – ПАВ проводилось совместно с к.х.н. К.А. Романовой.

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 25 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 7 статей в сборниках научных трудов, 28 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературы (343 ссылки). Работа изложена на 302 страницах, содержит 123 рисунка и 52 таблицы.

Первая глава посвящена обзору литературы, в котором рассмотрены основные закономерности процессов самоорганизации синтетических и природных полиэлектролитов и ПАВ в водных и водно-органических средах. Часть обзора посвящена описанию свойств водно-спиртовых растворителей и особенностей комплексообразования в смешанных средах. Во второй главе представлены характеристики объектов исследования, описаны методы их синтеза и очистки, обоснованы методы исследования. В третьей главе обсуждаются результаты исследований физико-химического состояния катионных полиэлектролитов в водно-спиртовых средах. В четвертой главе рассмотрены закономерности самоассоциации анионных ПАВ в водных

растворах в присутствии спиртов. Пятая глава посвящена обсуждению результатов исследования закономерностей формирования комплексов катионных полиэлектролитов и анионных ПАВ в водно-спиртовых средах. В шестой главе представлены результаты изучения влияния ряда факторов на образование комплексов ПЭ – ПАВ. Седьмая глава содержит данные по исследованию коллоидно-химических свойств комплексов.

ГЛАВА 1. Процессы самоорганизации в смешанных растворах полиэлектролитов и ПАВ (литературный обзор)

§ 1.1 Комплексообразование полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ

Самоорганизация полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ приводит к образованию наноразмерных надмолекулярных структур – полимер-коллоидных комплексов [1,2]. Результаты исследований закономерностей взаимодействия в смешанных растворах ПЭ и ПАВ изложены в многочисленных монографиях, обзорах и статьях: М.М. Фельдштейна [3], И. Сатаке [4], Е. Д. Годдарда [5], К. Хаякавы и Дж. Квака [6], В.А. Кабанова [7], А.В. Билалова [8], К. Холмберга [9], Б. Линдмана [10,11], А.Р. Хохлова [12].

Для исследования систем на основе ПЭ и ПАВ применяется широкий комплекс физико-химических методов: тензиометрия [13], кондуктометрия [14], турбидиметрия [15], флуоресцентная спектроскопия [16], динамическое и статическое светорассеяние [17], ЯМР-спектроскопия [18], нейтронная и рентгеновская рефлектометрия [19], эллипсометрия [20] и т.д.

Цель настоящего обзора – представить основные теоретические и экспериментальные результаты в области получения, исследования структуры и свойств комплексов ПЭ – ПАВ.

§ 1.1.1 Природа взаимодействий полиэлектролитов с ПАВ в водных средах

ПКК – это сложные самоорганизующиеся системы, состав, строение и свойства которых определяются природой и взаимным влиянием ПЭ и ПАВ, а также условиями их получения. В соответствии с современными представлениями описание взаимодействия полимеров с ПАВ в их смешанных растворах основывается на двух подходах:

1. взаимодействие рассматривается как процесс ассоциации ПАВ с полимером, который носит сильный кооперативный характер. Связывание молекул ПАВ полиэлектролитом обсуждается с позиции модифицирующего влияния ПАВ на состояние полимера [21,22].

2. взаимодействие рассматривается с позиции мицеллообразования ПАВ на полимерной цепи. Полиэлектролит представляется «матрицей» для формирования мицелл ПАВ [3-7,23-25].

Модели не являются взаимоисключающими и обе широко используются для описания взаимодействий ПЭ – ПАВ в современной литературе. Следует отметить, что модель связывания в большей степени применима для оценки взаимодействия ПАВ с сополимерами, в составе которых присутствуют гидрофобные группы. Модель мицеллообразования используется для установления закономерностей взаимодействия ПАВ с гидрофильными гомополимерами. Структуру комплекса ПЭ – ПАВ в растворах ионных ПАВ и гомополимеров можно представить известной моделью «жемчужного ожерелья», согласно которой молекулы ПАВ образуют мицеллоподобные агрегаты вдоль полимерной цепи (рисунок 1.1) [9]. Формирование упорядоченной мицеллярной фазы при образовании комплекса подтверждается рентгенографическими исследованиями [24].

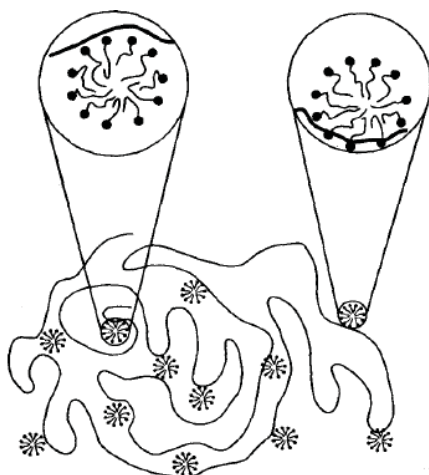


Рисунок 1.1 – Модель «жемчужного ожерелья» [9]

В работе [25] на примере системы полиакрилат натрия – алкилтриметиламмоний бромид доказано, что именно формирование внутримолекулярной мицеллоподобной фазы является необходимым условием для образования устойчивых комплексов ПЭ – ПАВ.

За ассоциацию ПАВ с ПЭ отвечают межмолекулярные взаимодействия различной природы: электростатические, гидрофобные, ван-дер-ваальсовы, водородные связи [26-28].

В случае ПЭ и противоположно заряженных дифильных ионов ПАВ определяющими являются электростатические взаимодействия. Наличие в растворе макроиона и противоположно заряженных ионов ПАВ приводит к появлению между ними сильного электростатического притяжения. В результате электростатических взаимодействий происходит перенос ионов ПАВ из объема раствора в область, занятую макромолекулой [29].

Процесс взаимодействия ПЭ с противоположно заряженными ионами ПАВ можно описать реакцией обмена, в результате которой образуется комплекс ПЭ – ПАВ и наблюдается выделение в раствор низкомолекулярных противоионов (рисунок 1.2) [30]:

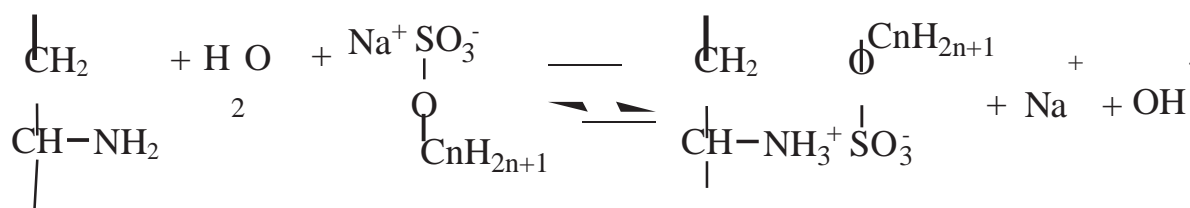


Рисунок 1.2 – Схема электростатического взаимодействия ПЭ с противоположно заряженными ионами ПАВ [30]

Молекулы ПАВ, включенные в комплекс, взаимодействуют между собой по гидрофобному механизму и сегрегированы во внутримолекулярные мицеллы. По аналогии с ККМ, концентрация ПАВ, при которой начинается формирование мицеллоподобных кластеров ПАВ в микрообъеме макромолекулы, называется критической концентрацией ассоциации (ККА) (рисунок 1.3) [9].

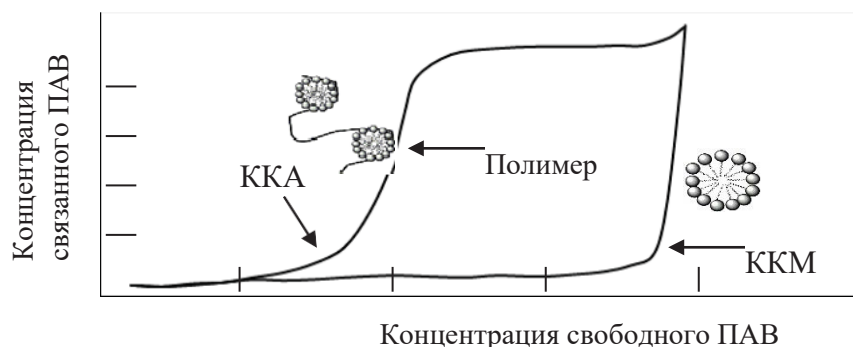


Рисунок 1.3 – Изотерма связывания ПАВ полимером в зависимости от концентрации свободного ПАВ [9]

Отношение ККА / КKM для гибкоцепных полиионов составляет около 1/60 и 1/4 – для жесткоцепных [31]. Факт снижения концентрации, соответствующей началу самоагрегации ПАВ в присутствии ПЭ, получил объяснение на основании экспериментальных и теоретических исследований комплексов полиэлектролитных сеток с противоположно заряженными ПАВ, выполненных под руководством А.Р. Хохлова [32-34]. Авторы объясняют это следующими причинами. Во-первых, ионы ПАВ эффективно сорбируются полиэлектролитным гелем, в результате чего концентрация ионов ПАВ в сетке становится значительно больше, чем во внешнем растворе, и превышает критическую концентрацию ассоциации. Во-вторых, при образовании мицелл в геле их заряд экранируется зарядами сетки, которые в отличие от подвижных противоионов ПАВ в растворе не обладают энтропией независимого трансляционного движения, и энтропийные потери в данном случае намного ниже.

Количественное описание ассоциации ПАВ с полиэлектролитами основывается на термодинамических моделях агрегирования дифильных молекул ПАВ в присутствии полииона и противоионов (рисунок 1.4) [35].

Свободная энергия ΔG образования одной мицеллы из N молекул ПАВ в смешанном растворе ПЭ – ПАВ определяется вкладом различных взаимодействий [36]:

$$OG = -kTN \ln(c_{CAC} / c_w) - \zeta Nn + kT\psi N \ln((fc_p + c_{salt}) / c_w) + OG_{cor}, \quad (1.1)$$

где c_{CAC} – критическая концентрация ассоциации ПАВ, c_p – концентрация ПЭ, c_w и c_{salt} – концентрации воды и электролита, n – число атомов углерода в алкильном радикале молекулы ПАВ, ψ – выигрыш в свободной энергии, который приходится на один атом углерода в алкильной цепи, f – доля противоионов, сконденсированных на макроионе.

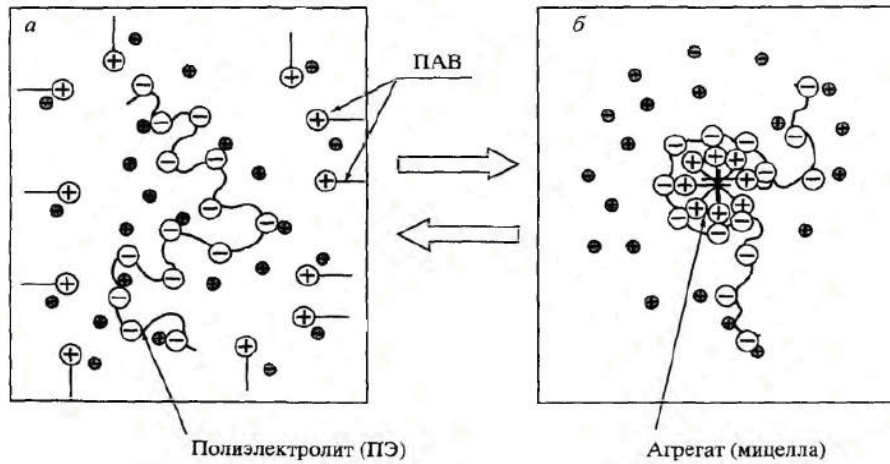


Рисунок 1.4 – Схема термодинамического процесса агрегирования в смешанном растворе ПЭ и ПАВ [35]

Первый член уравнения 1.1 описывает потерю трансляционной энтропии при перемещении N молекул ПАВ (рисунок 1.5, а) из раствора во внутримолекулярную мицеллу (член имеет положительный знак, что указывает на термодинамическую невыгодность процесса). Второй член (рисунок 1.5, б) представляет выигрыш в свободной энергии системы при взаимодействии N углеводородных радикалов длиной n в ядре мицеллы. Третий член характеризует выигрыш в свободной энергии при выделении в раствор γN противоионов (рисунок 1.5, в). Последний (корректирующий) член описывает небольшой вклад от потери конфигурационной энтропии полииона и энтропийные эффекты, обусловленные взаимодействиями алкильных цепей ПАВ.

Зависимость критической концентрации ассоциации ПАВ от длины алкильного радикала n имеет вид, аналогичный зависимости ККМ:

$$\ln c_{CAC} = A - Bn, \quad (1.2)$$

где A, B – коэффициенты для ПАВ в их индивидуальных растворах.

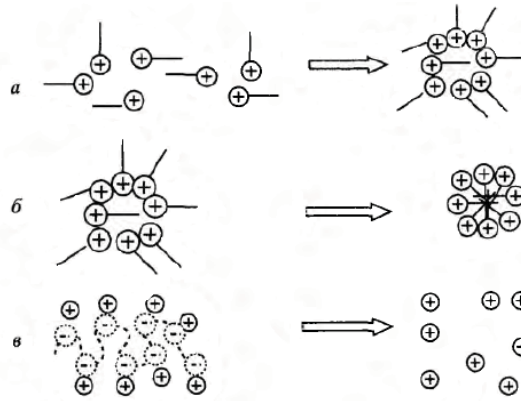


Рисунок 1.5 – Вклад различных взаимодействий в свободную энергию агрегирования ПАВ в присутствии ПЭ [36]

В условиях термодинамического равновесия процесса ассоциации ПАВ с ПЭ $\Delta G=0$. Тогда для ККА получается зависимость, учитывающая концентрацию ПЭ и соли, плотность заряда вдоль макроцепи и длину алкильных радикалов молекул ПАВ [35]:

$$\ln c_{CAC} = \frac{OG_{cor}}{kTN} + \ln c_w + \psi \ln \left| \frac{fc_p + c_{salt} \square \xi n}{c_w} \right|^{-\frac{1}{kT}} \quad (1.3)$$

И.Р. Манюровым с соавт. [37] предложена модель для определения параметров внутримолекулярного мицеллообразования в системе ПЭ – ПАВ на основании потенциометрических данных. В рамках модели раствор полимера рассматривается как двухфазная система, где первая фаза – область раствора, занятая полимерным клубком, вторая – область, свободная от полимера. Коэффициенты распределения низкомолекулярных ионов и ионов ПАВ между «фазами» определяются уравнениями:

$$c_{ион}^{II} / c_{ион}^I = K_{ион} \quad (1.4)$$

$$c_{ПАВ}^{II} / c_{ПАВ}^I = K_{ПАВ} \quad (1.5)$$

Противоионы удерживаются вблизи полимерной цепи электростатическими силами:

$$K_{ион} = \exp(-OG_{эл}/RT), \quad (1.6)$$

где $\Delta G_{эп}$ – изменение свободной энергии системы при переносе иона из бесконечности в «фазу» полимера.

Коэффициент распределения ионов ПАВ между «фазами» связан со свободной энергией перехода иона ПАВ из объема, занятого макроионом, в мицеллярную фазу:

$$K_{ПАВ}^m = \exp(-gOG_m / RT), \quad (1.7)$$

где g – среднее число агрегации ПАВ во внутримолекулярных мицеллах.

На основании проведенных расчетов показано, что свободная энергия перехода иона ПАВ во внутримолекулярную мицеллу меньше аналогичной величины для объема раствора и не зависит от плотности заряда на полимерной цепи. Размер внутримолекулярных мицелл также меньше по сравнению с мицеллами, формирующимися в отсутствие полимера.

Согласно работам К. Хаякава и И.Д. Робба [6,30] в зависимости от соотношения концентраций ПАВ и ПЭ выделяют три области формирования комплексов ПЭ – ПАВ: область начального связывания, в которой определяющую роль играют электростатические взаимодействия головных групп ПАВ с противоположно заряженными звеньями макромолекулы; область кооперативного связывания, в которой проявляется способность ПАВ к формированию мицелл; область насыщения микрообъема макромолекулы ионами ПАВ.

Связывание ПАВ полиэлектролитом характеризуется величиной степени связывания θ – долей ионогенных групп полиэлектролита, заполненных ионами ПАВ [38]:

$$\theta = \frac{c_{ПАВ} - c^P_{ПАВ}}{c_{ПЭ}}, \quad (1.8)$$

где $c_{ПАВ}$ – общая концентрация ПАВ в анализируемой системе, $c^P_{ПАВ}$ – равновесная концентрация ПАВ в растворе.

Для оценки устойчивости комплексов ПЭ – ПАВ в работах В.Д. Паутова и Е.Ф. Панарина с соавт. [38,39] предложено использовать равновесные константы диссоциации:

$$K_d = \frac{c_{ПЭ}(Z-\theta)(1-\theta)}{\theta}, \quad (1.9)$$

где Z – соотношение концентраций ионов ПАВ и ионогенных групп полиэлектролита в растворе $c_{ПАВ}/c_{ИГ}$.

Переход ионов ПАВ из объема раствора в область, занятую макроионом, происходит за счет электростатического взаимодействия. Однако, ярко выраженный кооперативный характер связывания обусловлен гидрофобными взаимодействиями алкильных радикалов электростатически связанных ионов ПАВ. И. Сатаке и Дж. Янг [4] развили теорию перехода «спираль-клубок» для молекул биополимеров Б.Н. Зима и Дж.К. Брэгга [40] применительно к связыванию ПАВ полипептидами. Авторы предложили в качестве критерия кооперативности связывания ПАВ использовать параметр кооперативности U , представляющий собой константу равновесия процесса агрегации комплексно связанных с полиэлектролитом молекул ПАВ:



$$U = [OO][DD]/[OD]^2, \quad (1.11)$$

где OO – соседние свободные центры связывания на макроионе, DD – занятые центры связывания.

Уравнение кооперативного связывания ПАВ выражается следующим образом:

$$K_U = K_0 \cdot U = \frac{1}{(c^p)_{0,5}^p}, \quad (1.12)$$

где K_0 – константа связывания в случае изолированного расположения молекул ПАВ, K_U – константа связывания в случае установившейся связи между соседними центрами связывания на макроионе, $(c^p)_{0,5}$ – равновесная концентрация ПАВ при степени связывания $\theta=0,5$.

Соответственно, параметр кооперативности U можно определить из наклона изотермы связывания при степени связывания θ , равной 0,5:

$$\left\{ \frac{d\theta}{d\ln c_{\text{ПАВ}}} \right\}_{\theta=0,5} = \frac{\sqrt{U}}{4}. \quad (1.13)$$

Если параметр кооперативности $U = 1$ – процесс является некооперативным, при $U > 1$ начальное связывание ПАВ полиэлектролитом облегчает связывание последующей молекулы и процесс является кооперативным.

Процесс формирования ПКК сопровождается значительными конформационными изменениями полииона. Макромолекулы, входящие в состав комплекса ПЭ – ПАВ, приобретают более компактные конформации по сравнению с исходными (рисунок 1.6) [41-44]. В работах А.Я. Третьяковой с соавт. [41,42] показано, что электростатическое связывание анионных ПАВ катионными ПЭ приводит к нейтрализации заряда макроиона и его гидрофобизации. Процесс сопровождается компактизацией макромолекулярного клубка и снижением вязкости систем до значений, близких к вязкости растворителя.



Рисунок 1.6 – Схематическое представление конформационных изменений меченой пиреном полиакриловой кислоты в процессе образования ПКК с додецилтриметиламмоний бромидом [43]

В работе [44] методом флуоресцентной микроскопии визуализированы флуоресцентно-меченные молекулы ДНК в растворе. Показано, что в отсутствие ПАВ молекулы ДНК имеют конформацию развернутого клубка с характеристическими размерами h около 3,3 мкм (рисунок 1.7, а). При увеличении концентрации ПАВ в растворе до 10^{-5} моль/л размер молекулы

уменьшается до 0,8 мкм (рисунок 1.7, б). Молекулы ДНК переходят в компактную конформацию, изображение которых представляется в виде отдельных глобул.

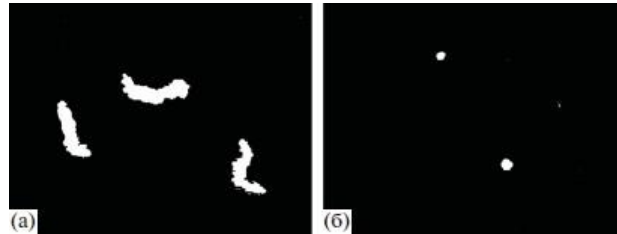


Рисунок 1.7 – Изображения одиночных молекул ДНК при различных концентрациях ПАВ (концентрация ДНК = 6×10^{-7} моль/л, концентрация ЦТАБ = $1,0 \times 10^{-9}$ (а) и $1,0 \times 10^{-5}$ моль/л (б)) [44]

А.В. Билаловым, И.Р. Манюровым и А.Я. Третьяковой [45] обнаружено, что при увеличении концентрации ПАВ в области насыщения макромолекулярного клубка происходит «лавиный» переход ионов ПАВ, связанных полиэлектролитом, в объем раствора, что сопровождается конденсацией противоионов и снижением степени связывания. Авторы, на основании совокупности экспериментальных данных и современных представлений о конформационных превращениях в растворах ПЭ (работы А.Р. Хохлова с соавт. [32-34]) предположили, что причиной наблюдаемой в области насыщения аномалии является конформационный переход «клубок-глобула» (рисунок 1.8).

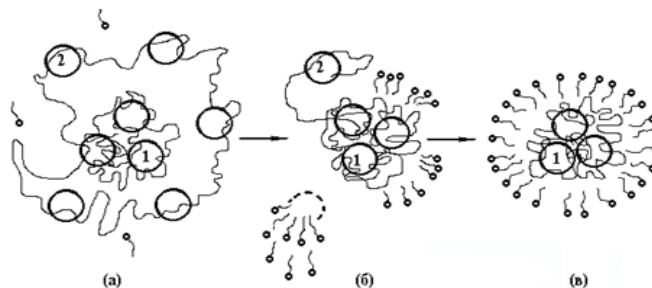


Рисунок 1.8. Переход «клубок – глобула» в водных растворах [45]
 а – состояние ПКК в области насыщения; б – состояние ПКК в области перехода; в – состояние ПКК после завершения перехода, где 1 – эффективные, 2 – неэффективные внутримолекулярные мицеллы ПАВ

По мере включения ПАВ в объем клубка макромолекула сжимается, суммарная плотность заряда увеличивается. При достижении некоторой критической плотности заряда макромолекула коллапсирует: противоионы «втягиваются» в глобулярный комплекс, «неэффективные» внутримолекулярные мицеллы разрушаются и молекулы ПАВ высвобождаются из объема комплекса.

§ 1.1.2 Фазовое состояние систем полиэлектролит – ПАВ – вода

Одним из уникальных свойств, позволяющих относить комплексы ПЭ – ПАВ к так называемым «умным полимерам» («smart» или «intelligent» polymer), является их способность изменять свое фазовое состояние при незначительном изменении внешних факторов [46]. В зависимости от химической природы компонентов комплекса (молекулярной массы ПЭ, жесткости цепи, плотности заряда на полимерной цепи, длины алкильного радикала ПАВ) и условий проведения реакции (рН среды, ионной силы, температуры) комплексы ПЭ – ПАВ могут быть как растворимыми, так и нерастворимыми в водных и водно-солевых средах [47-49].

Фазовое состояние систем ПЭ – ПАВ может быть охарактеризовано фазовой диаграммой для трехкомпонентных систем (рисунок 1.9) [9].

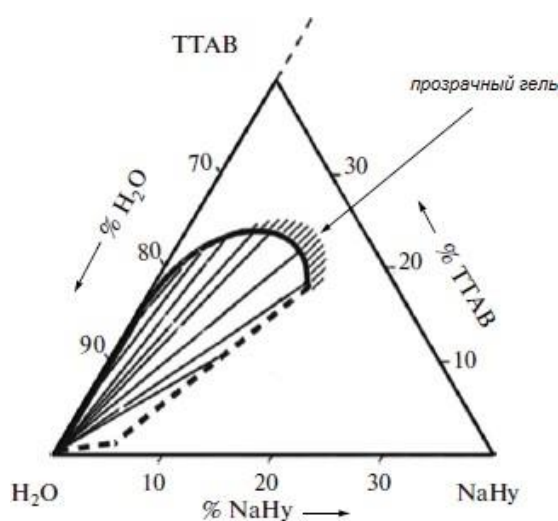


Рисунок 1.9 – Фазовая диаграмма смеси гиалуроната натрия и тетрадецилтриметиламмоний бромид в воде [9]

Смеси противоположно заряженных ПЭ и ПАВ демонстрируют сильное ассоциативное поведение, что приводит к разделению системы на две фазы: разбавленный раствор и фаза, обогащенная полиэлектролитом и ПАВ. Концентрированная фаза может быть твердой или жидкой по своей природе.

Фазовое состояние системы ПЭ – ПАВ в водных средах удобно представлять в виде схемы, отражающей изменение соотношения концентраций ПАВ и ПЭ в системе Z (рисунок 1.10) [47].

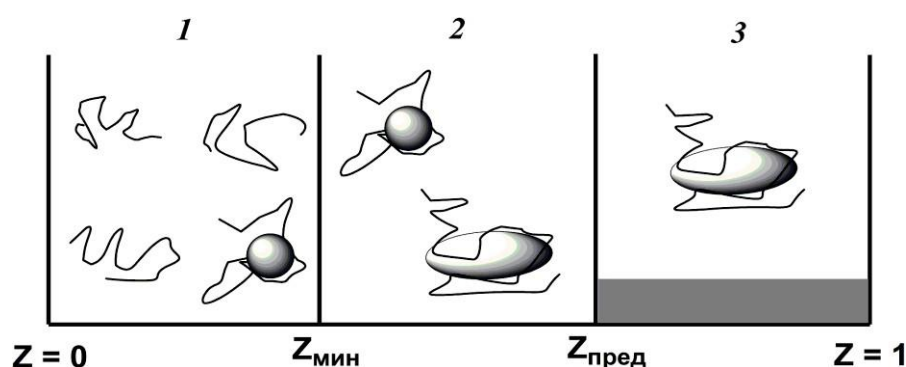


Рисунок 1.10 – Схематическое изображение фазового состояния системы ПЭ – ПАВ при различном соотношении концентраций компонентов Z [47]

В первой области, при $Z < Z_{\text{мин}}$ в растворе происходит формирование растворимых в воде комплексов ПЭ – ПАВ. Несвязанные с ПАВ макромолекулы ПЭ одновременно сосуществуют в растворе с частицами комплекса состава $\varphi = \varphi_{\text{мин}}$. Увеличение содержания ПАВ в данной области сопровождается ростом массового соотношения между частицами комплекса и свободными макромолекулами ПЭ.

Во второй области составов при $Z_{\text{мин}} \leq Z \leq Z_{\text{пред}}$ в растворе обнаруживаются только частицы комплекса, состав которых φ практически совпадает с соотношением концентраций ПАВ и ПЭ Z . Области 1 и 2 на схеме, приведенной на рисунке 1.10, могут быть вырождены, так как степень полимеризации ПЭ намного превышает минимальное число агрегации ПАВ

и значение минимального состава комплекса оказывается близким к нулю. При $Z = Z_{\text{пред}}$ в системе образуется комплекс состава $\varphi_{\text{пред}}$.

В третьей области составов при $Z > Z_{\text{пред}}$ дальнейшая гидрофобизация частиц комплекса приводит к тому, что количество участков макроцепей, оставшихся свободными, становится недостаточным для удержания частиц комплекса в растворе. В системе наблюдается диспропорционирование – происходит выпадение в осадок комплекса близкого к заряд-зарядовой стехиометрии, а в объеме раствора остается комплекс состава $\varphi_{\text{пред}}$. Причины явления диспропорционирования в смешанных растворах ПЭ и ПАВ детально рассмотрены в работе [50].

В работах [9-11] показано, что степень фазового разделения в системе ПЭ – ПАВ – H_2O сильно возрастает с увеличением молекулярной массы полиэлектролита и длины углеводородного радикала ПАВ. При добавлении в систему низкомолекулярного электролита фазообразование подавляется вплоть до полного отсутствия. На примере взаимодействия поли-N-этил-4-винилпиридиниевых катионов с анионными ПАВ [47,51] продемонстрировано влияние ряда факторов на механизм фазового разделения. Авторами установлено, что увеличение степени полимеризации поликатиона способствует разделению фаз, а рост плотности заряда на макроцепи препятствует данному процессу. При наличии в полимерной цепи достаточно протяженных неионогенных фрагментов образование нерастворимых комплексов не происходит.

§ 1.1.3 Факторы, влияющие на комплексообразование в системе полиэлектролит – ПАВ

Эффективность связывания ПАВ полиэлектролитами и устойчивость образующихся комплексов зависят от химического строения ПЭ и ПАВ (природы, содержания и распределения функциональных групп; молекулярной массы ПЭ, гибкости полимерной цепи), концентрации и соотношения компонентов, а также внешних условий (природы

растворителя, температуры, рН, ионной силы раствора). Остановимся на отдельных исследованиях, посвященных изучению влияния данных факторов на комплексообразование катионных ПЭ с анионными ПАВ в водных и водно-солевых средах.

Результаты работ В.Д. Паутова с соавт. [38,39] по изучению внутримолекулярной подвижности макромолекул сополимеров винилпирролидонвиниламин и винилпирролидон-диэтиламиноэтилметакрилат при взаимодействии с алкилсульфатами показали, что увеличение содержания ионогенных групп ПЭ от 15 до 19 % приводит к уменьшению констант диссоциации комплексов ПЭ – ПАВ в 2 раза. В работе [51] А.Я. Третьяковой и А.В. Билаловым на примере взаимодействия частично кватернизованного поли-4-винилпиридина с додецилсульфатом натрия (ДДС) выявлено преобладание гидрофобного связывания ПАВ полиэлектролитами, содержащими протяженные неионогенные фрагменты. Зависимость параметра кооперативности U от степени кватернизации β ПЭ носит экстремальный характер. С ростом содержания ионогенных групп в ряду $\beta=49\div 71$ % кооперативный характер связывания ДДС усиливается, но для образцов ПЭ с $\beta < 50$ % подобная зависимость не выполняется. К.Б. Мусабековым с соавт. [52] также приводятся данные, указывающие на немонотонный характер зависимости параметров связывания анионного ПАВ сополимерами N-винилпирролидона в водных растворах от плотности ионогенных групп. Авторами высказано следующее предположение. Компактизация макромолекулярного клубка в процессе электростатического связывания ПАВ может приводить к блокированию части ионогенных групп ПЭ внутри гидрофобных областей, что приводит к снижению степени связывания ПАВ.

Увеличение молекулярной массы ПЭ способствует усилению кооперативности связывания ПАВ за счет роста плотности центров связывания на полиионе [53]. К.Б. Мусабековым и Ж.А. Абиловым [54] установлено, что при повышении длины цепи катионного ПЭ степень

связывания анионного ПАВ увеличивается. Однако авторы утверждают, что данная зависимость выполняется в пределах определенных значений молекулярной массы ПЭ.

В работе М.В. Отдельновой с соавт. [55] на примере образования комплексов поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида (ПЭП) с ДДС показано, что степень полимеризации ПЭ оказывает решающее влияние на структуру комплексов в растворе. В случае высокомолекулярного ПЭП со степенью полимеризации $P=2000$ частица комплекса содержит один поликатион и мицеллярная фаза образуется в пределах одной макромолекулы (рисунок 1.11, а). Комплексы на основе ПЭ с меньшей молекулярной массой (ПЭП-1000) представляют собой сильно ассоциированные частицы, в которых ламеллярная фаза ПАВ армирована цепями ПЭ (рисунок 1.11, б).

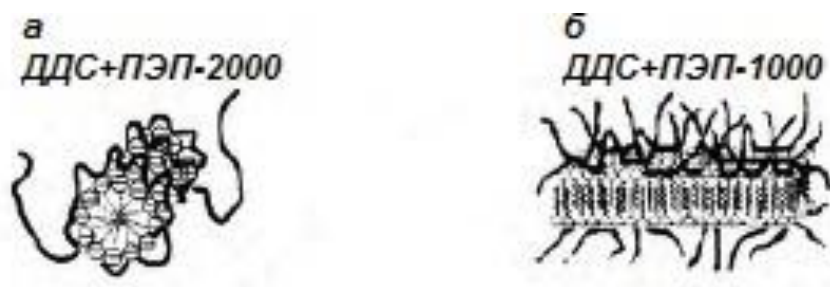


Рисунок 1.11 – Схема образования ПКК на основе ДДС и поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида различной степени полимеризации [55]

Влияние природы ПАВ на их взаимодействие с полиэлектролитами описано в работах [38,39,42,56]. На основании данных метода поляризованной люминесценции установлено, что с увеличением числа CH_2 -групп в углеводородной цепочке ПАВ стабильность комплексов алкилсульфатов натрия с сополимерами винилпирролидонвиниламин и винилпирролидондиэтиламиноэтилметакрилат увеличивается почти на два порядка [39]. Увеличение длины алкильного радикала натриевых солей высших карбоновых кислот от C_{10} до C_{16} сопровождается заметным усилением кооперативности связывания частично кватернизованным поли-4-винилпиридином и ростом устойчивости комплексов ПЭ – ПАВ [46]. Авторы

объясняют это повышением интенсивности гидрофобных взаимодействий углеводородных радикалов ПАВ, электростатически связанных с полиэлектролитом.

Электростатические взаимодействия противоположно заряженных групп ПЭ и ПАВ играют иницирующую роль в образовании комплексов ПЭ – ПАВ, поэтому ионная сила раствора должна оказывать влияние на формирование комплексов. Характер влияния ионной силы на связывание анионных ПАВ катионными полиэлектролитами в водно-солевых растворах изучен в работах [4,39,57]. При увеличении концентрации низкомолекулярной соли в растворе начало связывания ПАВ полиэлектролитами смещается в область более высоких концентраций ПАВ, а K_d комплексов увеличивается, что свидетельствует о снижении их устойчивости [4]. Если в системе преобладают гидрофобные взаимодействия неполярных фрагментов ПАВ и ПЭ, устойчивость комплексов при переходе от водных к водно-солевым растворам незначительно возрастает [57].

Методами статического, динамического светорассеяния и скоростной седиментации М.В. Отдельновой с соавт. [58] исследовано влияние температуры на надмолекулярную организацию комплексов поли-N-этил-4-винилпиридиния и ДДС в водно-солевых средах. Установлено, что снижение температуры от 20 до 10°C сопровождается дезагрегацией ПКК вплоть до молекулярно-дисперсного состояния. Гидродинамический размер, молекулярная масса комплексов и количество ионов ПАВ, входящих в состав комплекса, при этом резко уменьшаются. В работе [54] методом потенциометрического титрования выявлено усиление ассоциативного взаимодействия полиметакриловой кислотой с цетилтриметиламмоний бромидом при повышении температуры, что объясняется ростом интенсивности гидрофобных взаимодействий в системе ПЭ – ПАВ.

§ 1.1.4 Особенности связывания ПАВ полиэлектролитами в водно-органических средах

Наиболее длительную историю имеют исследования взаимодействий ПЭ – ПАВ в водных растворах. Однако природа и состав среды, наряду с описанными выше факторами, оказывает значительное влияние на механизм формирования ПКК, их устойчивость и фазовое состояние. Исследования явлений самоорганизации ПЭ и ПАВ в неводных и смешанных водно-органических средах вызывают повышенный интерес, поскольку позволяют моделировать процессы самосборки биологических объектов и расширяют возможности применения комплексов ПЭ – ПАВ в катализе, медицине, косметической промышленности, нефтедобыче и т.д. [59,60]. Имеющиеся в мировой научной литературе сведения по данной тематике ограничены. Только начиная с 1993-1998 гг. появились публикации, посвященные изучению взаимодействий ПЭ и ПАВ в малополярных растворителях [61-67], алифатических спиртах [68] и водно-спиртовых средах [69-74].

К.Н. Бакеев с соавт. [61] впервые показали, что стехиометричные ПКК, образованные линейными гибкоцепными синтетическими полиэлектролитами и противоположно заряженными ПАВ, способны растворяться в органических растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 2-10$). Установлено, что растворимость комплексов ПЭ – ПАВ определяется природой растворителя, химическим строением компонентов комплекса и вкладом различных взаимодействий комплекс – растворитель.

А.Б. Мельниковым с соавт. методами скоростной седиментации, вискозиметрии и диффузии изучены структура, состав и гидродинамические характеристики комплексов сульфированного полистирола и ПАВ (*бис*-2-этилгексилсульфосукцината натрия) в *m*-ксилоле. Анализ экспериментальных данных показал, что формирование комплексов в *m*-ксилоле приводит к увеличению размера молекул иономера и значительному ослаблению их агрегации [62].

В серии работ сотрудников «МГУ имени М.В. Ломоносова» (О.А. Пышкиной, Г.Е. Полушиной, А.В. Лезова, В.Г. Сергеева, А.Б. Зезина, В.А. Кабанова и др.) [44,64-67] исследованы конформационное состояние, гидродинамические и оптические свойства комплексов ДНК и полипептидов с катионными ПАВ в малополярных органических растворителях. Впервые показано, что высокомолекулярную ДНК можно растворить в малополярных растворителях (хлороформе, гептане) путем комплексообразования с анионными ПАВ [64]. Комплекс ДНК – ПАВ не диссоциирует на отдельные компоненты и присутствует в растворе в виде индивидуального соединения, имеющего компактную конформацию. Обнаруженное авторами явление компактизации ДНК в малополярных растворителях обусловлено особенностями двухцепочечной структуры нативной ДНК. Комплекс ДНК – ПАВ имеет форму тороидов, внешний диаметр которых в зависимости от длины молекул ДНК и природы ПАВ меняется от 100 до 300 нм. Авторы обращают внимание на то, что в хлороформе (рисунок 1.12, б) один тор включает в среднем одну молекулу ДНК, тогда как в водной среде формируются тороидальные агрегаты (рисунок 1.12, а) [44].

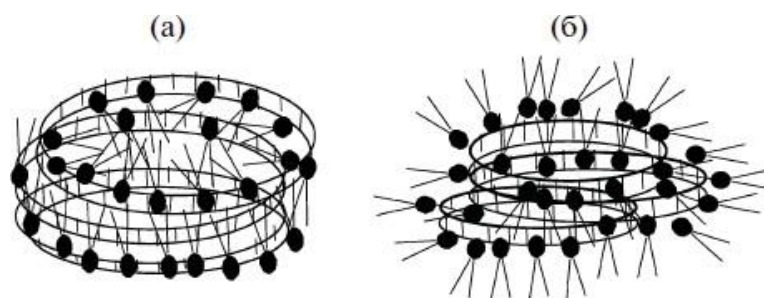


Рисунок 1.12 – Схематическое изображение строения комплекса ДНК – анионное ПАВ в водной среде (а) и хлороформе (б) [44]

Изучение электрооптического двойного лучепреломления в растворах комплексов полипептидов с противоположно заряженными ионами ПАВ позволило установить их конформационные свойства в малополярных органических растворителях. Конформация комплексов, образованных

полипептидами, может изменяться от палочкообразной до клубковой и определяется их составом [65-67].

В работе [68] изучены гидродинамические и конформационные свойства комплексов поли-*L*-лизина и анионного ПАВ в пропаноле-2. Установлено, что в спирте комплекс не диссоциирует и не образует межмолекулярные ассоциаты, а молекулы полипептида находятся в конформации α -спирали.

Наиболее сложными являются взаимодействия ПЭ и ПАВ в смешанных водно-органических средах. Введение в воду органического соразтворителя приводит к изменению диэлектрической проницаемости и сольватационных характеристик среды, что оказывает значительное влияние на комплексообразование в системе ПЭ – ПАВ.

В работах В.А. Изумрудова и В.А. Кабанова с соавт. [69,70] на основании исследований конкурентного связывания полианионов (сетчатого полиакрилата и полиметакрилата натрия) и анионных ПАВ (ДДС и додецилбензосульфата натрия) с катионным поли-*N*-этил-4-винилпиридинием в водно-спиртовых средах установлено, что состав растворителя влияет на направление конкурентных реакций в системе полианион – поликатион – анионное ПАВ. Обнаружено, что введение спирта (этанола до 25% и *n*-пропанола до 10%) сопровождается сдвигом положения равновесия в сторону образования комплекса анионного ПАВ с поликатионом за счет стабилизации мицеллоподобной фазы молекулами спирта. Дальнейший рост содержания спиртов сдвигает равновесие в сторону образования интерполимерного комплекса. Метанол не оказывает влияния на положение равновесия конкурентной реакции.

Изучение конформационных переходов полиэлектролитных сеток в присутствии противоположно заряженных ПАВ в водно-спиртовых средах показало, что степень набухания сетки определяется составом растворителя. При низком содержании пропанола-2 размер геля уменьшается, что вызвано образованием комплекса между заряженной сеткой и ПАВ. В области

средних концентраций спирта гидрофобные взаимодействия углеводородных радикалов ПАВ подавляются и гель набухает. В средах с высоким содержанием пропанола происходит коллапс сетки, вызванный диссоциацией комплекса и взаимодействием сетки с растворителем [71]. Комплексы полиэлектролитов и противоположно заряженных ПАВ, образованные в водных средах, являются эффективными сорбентами органических соединений (бутанола, Тритона X-100) [72].

В работе [73] исследована стабильность комплексов сетчатого полиакрилата натрия с катионными ПАВ в водно-спиртовых средах. Установлено, что добавление пропанола-2 приводит к ослаблению гидрофобных взаимодействий и переводит систему из режима кооперативного связывания мицеллярной фазы сеткой к простому взаимодействию сетчатого полианиона с противоионами ПАВ. Введение NaCl в водно-спиртовой раствор дополнительно дестабилизируют комплекс и приводят к его полному разрушению.

Х. Фукуи с соавт. [74] потенциометрическим методом получили изотермы связывания ДДС полидиаллилдиметиламмоний хлоридом в водных растворах бутанола-1, октандиола-1,2 и октандиола-1,8. Выявлено, что введение исследованных спиртов приводит к смещению изотерм связывания в область более низких концентраций ДДС. Полученные изотермы проанализированы в рамках моделей кооперативного связывания и показано, что наибольший эффект на связывание ПАВ оказывает введение октандиола-1,2. И. Сатаке показано, что в ряду метанол – этанол – пропанол-2 влияние спирта на взаимодействие полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ проявляется более ярко [75].

§ 1.1.5 Свойства и перспективы практического применения комплексов полиэлектролит – ПАВ

При взаимодействии полиэлектролитов с ПАВ прослеживается взаимное влияние компонентов системы, что позволяет, в некоторых

случаях, достичь синергетического эффекта действия комбинации полимер – ПАВ. Применение смесей ПЭ – ПАВ основано на проявляющихся в подобных системах физико-химических эффектах, к которым можно отнести: управление фазовым состоянием системы; регулирование свойств межфазных слоев; образование пространственных сеток за счет ассоциативных взаимодействий; регулирование реологических свойств. Остановимся на наиболее важных в практическом отношении свойствах комплексов ПЭ – ПАВ.

Солюбилизация в смешанных растворах ПАВ и ПЭ

Образование мицеллоподобной фазы в объеме макромолекулярного клубка приводит к возникновению в водной фазе локальных гидрофобных областей. В этой связи водные растворы комплексов ПЭ – ПАВ обнаруживают способность растворять нерастворимые или малорастворимые в воде вещества, например, красители. В присутствии ПЭ зависимости количества солюбилизированного красителя в смесях алкилсульфатов натрия и поливинилпирролидона от концентрации ПАВ смещаются в сторону более низких концентраций алкилсульфатов (рисунок 1.13) [9].

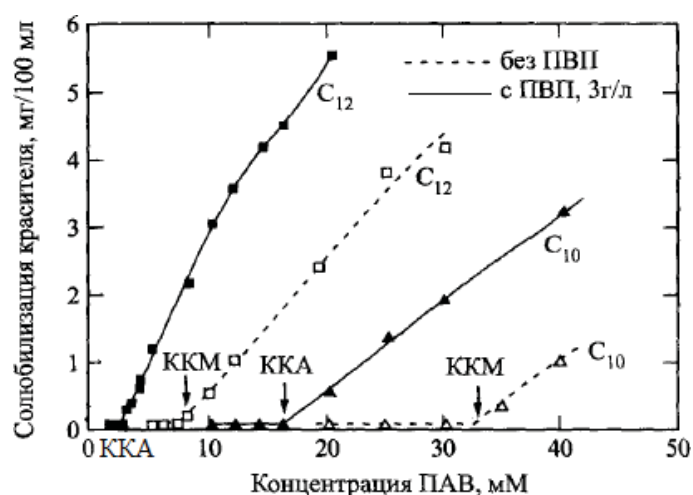


Рисунок 1.13 – Зависимость количества красителя оранжевого ОТ, солюбилизированного смесями алкилсульфатов натрия и поливинилпирролидона от концентрации ПАВ [9]

По точкам излома можно определить величины ККМ и ККА, которые уменьшаются с увеличением длины углеводородного радикала молекул ПАВ. Явление солюбилизации в смешанных растворах ПЭ и ПАВ широко используется в катализе [76].

Поверхностные свойства комплексов ПЭ – ПАВ

Изучение поверхностной активности катионного ПЭ хитозана показало, что он не проявляет поверхностной активности в широком интервале концентраций (до 10^{-3} осново-моль/л). Додецилсульфат натрия при концентрации $\sim 10^{-5}$ моль/л также практически не проявляет способности снижать поверхностное натяжение. Однако в присутствии комплекса хитозан – ПАВ при тех же концентрациях компонентов поверхностное натяжение воды снижается более чем на 20 мН/м (рисунок 1.14) [36]. Поэтому комплексы ПЭ – ПАВ можно рассматривать как новый класс поверхностно-активных полимеров [77-79].



Рисунок 1.14 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов хитозана (ХЗ), додецилсульфата натрия (ДСН) и ДСН – ХЗ комплекса [36]

Влияние комплексов ПЭ – ПАВ на устойчивость дисперсных систем

К исключительно важным свойствам комплексов ПЭ – ПАВ относят их стабилизирующую способность по отношению к дисперсным системам

(суспензиям, эмульсиям, пенам). Устойчивость пен, формируемых комплексами, значительно выше по сравнению с индивидуальными компонентами [80]. Эмульгирующая способность ПЭ увеличивается за счет введения небольших концентраций противоположно заряженного ПАВ. Например, эмульсия является неустойчивой при концентрации полиэлектролита $c = 10^{-3}$ осново-моль/л (рисунок 1.15, а) вследствие его низкой адсорбционной способности и в растворе ПАВ с концентрацией 10^{-5} моль/л (рисунок 1.15, б). Однако, становится чрезвычайно устойчивой к коалесценции при тех же концентрациях ПЭ и ПАВ в их смешанном растворе за счет кооперативной адсорбции комплекса на поверхности капель и формирования защитного адсорбционного слоя (рисунок 1.15, в) [81].

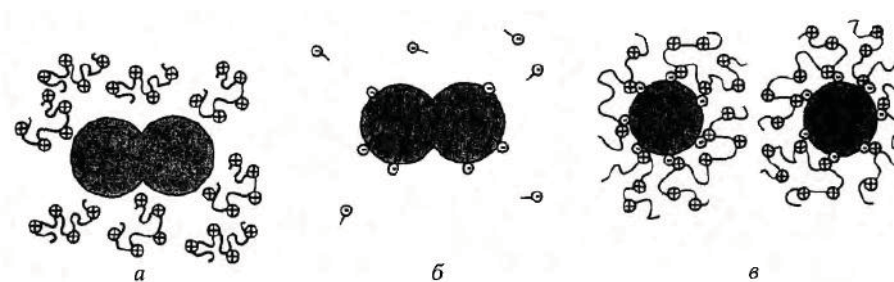


Рисунок 1.15 – Синергетическое действие комплексов ПЭ – ПАВ на устойчивость эмульсий [81]

Введение комплексов ПЭ – ПАВ в суспензии может приводить как к ускорению, так и замедлению процесса седиментации, т.е. смеси полиэлектролитов и ПАВ можно использовать как в качестве флокулянта, так и стабилизатора суспензий [82-84]. На основе ПКК возможен также синтез высокоэффективных флокулянтов селективного действия по отношению к дисперсным системам, содержащим эмульгированные органические вещества [85].

Таким образом, полимер-коллоидный комплекс – это индивидуальное вещество, свойства которого превосходят таковые для компонентов системы. Это обуславливает широкое применение комплексов ПЭ – ПАВ в качестве флокулянтов, стабилизаторов дисперсных систем, сорбентов, катализаторов,

ингредиентов лекарственных препаратов, косметических составов и моющих средств, моделей биополимеров [86-88].

В последнее десятилетие на передний план выходят новые быстроразвивающиеся области применения комплексов ПЭ – ПАВ. Перспективным направлением является применение бинарных систем на основе полиэлектролитов и ПАВ в генной терапии [89,90]. Многочисленные исследования в этой области направлены на поиск методов адресной доставки генного материала в клетки-мишени.

Обширной областью применения ПКК является биоинкапсулирование, под которым понимают создание полимерных систем в виде гидрогелевых нано- и микрочастиц, нано- и микрокапсул и полимерных пленок с иммобилизованным биоматериалом [91,92]. В качестве биоматериала могут выступать биологически активные вещества (белки, ДНК, пептиды, антибиотики, гормоны и др.) и живые клетки (микроорганизмы).

Комплексообразование полиэлектролитов с ПАВ в их смешанных растворах протекает одновременно с конкурентными взаимодействиями полимер-растворитель и ПАВ-растворитель. Рассмотрим состояние полиэлектролитов и ПАВ в водных и водно-органических средах.

§ 1.2 Состояние катионных полиэлектролитов в водных и водно-органических средах

Полиэлектролиты – это особый класс полимерных соединений, содержащих функциональные группы, которые в определенных условиях способны к процессу электролитической диссоциации. Эти функциональные группы называют ионогенными. Впервые понятие ПЭ было введено Р. Фуоссом в 1947 г. и подразумевало «химическое соединение, в котором один вид ионов представляет собой макромолекулу» [93]. В Советском Союзе исследования в области полиэлектролитов берут начало в 50-60 годы XX столетия в Москве (А.Б. Зезин, В.А. Кабанов

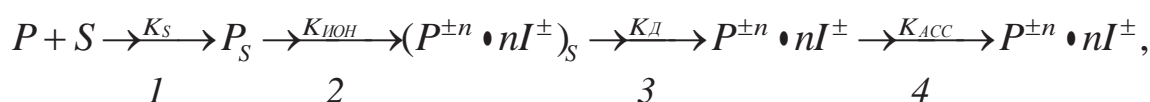
[94,95]), Ленинграде (С.Я. Френкель [96]), Алма-Ате (Е.А. Бектуров [97]). В Казани изучение полиэлектролитов началось в это же время в КХТИ на кафедрах химической технологии пластмасс (Е.В. Кузнецов, В.А. Мягченков) и физической и коллоидной химии (С.М. Кочергин, В.П. Барабанов).

На кафедре физической и коллоидной химии КХТИ работы под руководством В.П. Барабанова в области физикохимии растворов ПЭ сформировали крупное научное направление [98]. Результаты исследований неводных растворов полиэлектролитов были обобщены в докторской диссертации В.П. Барабанова (1972 г.) и получили развитие в последующих работах его учеников.

Высокое внимание к ПЭ связано с широким диапазоном их практического применения. Они используются для очистки сточных вод, в производстве косметических средств, красок, электрофоретических покрытий, для снижения гидродинамического сопротивления, как структурообразователи почв, загустители и т. д. [98-101]. В биомедицине полиэлектролиты широко используются как модельные системы, компоненты лекарственных препаратов, системы доставки генетического материала и биологически активных веществ, плазмозаменители [102-104].

По природе функциональных групп, содержащихся в макромолекулах ПЭ, различают: анионные, содержащие кислотную группу (-COOH, -SO₃H, -PO₃H); катионные, содержащие основную группу (-NH₂, -N⁺R₃X⁻); полиамфолиты, содержащие одновременно как кислотную, так и основную группы [105-107].

Раствор полиэлектролита – это очень сложная система, в которой реализуется набор равновесий. В.П. Барабановым предложена схема ионизационных равновесий полиион (P) – противоионы (I[±]) в растворителе (S), которая включает четыре стадии [98]:



где 1 – сольватация макромолекулы, 2 – ионизация сольватированной макромолекулы, 3 – диссоциация ионизированной макромолекулы с образованием свободных сольватированных макроиона и противоионов, 4 – противоионная ассоциация (связывание).

Противоионная ассоциация является наиболее специфической реакцией, которая протекает в растворе ПЭ. В.П. Барабановым с соавт. [98] разработана универсальная модель противоионного связывания. Согласно данной модели, в процесс противоионной ассоциации вносят вклад межоионные взаимодействия различной природы: электростатическое взаимодействие; специфическое связывание за счет близкодействующих сил; неспецифические взаимодействия, которые связаны со свойствами растворителя. Интенсивность противоионного связывания зависит от ряда факторов: природы полииона и противоиона, их концентрации в растворе, природы среды, температуры. Согласно теории Г. Маннинга [108] решающим фактором в противоионной ассоциации является плотность заряда вдоль полимерной цепи.

Характерной особенностью растворов ПЭ, которая отличает их от неионогенных полимеров, является «аномальная» зависимость приведенной вязкости от концентрации (эффект полиэлектролитного набухания). Возрастание вязкости с разбавлением раствора полиэлектролита вызвано увеличением объема и, следовательно, размеров макромолекулярных клубков за счет увеличения электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи (рисунок 1.16) [109].

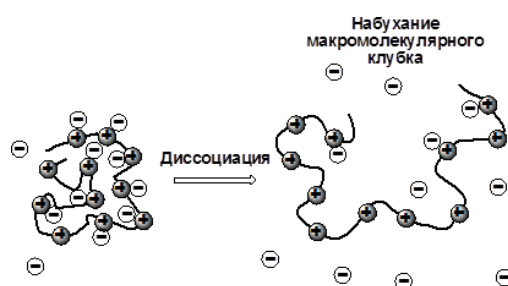


Рисунок 1.16 – Эффект полиэлектролитного набухания [109]

Электропроводимость ПЭ является сложной функцией значительного количества параметров: размера и формы макромолекулы, заряда, плотности ионогенных групп, сольватации противоионов и полииона.

Электропроводимость полиэлектролита складывается из суммы электропроводимостей полииона $\lambda_{ПЭ}$ и противоионов $\lambda_{ПР}$ [98]:

$$Z_{ПЭ} = Z_{ПИ} + \sum Z_{ПР} . \quad (1.14)$$

Эквивалентная электропроводимость противоиона выражается через подвижность:

$$Z_{ПР} = U_{ПР} F \sigma , \quad (1.15)$$

где $U_{ПР}$ – подвижность противоиона, σ – доля свободных противоионов.

Подвижность полииона $U_{ПИ}$ определяется зарядом макромолекулы и сопротивлением, оказываемым раствором ее перемещению:

$$Z_{ПИ} = \frac{qPe}{\theta_0} F \sigma , \quad (1.16)$$

где ρ_0 – коэффициент трения, q – плотность ионогенных групп, P – степень полимеризации, e – элементарный заряд.

Концентрация и подвижность противоионов намного превышают концентрацию и подвижность полиионов, поэтому электропроводимость растворов ПЭ обусловлена, в основном, подвижностью низкомолекулярных противоионов [110]. Введение низкомолекулярной соли в водный раствор ПЭ в области полиэлектролитного набухания приводит к уменьшению приведенной вязкости, что обусловлено экранированием заряженных групп на полимерной цепи избыточным количеством противоположно заряженных ионов. Эффект полиэлектролитного набухания подавляется, наблюдается коллапс макромолекулы и переход в компактную глобулярную конформацию [111].

Изучение физико-химического состояния ПЭ в растворе – одна из самых приоритетных задач не только физикохимии полимеров, но и медицины, биофизики, нанотехнологий. Особую роль в этих исследованиях

приобретают теоретические методы. Однако, для растворов макромолекул традиционные методы компьютерного моделирования (молекулярная динамика, метод Монте-Карло) не являются столь эффективными как для растворов, состоящих из небольших молекул [112,113]. Первые молекулярно-статистические теории термодинамики растворов полимеров были разработаны Флори и Хаггинсом в 1942 г. и основаны на решеточной модели жидкости [114]. На современном этапе для теоретического описания поведения макромолекул более обоснованными считаются методы, основанные на идее самосогласованного поля, теоретико-полевые подходы, скейлинговая модель, обобщения теории интегральных уравнений жидкого состояния (PRISM-приближение) [115-117].

Теоретическое описание растворов ПЭ значительно отличается от описания незаряженных полимеров, так как поведение системы описывается дальнедействующими кулоновскими взаимодействиями. Е.А. Ноговицыным с соавт. [118] развита теория самосогласованного поля для растворов полиэлектролитов и разработан новый теоретический подход, позволяющий производить расчет термодинамических и структурных характеристик процесса растворения ПЭ. Предложенный в работе подход обобщен на модели, в которой учитываются взаимодействия мономера с противоионами и растворителем, взаимодействия противоион–растворитель, противоион–противоион, растворитель–растворитель.

В работе [119] предложена теоретико-полевая модель электролитической диссоциации в растворах ПЭ, позволяющая предсказывать физико-химические свойства раствора без привлечения значительных вычислительных ресурсов. В рамках модели рассчитана степень ионизации макромолекул ПЭ и получена зависимость степени ионизации от концентраций мономеров, низкомолекулярной соли и температуры. В работе [120] представлен обзор моделей поведения макромолекул в растворах ПЭ, учитывающих вклад различных взаимодействий в изменение энергии Гиббса.

Актуальной задачей современной физикохимии полимеров является получение самоорганизующихся наноразмерных структур с уникальными свойствами. Управление процессом самосборки ионогенных макромолекул осуществляется путем варьирования химического строения макромолекул, природы и распределения функциональных групп [121]. Однако наиболее эффективным способом является создание полиэлектролитов новой нелинейной архитектуры. К таким полиионам относятся полиэлектролитные сетки [122,123], звездообразные полиэлектролиты [124,125], полиэлектролитные щетки [126] и ионогенные дендримеры [127].

Вместе с тем, линейные полиэлектролиты представляют большой интерес для исследователей в силу их широкого и разнообразного использования. Например, катионные полиэлектролиты нашли применение в качестве иммуностимуляторов [128], антимикробных препаратов [129], средств внутриклеточной доставки генетического материала [130].

Остановимся на некоторых представителях линейных катионных полиэлектролитов.

ПЭ на основе поливинилпиридина применяются как модификаторы, стабилизаторы, коагулянты и флокулянты дисперсных систем, модельные объекты при исследовании процессов, протекающих с участием биополимеров в живых клетках, материалы медицинского назначения [94,131,132]. Гидродинамические, электрохимические и поверхностные свойства кватернизованных производных поли-4-винилпиридина на границах жидкость-воздух и жидкость-жидкость исследованы И.Р. Новиковой [133]. Установлено, что физико-химическое состояние полиэлектролита в растворе решающим образом зависит от степени кватернизации β . Показано, что зависимость константы диссоциации ПЭ от степени кватернизации имеет минимум. Полиэлектролиты со степенью кватернизации менее 35% характеризуются компактной конформацией, а со степенью кватернизации 74% – развернутой конформацией.

Катионные ПЭ на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата являются эффективными флокулянтами, применяемыми для разделения дисперсий. Методами оптической микроскопии, турбидиметрии и седиментации изучены процессы флокуляции суспензий каолина и охры сополимерами на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата [134]. Установлено, что введение сополимеров в суспензии приводит к формированию плотных флокул и обеспечивает полное осаждение частиц дисперсной фазы с высокой скоростью.

На основе полиаминов получают катионные ПЭ, содержащие первичные, вторичные, третичные или четвертичные аминогруппы. К числу таких полимеров относятся полиэлектролиты, получаемые из эпихлоргидрина и диметиламина (полиЭХГДМА). Отличительной особенностью ПЭ на основе полиаминов является наличие высокого катионного заряда на главной полимерной цепи. Это объясняет дестабилизирующее влияние данных ПЭ на отрицательно заряженные дисперсные частицы и определяет их использование в качестве эффективных коагулянтов и флокулянтов [99].

В последние десятилетия предметом наиболее интенсивных исследований являются природные полимеры, которые привлекают внимание широкого круга исследователей благодаря уникальному комплексу химических, физико-химических и биологических свойств, а также неограниченно воспроизводимой сырьевой базе. Среди них особенно выделяются хитин и хитозан, актуальность изучения которых становится все более очевидной [135,136]. О высочайшем интересе к данным линейным полисахаридам свидетельствует значительное количество обзоров, статей и патентов (таблица 1.1) [137].

Хитозан – это сополимер 2-ацетамидо-2-дезоксид-глюкопиранозы (N-ацетил-D-глюкозамина) и 2-амино-2-дезоксид-глюкопиранозы (D-глюкозамина), который получают путем отщепления от структурного звена хитина ацетильной группировки. Несмотря на жесткие условия проведения

реакции деацетилирования хитина (обработка концентрированным водным раствором NaOH в течение 4-6 часов при температуре 110-140°C), добиться полного отщепления ацетильных групп не удастся. Содержание ацетильных групп в образце характеризуется величиной степени ацетилирования (СА) или степени деацетилирования ($СД=1-СА$). Обычно хитозаном называют хитин со степенью деацетилирования более 50-60% [135].

Таблица 1.1 – Количество научных публикаций, посвященных хитину и хитозану (источник – Scopus, год публикаций – после 2000 г. [137])

Объект	Обзоры	Статьи	Патенты
Хитин	182	2741	9064
Хитозан	401	5959	20041
Хитин и хитозан	119	2040	11804

Хитозан является практически единственным поликатионом природного происхождения, полиэлектролитные свойства которого обусловлены наличием протонированных аминогрупп в кислых средах. Хитозан обладает высокой биологической активностью при отсутствии токсичности, биосовместимостью и биodeградируемостью. Наличие функционально-активных групп в макромолекуле хитозана и растворимость в воде обеспечивают его способность к комплексообразованию с противоположно заряженными синтетическими и природными полиэлектролитами, ПАВ, металлами [80,138,139]. К основным направлениям использования хитозана относятся: биомедицина, косметическая промышленность, пищевая промышленность, биокатализ, водоподготовка, сельское хозяйство, электроника, нелинейная оптика [140-145].

Исследования хитозана осложняются тем, что из-за природного происхождения образцы данного полимера обладают уникальной химической структурой и, следовательно, изменчивостью химических и

физических свойств [146]. В обзоре И. Араназ [137] рассмотрена взаимосвязь между физико-химическими (молекулярная масса, степень деацетилирования, степень кристалличности), биологическими свойствами хитозана (биоразлагаемость, биосовместимость, антимикробные, антиоксидантные, антихолестерические, анальгетические, гемостатирующие и адсорбционные свойства) и поведением полимера в различных условиях (рН, ионная сила).

Как и большинство природных полимеров, хитозан имеет тенденцию к самоассоциации в разбавленных водных растворах. Для незаряженных звеньев хитозана вода является термодинамически плохим растворителем. Это объясняет сильное притяжение звеньев полимера за счет гидрофобных взаимодействий и водородных связей. Даже в случае олигомеров и полностью заряженных звеньев в растворе хитозана наряду с отдельными макромолекулами обнаруживаются ассоциаты [147].

В обзоре О.Е. Филлипповой обобщены результаты экспериментальных исследований агрегации хитозана и его гидрофобных производных в водных растворах [148]. Показано, что хитозан ведет себя как ассоциирующий полиэлектролит – самопроизвольно формирует агрегаты макромолекул. Размеры агрегатов определяются конкуренцией притяжения ассоциирующих групп, вызывающего агрегацию, и отталкивания заряженных звеньев и противоионов, препятствующего ассоциации. Показано, что основные закономерности процесса агрегации определяются содержанием звеньев N-ацетил-D-глюкозамина, влиянием присутствия солей и рН, длиной основной цепи хитозана.

Агрегаты хитозана, визуализированные с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), имеют сферическую форму и состоят из ядра и оболочки (рисунок 1.17). Размер агрегатов, полученный методом СЭМ близок к размеру по данным метода динамического светорассеяния [149].

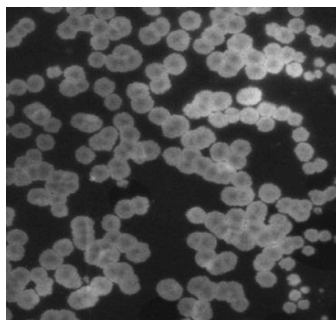


Рисунок 1.17 – Полученное методом СЭМ изображение агрегатов хитозана
($M = 4,5 \times 10^5$, СА = 69 мол. %) [149]

Концентрацию, при которой полимерные цепи хитозана начинают ассоциировать друг с другом, называют критической концентрацией агрегации (c_K) [150]. В работе [151] методом зондовой флуоресцентной спектроскопии изучена агрегация гидрофобных производных хитозана в водных средах и определены значения c_K . Показано, что флуоресцентный зонд пирен в растворе хитозана находится в сильно гидрофобном окружении, так как индекс полярности пирена уменьшается до значений даже более низких, чем в мицеллах низкомолекулярных ПАВ. Причины такого снижения индекса полярности пирена в растворе хитозана пока не выяснены.

Свойства растворов полимеров, включая полиэлектролиты, определяются природой полимера (химический состав, молекулярная масса, гибкость цепи), температурой и природой растворителя. Процесс растворения происходит самопроизвольно, если между полимером и растворителем имеется сродство. По величине термодинамического сродства компонентов раствора растворители делят на «хорошие» и «плохие». Оценку качества растворителя можно произвести путем измерения осмотического давления раствора полимера π [152]:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left\{ \frac{1}{M} + A_2 c \right\}, \quad (1.17)$$

где c – концентрация растворенного вещества (полимера), M – молекулярная масса, A_2 – второй вириальный коэффициент.

Для идеального раствора $A_2 = 0$, при $A_2 > 0$ растворитель является хорошим, при $A_2 < 0$ – термодинамически плохим. По терминологии П. Флори [114] при $A_2 = 0$ растворитель называется Θ -растворителем, а соответствующая температура – Θ -температурой. В рамках теории Флори-Хаггинса введен полуэмпирический параметр K (константа или постоянная Хаггинса). Параметр K характеризует избыточную свободную энергию взаимодействия, которая приходится на одну молекулу растворителя в растворе и применяется для описания взаимодействия макромолекул в системе полимер – растворитель. Константа Хаггинса принимает в основном значения 0,2-0,5, при этом в хороших растворителях $K \approx 0,2-0,3$. При Θ -температуре константа Хаггинса равна 0,5, что соответствует термодинамически идеальному растворителю. Постоянную Хаггинса можно определить, используя уравнение Хаггинса, отражающее зависимость

приведенной вязкости $\frac{\psi_{y\delta}}{c}$ от концентрации полимера:

$$\frac{\psi_{y\delta}}{c} = [\eta] + K[\eta]^2 c, \quad (1.18)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

Органические растворители и их смеси с водой широко используются при исследовании конформационных превращений макромолекул, прежде всего биополимеров и их моделей – полипептидов [153]. Однако количество публикаций, посвященных неводным и смешанным растворам полиэлектролитов, достаточно ограничено.

Теоретические модели поведения ПЭ в различных растворителях разрабатываются в работах А.Ю. Гросберга, А.Р. Хохлова [116] на основе развитого в работах П. Де Жена [115] скейлингового подхода. Взаимодействие звеньев полимерной цепи с растворителем оказывает определяющее влияние на его конформационное поведение, так как коэффициент набухания определяется тем, какие взаимодействия (звено-растворитель или звено-звено) являются более сильными. В хорошем

растворителе незаряженная полимерная цепь находится в состоянии статистического клубка. Конформация макромолекулы ПЭ за счет «растягивающего» действия зарядов на цепи приобретает вытянутую форму. В плохом растворителе полимерная цепь сжимается и приобретает конформацию глобулы. А.Ю. Гросберг и А.Р. Хохловым теоретически изучены закономерности фазового перехода «клубок-глобула» в момент перехода температуры через Θ -точку.

В работах В.П. Барабанова с сотр. [154,155] показано, что в неводных растворителях различной полярности изменяется интенсивность электростатических взаимодействий и термодинамическое качество растворителя по отношению к звеньям макромолекулярной цепи. Предложено в качестве параметра, характеризующего взаимодействие растворителя с полимером, использовать общую константу диссоциации, учитывающую взаимодействия растворителя с противоионами и заряженными фрагментами цепи:

$$K_{Д} = K_{Д(V)} \exp \sum_{i=1-2} \left(\frac{U_c^i - U_{mol}}{RT} \right), \quad (1.19)$$

где $K_{Д(V)}$ – константа диссоциации электролита в вакууме, U_c^i – энергия сольватации иона, U_{mol} – энергия сольватации недиссоциированного электролита.

В зависимости от полярности неводного растворителя и его сольватационных свойств возможно или ослабление полиэлектролитных свойств или полное их подавление. Методами вискозиметрии, светорассеяния, электропроводимости и ^1H ЯМР-спектроскопии изучено состояние частично нейтрализованной гидроксидом тетраметиламмония полиакриловой кислоты в метаноле [156]. Показано, что при возрастании степени нейтрализации полиакриловой кислоты от 0,1 до 0,2 происходит переход из полиэлектролитного в иономерный режим за счет образования ионных пар в результате связывания противоионов с заряженными группами полимерной цепи. С увеличением концентрации

низкомолекулярной соли размер макромолекул уменьшается и полиэлектролитное состояние становится термодинамически менее выгодным, чем иономерное.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучена самоорганизация сульфополистирола в хлороформе, толуоле и бензоле [157]. Показано, что в хлороформе при содержании натрийсульфонатных групп $-\text{SO}_3\text{Na}$ 1,35 мол. % происходит конформационный переход цепей из клубка в глобулу. Увеличение содержания ионогенных групп до 2,6 мол. % способствует сборке цепи иономера в сферическую везикулу с растворителем внутри. Процесс самоорганизации в толуоле приводит к формированию кластеров, состоящих из 4-5 «эффективных цепей». Цепи иономера в бензоле образуют надмолекулярные ассоциаты, которые включают 13-18 макромолекул.

Исследование молекулярных и конформационных характеристик поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата и полидодециламмоний 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната в органических растворителях (хлороформе, метаноле и диметилсульфоксиде) показано, что полиэлектролитные эффекты в данных растворителях практически отсутствуют и размеры макромолекул близки [158,159].

Поведение растворов полиэлектролитов в смешанных растворителях характеризуются особой сложностью, так как каждый из компонентов смеси растворителей может одновременно являться плохим и хорошим растворителем для различных участков макромолекулярной цепи [160].

Авторами работы [161] проведен сравнительный анализ экспериментальных и теоретически рассчитанных величин характеристической вязкости полистирола и полиметилметакрилата в ряде бинарных растворителей. Зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ разбавленных растворов полимеров от состава растворителя не линейны, что свидетельствует о специфических взаимодействиях между компонентами тройных систем: полимер – растворитель 1, полимер – растворитель 2, растворитель 1 – растворитель 2 и полимер – полимер.

В работе [162] исследовано противоионное связывание поли-4-винилпиридина с различной степенью кватернизации (10-35 мол. %) в водных растворах спиртов (метанола, этанола и пропанола-2). На основании зависимости коэффициента активности противоиона Cl^- от диэлектрической проницаемости смешанного растворителя определены критические плотности заряда, при которых хлорид-ионы связываются с полиионом более сильно, чем это предсказывает теория Г. Маннинга [108]. На зависимости степени противоионного связывания полиакриловой кислоты от состава смешанного растворителя метанол-вода обнаружен экстремум при содержании спирта 80-90% [138].

Исследование гидродинамических свойств катионных ПЭ на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата в растворителях вода-метанол, вода-диоксан показало, что при введении небольших добавок органического компонента качество растворителя по отношению к макромолекулам улучшается вследствие сольватации гидрофобных фрагментов цепей. Это приводит к некоторому увеличению коэффициента набухания макромолекулярного клубка. Дальнейшее возрастание содержания метанола и диоксана ведет к сжатию макромолекулярного клубка из-за усиления противоионной ассоциации [163].

В ряде работ смешанный растворитель рассматривают как среду с изменяющимися макроскопическими характеристиками, например, диэлектрической проницаемостью. Методами электрофореза и ЯМР исследовано состояние макромолекул полистиролсульфоната в водно-метанольном растворе. Выявлено, что увеличение концентрации метанола в растворителе и, соответственно, снижение диэлектрической проницаемости сопровождается уменьшением эффективного заряда макромолекулы и компактизацией макромолекулярного клубка [164].

Структурные особенности смешанного растворителя учтены в [165] при изучении закономерностей процесса растворения поливинилпирролидона в водно-этанольных средах. С увеличением

содержания этанола экзотермичность растворения уменьшается, что указывает на ослабление сольватирующей способности смешанного растворителя. Анализ концентрационной зависимости энтальпии растворения поливинилпирролидона позволил выделить три области: 0-0,3; 0,3-0,7 и >0,7 мол. долей спирта. Нелинейный характер обнаруженной зависимости, по мнению авторов, связан со структурной перестройкой растворителя, происходящей при растворении полимера.

§ 1.3 Самоорганизация анионных ПАВ в водно-органических средах

Организованные растворы ПАВ – это наиболее распространенные наноструктурированные жидкие системы и важнейшие объекты научной области, занимающейся «мягкой материей». Явлениям самоорганизации в растворах ПАВ и практическому применению этих явлений посвящены многочисленные монографии и обзоры [9,166-169].

Фундаментальным свойством амфифильных молекул ПАВ является их ярко выраженная способность к адсорбции на межфазных границах. Другое важное свойство ПАВ – способность создавать самоорганизованные наноструктуры: а) насыщенные адсорбционные монослои; б) прямые и обратные мицеллы; в) жидкокристаллические структуры.

В образовании организованных структур важную роль играет стерический фактор, а именно – соотношение размеров гидрофобной (липофильной) и гидрофильной частей молекулы ПАВ. Упаковку молекул ПАВ в агрегатах характеризуют тремя параметрами: площадью поверхности, занимаемой головной группой a , объемом углеводородной цепи v и ее критической длиной l_c . Критический параметр упаковки (p) – это безразмерная величина, которая определяется как отношение объема гидрофобной части молекулы к произведению длины гидрофобной части молекулы и площади головной группы [170]:

$$p = v/a \cdot l_c . \quad (1.20)$$

Молекулы ПАВ могут самопроизвольно организовывать следующие структуры [2,171]:

- при $p \geq 1/3$ – сферические мицеллы;
- при $1/3 < p < 1/2$ – цилиндрические мицеллы;
- при $1/2 < p < 1$ – сферические везикулы;
- при $p \geq 1$ – обращенные мицеллы.

Учет геометрии молекулы позволяет предсказывать характер структур, образованных молекулами ПАВ. Однако амфифильные молекулы в организованных структурах находятся в сольватированном состоянии. Авторы работы [172] доказали необходимость учета строения сольватной оболочки при нахождении реальных значений геометрических параметров. Методами компьютерного моделирования изучена структура двойного электрического слоя сферической мицеллы в водных растворах ПАВ с учетом вклада растворителя. Выявлено, что учет молекулярной структуры растворителя приводит к качественно отличным локальным зависимостям электрического потенциала по сравнению с континуальным описанием растворителя [173].

Мицеллярные растворы – это наиболее распространенные организованные растворы ПАВ. Формирование мицелл происходит при определенном соотношении интенсивности гидрофильных и гидрофобных взаимодействий (гидрофильно-липофильном балансе), а движущей силой процесса являются гидрофобные взаимодействия. Мицеллы представляют собой наноразмерные ассоциаты, которые состоят из десятков гидрофильных молекул, имеющих длинноцепочечные углеводородные радикалы и полярные гидрофильные группы. Концентрация ПАВ, при которой в его растворе начинается образование мицелл, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). При концентрациях, близких к ККМ, мицеллы представляют собой сферические образования с жидкообразным характером неупорядоченного углеводородного ядра и

шероховатостью поверхности. Большая доля цепей в ядре находится в гош-конформации с интервалом изомеризации в несколько десятков пикосекунд [174].

Несмотря на разнообразие структур, которые способны образовывать дифильные молекулы ПАВ, большинство моделей мицеллообразования и влияние различных факторов, в том числе влияние растворителя, рассматривается в литературе именно для сферических мицелл [175-177].

Поверхность мицеллы ионных ПАВ образована полярными головными группами ПАВ с адсорбционным слоем молекул воды и ассоциированных противоионов. Связывание противоионов повышает устойчивость мицелл за счет снижения сил отталкивания между одноименно заряженными головными группами, а также определяет электропроводимость мицеллярных растворов ионных ПАВ. Степень связывания противоионов β^* рассчитывается как отношение концентраций противоионов, связанных с мицеллами $c_{миц}^c$, и ПАВ в мицелле $c_{миц}^s$ [9]:

$$\beta^* = \frac{c_{миц}^c}{c_{миц}^s} \quad (1.21)$$

Степень связывания противоионов для мицелл ДДС в воде составляет 50 - 80 % [178]. Динамическая структура сферической мицеллы не является идеальной и допускает как выход фрагментов углеводородных цепей на поверхность мицеллы, так и проникновение противоионов и растворителя в структурные пустоты между головными группами. Согласно «фиордовой» модели Б. Свенса и Дж. Розенхольма растворитель может проникать в ядро мицеллы, что подтверждено для мицеллярных растворов ПАВ данными ЯМР и методом молекулярной динамики [179]. А.П. Гринин с соавт. [180] в рамках квази-капельной модели мицеллы ПАВ провел количественную оценку глубины проникновения растворителя в сферическую мицеллу.

Мицеллообразование является кооперативным ступенчатым процессом, включающим быстрые ассоциативно-диссоциативные

равновесия. Элементарную стадию мицеллообразования можно представить как равновесие между молекулой и мицеллой [9]:



Константа скорости прямой реакции лимитируется диффузией и не зависит от размера молекул ПАВ и мицелл. Константа скорости обратной реакции, наоборот, сильно зависит от размера молекул и мицелл ПАВ. В ходе быстрой стадии мицеллообразования образуются полидисперсные агрегаты (квазиравновесие). В ходе медленной стадии происходит процесс ступенчатой ассоциации-диссоциации с участием промежуточных мицеллярных агрегатов, который приводит к состоянию истинного равновесия с узким диапазоном распределения чисел агрегации ПАВ.

Для описания процесса мицеллообразования ввиду его сложности используются различные модели: модель фазового разделения, модель, основанная на законе действующих масс, модель множественных равновесий. Анализ моделей мицеллообразования изложен в монографиях А.И. Русанова [166], К. Холмберга [9], А.А. Абрамзона [181], О.Г. Усырова [182] и др.

Рассмотрим кратко существующие модели мицеллообразования.

В основе модели фазового разделения (работы К. Холмберга, Б. Линдмана, А.А. Абрамзона) лежит псевдофазный подход, в котором мицеллы рассматриваются как новая (псевдо)фаза, а ККМ как концентрация насыщения молекулярного ПАВ. Ниже ККМ в растворе существуют только отдельные молекулы ПАВ. Выше ККМ концентрация молекулярного ПАВ остается постоянной и равной ККМ. При дальнейшем добавлении ПАВ изменяется только концентрация мицелл.

Учитывая, что выше ККМ концентрации мицелл $c_{миц} = c_{общ} - ККМ$ и концентрация молекулярного ПАВ $c_{мол} = ККМ$, можно получить

выражение для среднего по различным состояниям, в которых могут находиться молекулы ПАВ $\langle Q \rangle$:

$$\langle Q \rangle = \left(1 - \frac{KKM}{c_{\text{общ}}}\right) Q_{\text{миц}} + \left(\frac{KKM}{c_{\text{общ}}}\right) Q_{\text{мол}}. \quad (1.23)$$

Модель, основанная на законе действующих масс, опирается на квазихимический подход (работы А.И. Русанова, Дж. Милтона [183]). Мицеллы представляют собой продукт обратимой химической реакции между отдельными молекулами (ионами) ПАВ:

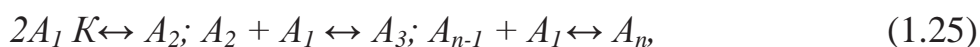
$$nA_1 \overset{K}{\rightleftharpoons} A_n, \quad (1.24)$$

где n – агрегатное число, A_1 – мономерная форма ПАВ, A_n – мицелла из n молекул ПАВ.

Агрегирование молекул ПАВ в мицеллу рассматривают как прямое направление «реакции» мицеллообразования, а дезагрегирование мицелл (распад на исходные молекулы) – как обратное направление данной реакции. Квазихимический подход подтверждается экспериментальными результатами. По данным ЯМР-спектроскопии время «жизни» индивидуальной молекулы ПАВ в мицелле составляет $\sim 10^{-7}$ с, а период полураспада мицеллы – от 10^{-3} до 1 с [169].

Модель на основе закона действующих масс хорошо подходит для описания образования мицелл с малыми числами агрегации, в то время как модель фазового разделения – при высоких числах агрегации ПАВ в мицеллах.

Согласно модели множественных равновесий (работы О.Г. Усъярова) процесс мицеллообразования является ступенчатым и в растворе существуют предмицеллярные ассоциаты ПАВ. Для описания поведения неионогенных ПАВ используются следующие равновесия:



$$(A_n) (A_{n-1}A_1) = K_n. \quad (1.26)$$

Для учета ассоциации противоионов с мицеллами ионных ПАВ необходимо дополнительно учитывать равновесия для противоионов.

Квазихимический подход позволяет определять термодинамические функции процесса мицеллообразования. Изменение свободной энергии Гиббса в процессе мицеллообразования для неионных ПАВ рассчитывается согласно закону действующих масс [166]:

$$OG_{миц}^0 = RT \ln X_{ККМ}, \quad (1.27)$$

где $X_{ККМ}$ – критическая концентрация мицеллообразования в мольных долях.

Для ионных ПАВ с учетом степени связывания противоионов β^* [184]:

$$OG_{миц}^0 = (1 + \beta^*) RT \ln X_{ККМ}. \quad (1.28)$$

Энтальпия мицеллообразования определяется по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$OH_{миц}^0 = -RT \left(1 + \beta^* \right) \left[\frac{6 \ln X_{ККМ}}{6T} - \ln X_{ККМ} \right] \quad (1.29)$$

Энтропия мицеллообразования рассчитывается, исходя из значений энтальпии и свободной энергии:

$$OS_{миц}^0 = \frac{OH_{миц}^0 - OG_{миц}^0}{T}. \quad (1.30)$$

Авторы работы [185] на основе уравнений 1.27, 1.28 вывели уравнение, описывающее температурную зависимость ККМ, и показали, что для различных ПАВ данная линейная зависимость корректно описывает связь ККМ с температурой.

$$\ln X_{ККМ} = A + B \ln T + \frac{C}{T}, \quad (1.31)$$

где A , B и C – постоянные.

В соответствии с подходом, развитом в работе [183], мицеллообразование можно представить как процесс переноса гидрофильных и гидрофобных групп молекулы ПАВ из раствора в мицеллу:

$$OG_{миц}^0 = OG_{пер}^0(-CH_3) + n OG_{пер}^0(-CH_2) + OG_{миц}^0(-W), \quad (1.32)$$

где W – электростатическая составляющая, характеризующая перенос гидрофильных групп в мицеллу, n – число CH_2 -групп в углеводородном радикале молекулы ПАВ.

Уравнение (1.32) можно уточнить, добавив изменение свободной энергии, происходящее при деформации головных групп и неполярных фрагментов ПАВ и электростатическом взаимодействии головных групп:

$$\begin{aligned} OG_{миц}^0 = & OG_{пер}^0(-\text{CH}_3) + nOG_{пер}^0(-\text{CH}_2) + \\ & + OG_{миц}^0(-W) + OG_{дефПол}^0 + OG_{дефНепол}^0 + OG_{ион}^0. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Анализ литературы показал все возрастающий интерес к мицеллярным системам [186-189]. Развитие наукоемких технологий и ужесточение экологических норм привели к повышению требований, предъявляемым к ПАВ. Это явилось стимулом к поиску новых амфифильных соединений (геминальных, цвиттер-ионных, боламорфных ПАВ, ПАВ с биофрагментами) [190-192]. Однако важнейшим классом амфифильных соединений остаются классические ионные ПАВ. Среди них, прежде всего, отметим анионные ПАВ, которые очень широко применяются в прикладных целях [193]. Важнейшими представителями анионных ПАВ являются алкилсульфаты. Свойства водно-мицеллярных растворов додецилсульфата натрия хорошо изучены [194-196]. Обширный объем литературных и справочных данных определяет удобство использования алкилсульфатов натрия в качестве модельных ПАВ при изучении мицеллообразования в смешанных растворителях и взаимодействиях в системе полимер – ПАВ.

Известно, что свойства водных растворов ПАВ могут существенно изменяться в присутствии других ПАВ, высокомолекулярных соединений и низкомолекулярных веществ. В ряде случаев введение добавок сопровождается синергетическими эффектами. Они могут проявляться в существенном уменьшении поверхностного натяжения и ККМ, значительном увеличении вязкости растворов, росте мицелл, смещении температурных и концентрационных границ равновесия мицеллярного раствора с твердой и

жидкокристаллической фазы и др. [166-169,197,198]. Огромный интерес к смешанным системам на основе ПАВ обусловлен тем, что при комбинировании различных веществ значительно возрастают возможности для получения систем, которые обладали бы требуемыми свойствами. Исследования подобных систем за последнее десятилетие значительно расширились благодаря современной экспериментальной технике и методам компьютерного моделирования [179,187,198-200].

Особый интерес представляет влияние добавок короткоцепочечных алифатических спиртов на свойства ПАВ. Это можно объяснить рядом причин. Во-первых, спирты рассматриваются с одной стороны как соразтворители, позволяющие изменять структуру, диэлектрическую проницаемость и сольватационные свойства растворителя. Подход применяется к низшим спиртам (метанол, этанол, пропанол, этиленгликоль, глицерин) [201]. С другой стороны, спирты являются дифильными молекулами и могут выступать как соПАВ, следовательно, мицеллообразование ПАВ в водно-спиртовых средах можно рассматривать как мицеллообразование смесей ПАВ в воде. Данный подход используется для спиртов со средней длиной цепи, начиная с пентанола, и выше [202]. Во-вторых, изучение поведения ПАВ в водно-спиртовых растворителях представляет существенный практический интерес, так как многие вопросы технологии получения, выделения, анализа, очистки и применения ПАВ связаны с влиянием данных растворителей. В-третьих, водно-спиртовые смеси (прежде всего, вода-этанол) являются очень перспективными средами для изучения поведения биологических амфифильных соединений (например, ДНК), так как при контакте с клеточной мембраной они попадают в водно-органический слой [203].

Одно из первых исследований мицеллообразования ПАВ в смешанных водно-спиртовых растворах выполнены К. Шинода с соавт. в 1960-ые годы [204]. Авторами было показано, что чем выше средство спирта к мицеллам, тем лучше молекулы спирта стабилизируют мицеллярную фазу. ККМ

линейно уменьшается с увеличением концентрации спирта, а наклон зависимостей резко увеличивается с уменьшением полярности спирта (рисунок 1.18).

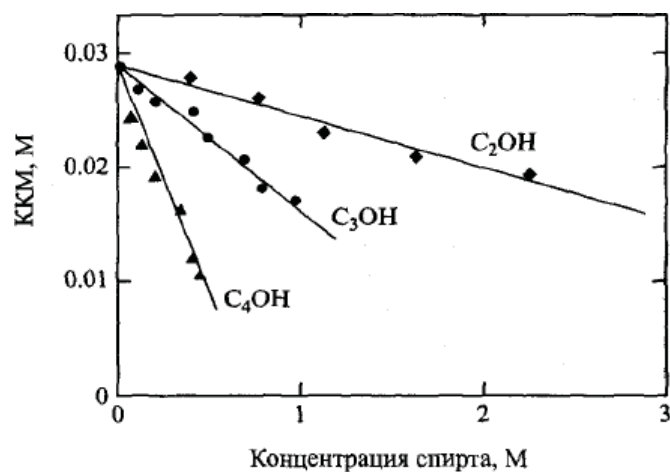


Рисунок 1.18 – Зависимость критической концентрации мицеллообразования додеканоата калия от концентрации спирта [204]

Обзор литературы показал, что к настоящему времени проведено достаточно много работ в данной области. Однако характер влияния спиртов на ККМ ПАВ, количественные характеристики мицелл и термодинамику мицеллообразования остается дискуссионным.

В большинстве работ показано, что добавление спиртов к ионным ПАВ приводит к повышению устойчивости мицеллярной фазы и снижению ККМ. Чем длиннее углеводородный радикал алифатического спирта, тем невыгоднее растворение в воде и выгоднее локализация молекул спирта в мицеллах и, следовательно, более выражен эффект снижения ККМ.

Исследование мицеллообразования в спирто-водных растворах олеата натрия показано, что в пределах небольших концентраций спирта (количество атомов углерода в молекуле спирта 1-9) зависимость $\text{ККМ} = f(c_{\text{спирт}})$ является линейной. Наблюдаемое при больших концентрациях спирта отклонение от линейности, по мнению авторов, обусловлено взаимодействием олеата натрия с молекулами спирта. Понижение ККМ

объясняется образованием смешанных мицелл, менее компактных, «разрыхленных» молекулами спирта [205].

Потенциометрическим методом определены ККМ, степень связывания противоионов мицеллами ДДС в присутствии пропанола-1 и пропанола-2 (от 2 до 6 об. %) и исследовано влияние пентанола-1 (от 0,3 до 0,5 об. %) на мицеллярные характеристики цетилпиридиний хлорида (ЦПХ). Авторами выявлено, что с ростом концентрации спиртов уменьшаются значения ККМ и степень связывания противоионов с мицеллами ДДС и ЦПХ. Влияние пропанола-1 и пропанола-2 на мицеллярные характеристики ДДС не зависит от положения ОН-группы. С увеличением длины углеводородного радикала спирта в ряду C_3-C_5 чувствительность степени связывания противоионов мицеллами ДДС к добавкам спирта увеличивается в 2 раза на каждую CH_2 -группу [206].

В работе [207] показано, что пропанол-2 при низких концентрациях проявляет свойства соПАВ, при его добавках образуются смешанные мицеллы и ККМ понижается. При достижении определенной концентрации спирт ведет себя как соразтворитель, наблюдается дезагрегация молекул ПАВ и рост ККМ. Изменение свойств пропанола-2 от соПАВ к соразтворителю в водных растворах ДДС наблюдается при 5-10 об. % пропанола. Пропанол-2 меньше солюбилизируется мицеллами по сравнению с пропанолом-1, однако, производит большие возмущения в структуре мицелл.

Влияние бутанола на мицеллообразование в водных растворах ПАВ изучено в работах [208-211]. В [208] выявлено, что ККМ ДДС уменьшается при добавлении бутанола-1, проходя через слабо выраженный минимум при содержании спирта 0,55 М. Авторы объясняют способность умеренно гидрофобных спиртов способствовать мицеллообразованию адсорбцией спирта на поверхности мицелл и снижением неблагоприятных контактов вода-углеводород. Исследование мицеллообразования и электропроводимости системы вода–бромид тетрадецилтриметиламмония–1-

бутанол позволило установить, что при концентрации бутанола выше 0,2 М зависимость электропроводимости системы от концентрации спирта имеет синусоидальную форму. Обнаруженная зависимость объясняется балансом между увеличивающимися степенью диссоциации мицелл и вязкости среды и уменьшающимися значениями ККМ с ростом концентрации бутанола [209].

В работе [210] изучено влияние изомерных бутанолов на фазовое поведение и солубилизацию в микроэмульсиях на основе анионных ПАВ. Содержание спирта в межфазном слое и растворимость спиртов изменяется в следующем порядке: бутанол-1 < бутанол-2 < трет-бутанол, а солубилизирующая способность – в обратном порядке. Методами кондуктометрии, потенциометрии и флуориметрии исследованы агрегационные свойства ДДС в бинарных смесях воды с изомерными бутандиолами [211]. Обнаружено, что при введении спиртов ККМ ПАВ уменьшается, а степень ионизации мицелл увеличивается, что обусловлено образованием смешанных мицелл с высоко сольватированными головными группами. Эффект усиливается в ряду 1,2 > 2,3 > 1,3 > бутандиол-1,4.

В серии работ показано, что введение метанола и этанола оказывает разрушающее действие на структуру растворителя, ослабляет гидрофобные взаимодействия, увеличивает растворимость углеводородных радикалов ПАВ и поэтому приводит к росту их ККМ [212-214].

В [215] показано, что метанол является единственным спиртом, уже малые добавки которого повышают ККМ ПАВ. Это объясняется тем, что метанол наиболее полярный среди спиртов и лучше сольватирует молекулы ПАВ, увеличивая их растворимость в воде. Степень связывания противоионов с мицеллами цетилпиридиний хлорида в водно-метанольных средах больше, чем в воде [216].

При исследовании влияния этанола и этиленгликоля на агрегационное поведение катионных ПАВ (цетилтриметиламмоний бромида [212,217], гексадецилтриметиламмоний бромида [218], цетилпиридиний хлорида [216], додецилпиридиний хлорида [219]) установлено, что ККМ и степень

диссоциации противоионов в мицелле возрастают с увеличением концентрации спирта в смешанном растворителе и температуры. Авторы предполагают, что молекулы этанола оказывают разрушающее воздействие на структуру воды вокруг мицелл, что приводит к затруднению процесса агрегации ПАВ. Алкильные радикалы цетилтриметиламмоний бромида имеют большее сродство к этанолу, чем к воде и это является причиной отсутствия мицеллообразования ПАВ в этаноле [217].

Авторами [219] предложено уравнение для определения ККМ в смешанных растворителях:

$$\log([KKM]_{mix}) = \log([KKM]_w) + K, \quad (1.34)$$

где K – константа, зависящая от природы соразтворителя, индексы mix и w относятся к смешанному растворителю и воде, соответственно. Значение константы K для водно-этанольных растворителей при $T=298,2$ К изменяется от $1,89 \cdot 10^{-5}$ до $2,22 \cdot 10^{-4}$ при увеличении содержания этанола в смеси от 10 до 20 об. %.

Введение короткоцепочечных спиртов в водно-мицеллярные растворы ПАВ влияет на количественные характеристики мицелл. В работах В. Ли [212,220] методом тушения флуоресценции определены характеристики мицелл и проведен расчет в рамках модели мицеллообразования Нагаражана. Установлено, что с ростом содержания этанола числа агрегации (рисунок 1.19), радиус мицелл и критический параметр упаковки уменьшаются, а площадь поверхности, приходящейся на головную группу, – увеличивается. Значения критического параметра упаковки свидетельствуют об образовании сферических мицелл.

По данным [221], введение н-бутанола в мицеллярный раствор ДДС не приводит к изменению размеров мицелл, по другим [222] – вызывает их уменьшение. Добавление изомерных бутандиолов до 15 об. % в мицеллярные растворы ДДС способствует уменьшению чисел агрегации от 62 до 30-40, радиуса мицелл и увеличению площади, занимаемой головной группой [210].

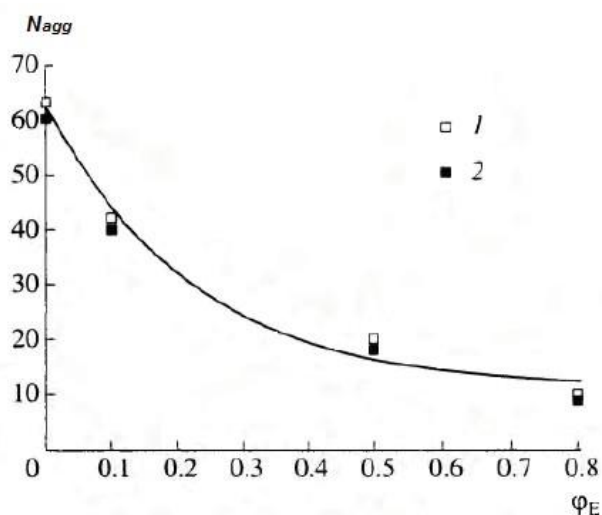


Рисунок 1.19 – Зависимость чисел агрегации цетилтриметиламмоний бромида от объемной доли этанола: расчетные (1) [220] и экспериментальные данные (2) [212]

Расходятся мнения и по влиянию добавок спиртов на форму мицелл. Методами малоуглового рассеяния нейтронов и ЯМР исследовано влияние пропанола-1, бутанола-1 и пентанола-1 на размер и форму мицелл ДДС в растворе, содержащем NaCl. Показано, что пропанол-1 разрушает мицеллы, в то время как пентанол-1 способствует их усложнению [223]. Введение изомеров пентанола в водно-мицеллярный раствор ДДС в присутствии NaCl способствует удлинению стержнеобразных мицелл [224].

Известно, что спирты, являясь менее полярными веществами, чем вода, распределяются между объемом раствора и мицеллами. Данный факт подтверждается литературными данными [9,218,220,225,226].

В серии работ Е.Е. Заева, Г.В. Мельникова, С.Н. Штыкова [227-229] по данным тушения флуоресценции изучена адсорбция алифатических спиртов на мицеллах ДДС и додециламмоний хлорида. Показано, что включение молекул спирта (этанола, пропанола-1 и бутанола-2) в мицеллярную фазу увеличивает ее объем, уменьшая локальную концентрацию реагентов в мицеллярной фазе. Высказано предположение, что молекулы спирта адсорбируются на поверхностных дефектах мицелл. Показано, что для

описания адсорбции спиртов на мицеллах ДДС можно использовать уравнение Ленгмюра. В ряду этанол-пропанол-бутанол соблюдается правило Траубе, т.е. степень связывания молекул спирта с поверхностью мицеллы при переходе от одного гомолога к другому увеличивается в 3 раза. На одну молекулу ПАВ в мицелле приходится одна молекула спирта, что свидетельствует о практически полном переносе молекул спирта из водной фазы в мицеллу.

Бутанол-1 и пентанол-1 при высоких концентрациях, близких к пределу солюбилизации, локализуются в ядре мицеллы [223]. Н.А. Смирновой с соавт. [230] изучено влияние добавок спиртов на понижение температуры кристаллизации ПАВ (ДДС, МЕГА-12, цетилтриметиламмоний бромид) из раствора и получена информация о распределении добавок между водной фазой и мицеллами (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Коэффициент распределения $K_x = x^M / x^W$ и коэффициенты активности γ^W и γ^M спиртов в водной (W) и мицеллярной (M) фазах растворов МЕГА-12 при $T = 323,2$ К [230]

Спирт	K_x	γ^W	γ^M
EtOH	7,8	4,65	0,60
n-PrOH	34,1	17,5	0,51
n-BuOH	102,0	48,9	0,48

В [231] проведено молекулярно-динамическое моделирование сферической и цилиндрической мицелл гексадецилтриметиламмоний хлорида в водных растворах в присутствии пропанола-2. Установлено, что заряд полярной группы ПАВ не сдерживает проникновение электронейтральных молекул пропанола в углеводородное ядро мицеллы.

Рассмотрим термодинамические особенности процесса мицеллообразования ПАВ в смешанных растворителях.

В работе [218] показано, что с увеличением содержания спирта процесс мицеллообразования гексадецилтриметиламмоний бромида становится термодинамически менее выгодным (значение $OG_{миц}^0$ изменяется с $-47,5$ кДж/моль в воде до $-40,7$ кДж/моль в смешанном растворителе с содержанием этанола 20 об. %). $OH_{миц}^0$ и $OS_{миц}^0$ в смешанных растворителях этанол–вода, этиленгликоль–вода линейно уменьшаются с увеличением содержания соразтворителя. В изменении свободной энергии мицеллообразования преобладает энтальпийный фактор.

При изучении термодинамики мицеллообразования ДДС в присутствии добавок спиртов (пропанола-1, бутанола-1, пентанола-1 и гексанола-1) получены другие результаты [232]. Отрицательные значения энтальпии и положительные – энтропии мицеллообразования увеличиваются с ростом концентрации спирта (рисунок 1.20). Вследствие межмолекулярных взаимодействий, вызванных различной длиной алкильного радикала спирта, наблюдается энтальпийно-энтропийная компенсация. Поэтому при добавках исследованных спиртов изменение энергии Гиббса $OG_{миц}^0$ отрицательно и не зависит от состава смешанного растворителя.

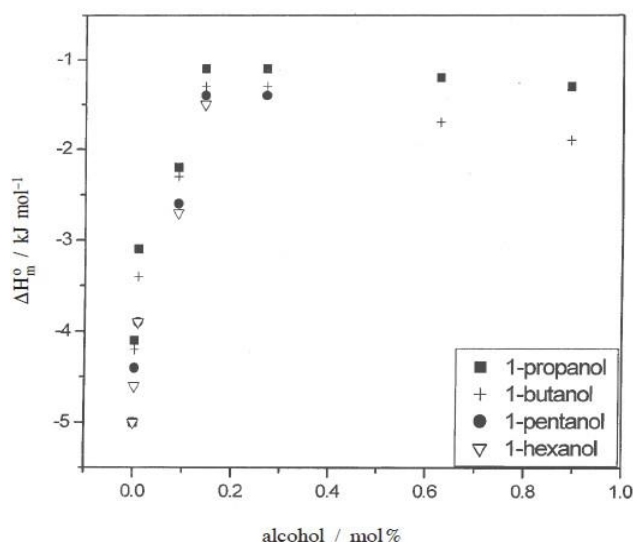


Рисунок 1.20 – Зависимость $OH_{миц}^0$ (кДж/моль) от состава водно-спиртовой смеси при 298 К [232]

В работе [233] изучены термодинамические свойства водных растворов ДДС в присутствии метанола, этанола, пропанола-1 и пропанола-2. Авторы показали, что на зависимостях термодинамических характеристик системы от концентрации спирта обнаруживаются максимумы в районе 0,2-0,3 моль. долей спиртов (рисунок 1.21). Высота максимумов на зависимостях ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger и ΔG^\ddagger от концентрации спирта изменяется в следующем порядке: пропанол-2 + водный раствор ДДС > пропанол-1 + водный раствор ДДС > этанол + водный раствор ДДС > метанол + водный раствор ДДС.

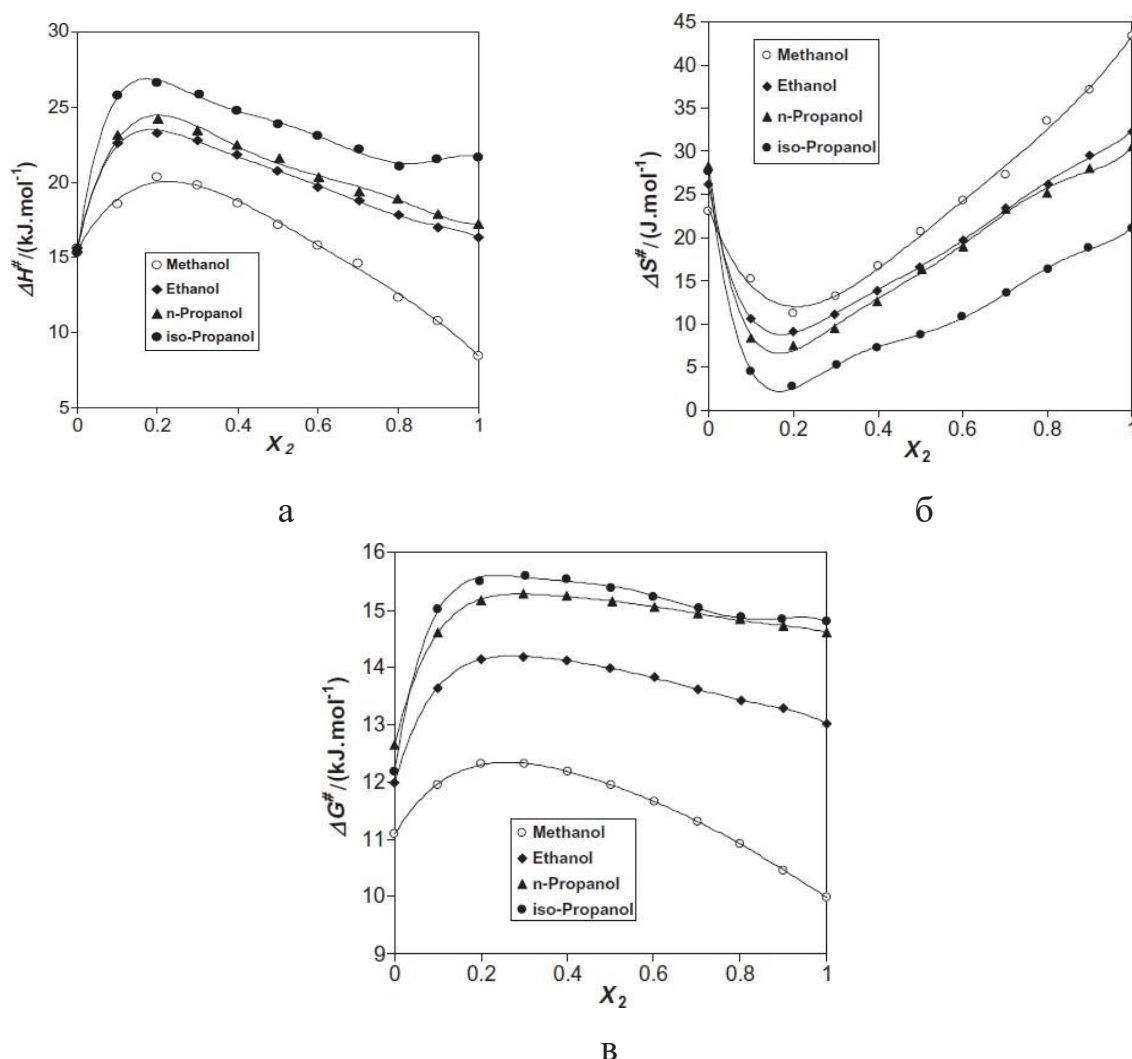


Рисунок 1.21 – Зависимость ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger и ΔG^\ddagger (кДж/моль) от мольной доли спирта в водном растворе 0,01 М ДДС [233]

Д. Этвудом и А.Т. Флоренсом [184] предложено оценивать влияние соразтворителя на мицеллообразование по величине свободной энергии переноса мицеллы ПАВ из воды в смесь вода – соразтворитель:

$$OG_{пер}^0 = (OG_{миц}^0)_{вода/сораст} - (OG_{миц}^0)_{вода}. \quad (1.35)$$

В работах [217-219] выявлено, что свободная энергия переноса мицелл катионных ПАВ, рассчитанная по уравнению 1.35, имеет положительное значение и возрастает с увеличением содержания сорастворителей: бутандиолов, этиленгликоля и этанола, что свидетельствует о термодинамической невыгодности переноса.

§ 1.4 Физико-химические свойства водно-спиртовых растворителей и особенности комплексообразования в смешанных средах

Для объяснения влияния растворителя на протекание различных процессов в растворах недостаточно рассматривать растворитель как макроскопическую непрерывную фазу, которая характеризуется физическими свойствами, такими как плотность, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и т. д. Систему растворитель – растворенное вещество следует рассматривать как дискретную фазу, состоящую из множества взаимодействующих друг с другом молекул [234-236]. Научные основы теории химического взаимодействия между компонентами раствора были заложены еще великим русским химиком Д.И. Менделеевым, что явилось следствием его глубокого интереса к растворам на протяжении всей научной деятельности [237].

Большинство химических и биологических процессов протекают в воде, для которой характерны интенсивные межмолекулярные взаимодействия и сложная внутренняя структура. Большой вклад в создание моделей, объясняющих свойства воды, внесли Дж. Бернал, П. Фаулер, О.Я. Самойлов, Л. Полинг, А. Фрэнк, В. Вен, С.В. Зенин, Г.Г. Маленков, Ю.И. Наберухин и др. Структура и свойства воды подробно описаны в работах [238-241].

Благодаря наличию двух протонов и двух неподеленных электронных пар на атоме кислорода, молекула воды может быть как донором, так и

акцептором электронных пар. Это позволяет молекуле воды одновременно образовывать до четырех водородных связей. Таким образом, молекулы воды связаны в непрерывную нерегулярную трехмерную сетку водородных связей. [239].

Разработанные к настоящему времени модели структуры жидкой воды различаются по подходам и их можно разделить на клатратные, кластерные и континуальные [242-245]. Эволюция развития представлений о структуре жидкой воды описана в обзоре Г.Г. Маленкова [246].

Низшие алифатические спирты, как и вода, принадлежат к сильно ассоциированным жидкостям, способным образовывать водородные связи [247]. С другой стороны, наличие в молекуле спиртов алкильной группы позволяет их считать простейшими представителями амфифильных соединений.

В отличие от воды, одноатомные спирты способны к образованию только одной независимой водородной связи за счет гидроксильной группы. Энергия водородной связи для молекул воды составляет 18,8, а для метанола и этанола - 25,9 кДж/моль [240]. Начиная с этанола, одноатомные спирты проявляют способность к образованию поворотных гош- и транс-изомеров [248]. Структура спиртов имеет более плотную упаковку по сравнению с водой и данный эффект усиливается с ростом молекулярной массы спирта [249].

По данным рентгеноструктурных исследований жидких одноатомных спиртов, выполненных В. Захариазен с соавт. [250], предложена цепочечная модель с неплоскостным расположением атомов. Степень ассоциации уменьшается с увеличением длины алкильного радикала в молекуле спирта и повышением температуры. Для метанола по результатам современных исследований размер кластера составляет шесть молекул, для этанола – обычно не более двух [251].

Наряду с цепочечными структурами, одноатомные спирты могут образовывать циклические ассоциаты. Для метанола возможно

формирование тримеров и тетрамеров, для остальных спиртов – димеров [252]. В работе [253] определены составы и строение ассоциатов в растворах спиртов. Установлено, что число молекул в ассоциате для метанола, этанола, пропанола-1, пропанола-2 и бутанола-1 равно 4, при этом, метиловый и этиловый спирты образуют циклические, а остальные – линейные ассоциаты. В работе [254] спирты рассматриваются как трехмерная сетка ассоциатов, связанная жесткими водородными связями и менее жесткими силами Ван-дер-Ваальса. Однако в целом, специфика одноатомных спиртов заключается в образовании цепных и циклических структур.

Современное состояние развития химии растворов характеризуется повышенным интересом к смешанным растворителям, которые открывают принципиально новые возможности для подбора оптимального растворителя с заданными физико-химическими свойствами.

Актуальная задача подбора среды, позволяющей целенаправленно влиять на протекание и термодинамические характеристики химических и физико-химических процессов, осложняется необходимостью учета сложных взаимодействий в многокомпонентных системах. Интерпретация экспериментальных данных очень сложна из-за необходимости учитывать не только взаимодействие между растворенным веществом и растворителем, но и взаимодействие индивидуальных компонентов смеси растворителей. В дополнение к перечисленным видам взаимодействий, значительное влияние на равновесие в растворе оказывают диэлектрические и физические свойства среды, которые определяются составом смеси растворителей.

Обращает на себя внимание, что в исследованиях, посвященных смешанным растворителям и процессам, протекающим в них, особое внимание уделяется смесям «вода-спирт», что обусловлено важной ролью данных растворителей в химических и биологических системах.

Для описания взаимодействий компонентов в водно-спиртовых смесях в большинстве публикаций (работы Т. Эрдеи-Груза, Г.А. Крестова и других авторов [240,255-257]) рассматривается исходная структура воды, а спирт

выступает в качестве модификатора структуры. Одновременно, свойства водно-спиртовых растворителей обсуждаются с позиции сходства (способность к образованию водородных связей) и различия (наличие алкильного радикала у молекулы спирта) молекул воды и спирта [258-260].

Для описания свойств водно-спиртовых растворителей предложены различные модели:

1. Модели, в которых в водно-спиртовых средах сохраняется и стабилизируется структура воды. Модели предусматривают возможность заполнения пустот в каркасе водородных связей воды или внедрение молекул спирта в каркас с образованием водородных связей (гидрофобный механизм, работы Эрдеи-Груза [240], В.А. Михайлова [261], А. Митчелл [262]).
2. Модели, которые предполагают изменение структуры воды при попадании в нее молекул спирта. Молекулы спирта стабилизируют каркас воды, содержащий пустоты для этих молекул (гидрофильный механизм, работы Г.Г. Маленкова [246], О.Я. Самойлова [263], Н.В. Чекалина [264]).

Вискозиметрические исследования Эрдеи-Груз с сотр. [240] показали, что вязкость смесей метанол-вода, этанол-вода и пропанол-вода обнаруживает максимум при концентрации спирта 20-25 мол. %. Высота максимума зависит от вида спирта и температуры. Чем длиннее углеводородный радикал в молекуле спирта, тем выше максимум на изотерме вязкости. При 5°C максимум более выражен и появляется при меньших концентрациях, чем при 25°C. Авторами выдвинуто предположение, что появление максимума является следствием взаимодействия между молекулами спирта и воды, в котором важную роль играет образование водородных связей. Молекулы спирта присоединяются к концам открытой цепи из молекул воды, что приводит к ее обрыву. Образование больших ассоциатов сопровождается увеличением вязкости раствора, по сравнению с вязкостью чистого спирта. Показано, что в водно-спиртовых смесях при 298 К в максимуме на кривой вязкости преобладают частицы из восьми молекул воды и двух молекул спирта по концам цепи.

Согласно работам В.А. Михайлова [261] и А.Г. Митчелл [262] молекулы спирта располагаются в структурных полостях воды, деформируя, но не разрушая ее структуры. Если концентрация спирта увеличивается до таких пределов, что в структурных полостях недостаточно места для его молекул, появляется новый тип структуры жидкости.

Следует отметить, что оба эффекта (связывание молекул спирта с ассоциатами воды с помощью водородных связей и заполнение структурных полостей) не являются взаимоисключающими и могут оказывать влияние на свойства смешанных водно-спиртовых растворителей.

Концентрационные зависимости свойств водных растворов одноатомных спиртов позволяют выделить, по крайней мере, три области структур водно-спиртового растворителя: воды, смесей вода-спирт и спирта [240]. В первой области сохраняется нерегулярная трехмерная сетка молекул воды, связанных водородными связями, молекулы спирта распределяются в структурных полостях. Вторая область является промежуточной и характеризуется разрушением трехмерной структуры воды с постепенным переходом к плоской и цепочечной структуре спирта. В третьей области сохраняется структура спирта с наличием водных и водно-спиртовых кластеров.

На основе анализа изотерм вязкости, проведенного в работе [265], предложено разделить концентрационную шкалу водно-спиртовых смесей на несколько областей. В системе $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ таких областей четыре: 1) область, строение которой определяется трехмерной структурой воды (от 0 до 27 мол. % CH_3OH); 2) область составов, которая не обладает полимерной природой (от 27 до 35 мол. % CH_3OH); 3) область стеклообразования, строение системы в которой характеризуется полимерной природой (от 35 до 82 мол. % CH_3OH); 4) область составов, в которых система представляет собой цепочки из молекул метанола с небольшими добавками воды (от 82 до 100 мол. % CH_3OH). В системе $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, по мнению авторов, три области: 1) область составов с определяющей ролью трехмерной структуры

воды (от 0 до 24 мол. % C_2H_5OH); 2) область, не характеризующаяся полимерной природой (от 24 до 73 мол. % C_2H_5OH); 3) область стеклообразования, строение которой определяется структурой этанола (от 73 до 100 мол. % C_2H_5OH).

Наличие различных областей структур для смесей вода-спирт отражено в многочисленных экспериментальных и теоретических работах.

Установлено, что на концентрационных зависимостях коэффициентов самодиффузии молекул воды и спирта в водно-этанольных смесях имеются минимумы, что объясняется существованием ассоциатов в смесях и изменениями в структуре и составе ассоциатов при изменении состава водно-спиртовых смесей [266].

Для смеси $H_2O - CH_3OH$ обнаружена сложная зависимость показателя преломления от состава растворителя с максимумом при содержании метанола $\approx 60\%$. При концентрации CH_3OH 96 % также наблюдается излом зависимости показателя преломления от соотношения спирт – вода [267]. По предположениям авторов в наблюдаемый показатель преломления вносят вклады водная структура, комплекс этой структуры со спиртом и остаточное количество свободного спирта.

Авторами работы [268] показано, что биологические эффекты этанола могут быть связаны с его способностью влиять на процессы трансформации структур эндогенной воды при функционировании биологических систем. Структурные изменения заключаются в одновременном образовании и распаде кластерных и клатратных структур воды.

В системе вода-метанол выделено 3 независимых компонент, а в остальных системах вода-спирт – 4 индивидуальных соединения, два из которых отвечают тетраэдрической структуре воды и ассоциированным при больших концентрациях спиртам. Два других соединения – водно-спиртовые ассоциаты состава 1:1 и 1:3 [269]. Показано, что результаты исследований строения водно-спиртовых растворов коррелируют с изменениями растворимости йода и иодида калия в смешанных растворителях.

По результатам исследования термодинамики растворения ферроцена и диметилферроценилкарбинола в смесях с этанолом установлено наличие максимума в значениях энтальпийного ΔH и энтропийного ΔS вкладов в свободную энергию растворения при содержании этанола 0,22 мол. долей, что авторы связывают с разрушением структуры воды. При содержании этанола 0,4 мол. долей на зависимости $T\Delta S$ имеется минимум, что соответствует максимальной разупорядоченности в структуре смешанного растворителя [270].

Следует отметить наличие в литературе сведений об экстремальном характере физико-химических свойств водно-спиртового растворителя в области 0,1 мол. доли этанола. В [260] установлен характер температурных и концентрационных зависимостей контракции водных растворов этанола. Показано, что при мольной концентрации $x=0,077$ кривые температурных зависимостей контракции пересекаются в одной точке, которая интерпретируется как «особая точка» раствора вода-этанол. Аналогичные результаты получены в работе [271], направленной на изучение растворения аминокислот в водно-этанольных смесях.

При переходе от водных растворов к смешанным в связи с уменьшением диэлектрической проницаемости среды, определяющим фактором в процессах комплексообразования становятся не электростатические взаимодействия, а сольватационные эффекты [272]. Роль растворителя в термодинамике комплексообразования и проблемы сольватации освещены в ряде монографий [273,274].

Г.А. Крестовым предложено следующее определение: «Под сольватацией понимается вся сумма энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в процессе переходе при заданных условиях атомно-молекулярных частиц (атомов, молекул, ионов, радикалов) в жидкую фазу растворителя, приводящее к образованию раствора определенной химической структуры и заданного состава» [255]. Взаимодействие растворенного вещества с растворителем является сложным

процессом, в основе которого лежит несколько эффектов: 1) электрическая поляризация среды; 2) специфическое взаимодействие с молекулами растворителя (образование водородных связей, донорно-акцепторное взаимодействие); 3) образование в структуре растворителя полости для размещения растворенного вещества, а также разрушение старой структуры растворителя и образование новой (солювофобный или, в случае воды, гидрофобный эффект).

Процессы сольватации в воде (гидратация) являются наиболее сложными в виду особенностей структуры жидкой воды. Гидратация гидрофильных соединений (например, электролитов) термодинамически выгодна, в процессе ее происходит уменьшение свободной энергии с реализацией всех вышеописанных эффектов и реорганизация структуры воды [275]. Гидратация гидрофобных соединений (например, углеводов) термодинамически невыгодна, минимум свободной энергии соответствует невозмущенной структуре воды без образования полостей для гидрофобной молекулы и реорганизации молекул растворителя вокруг нее [276].

Выделяют три типа гидратации в растворах – ионную, специфическую и гидрофобную. При ионной гидратации формируются три зоны растворителя: структурно-упорядоченная ближайшая координационная сфера, структурно-разупорядоченная сфера и область невозмущенной структуры. Межчастичные взаимодействия обуславливают образование ассоциатов ионов и молекул растворителя [277]. Специфическая гидратация связана с образованием водородных связей между полярными группами молекул и водой, а также донорно-акцепторными взаимодействиями. Определяется взаимной ориентацией, расстоянием между центрами гидратации и требованием минимального возмущения структуры воды [278].

Гидрофобная гидратация наблюдается при взаимодействии гидрофобной молекулы с водой. Данный вид гидратации характеризуется резким уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$), которое ослабевает с увеличением температуры. Отрицательное изменение энтропии обусловлено, с одной

стороны, упрочнением водородных связей, с другой стороны – потерей ориентационных степеней свободы в силу необходимости сохранения сетки водородных связей. Возникающее противоречие, связанное с фундаментальным свойством систем стремиться к максимуму энтропии, приводит к взаимодействию гидрофобно гидратированных молекул между собой – гидрофобному взаимодействию [279].

Гидрофобные взаимодействия являются фундаментальным свойством водных растворов органических соединений, содержащих неполярные гидрофобно гидратированные фрагменты. Характеризуется данный вид взаимодействий увеличением энтропии ($\Delta S > 0$) и сопровождается самопроизвольным объединением неполярных групп или их сближением с одновременным высвобождением структурированной вокруг них воды. К «сдавливанию» неполярных молекул молекулами воды добавляется Ван-дер-Ваальсово притяжение [280]. Гидрофобные взаимодействия – особый вид слабых межмолекулярных аттракционных сил, энергия которых составляет 2,5 - 5,0 кДж/моль [281]. Специфичность гидрофобных взаимодействий заключается в их эндотермичности, тогда как все остальные виды межмолекулярных взаимодействий ослабляются с ростом температуры.

Если в системе одновременно существуют различные виды взаимодействий, то заменяя воду органическим растворителем, можно добиться усиления или ослабления водородных связей или гидрофобных взаимодействий. При замене воды спиртом гидрофобные взаимодействия будут ослабевать. Спирты и другие органические растворители, разрушая гидрофобные взаимодействия, одновременно стабилизируют другие виды связей (особенно водородные) [282]. Полярные растворители ослабляют водородные связи и усиливают гидрофобные взаимодействия. Таким образом, меняя природу органического компонента и состав смешанного растворителя можно направленно регулировать интенсивность различных видов межмолекулярных взаимодействий в системе.

О высоком интересе исследователей к смешанным средам свидетельствует большое количество публикаций, направленных на изучение особенностей протекания различных процессов в смесях растворителей. Активно ведут в данном направлении исследования научные группы А.М. Колкера, В.Г. Баделина, Г.А. Альпера, В.И. Парфенюк [236,271,283-286] (Институт химии растворов РАН), В.А. Шарнина, С.Ф. Леденкова (Ивановский государственный химико-технологический университет) [287-289], В.Н. Соломонова [290,291] (Казанский (Приволжский) федеральный университет), С.П. Муштаковой [269,292] (Саратовский государственный университет).

Заключение по литературному обзору

Принципиально новым направлением в получении материалов является дизайн высокоорганизованных надмолекулярных структур, образующихся за счет ассоциации двух и более индивидуальных химических частиц. Такие структуры часто демонстрируют синергетические эффекты или обладают новыми свойствами, которые отсутствуют у отдельных компонентов.

Комплексы ПЭ – ПАВ являются примером таких самоорганизующихся систем с уникальными свойствами. Системы на основе полиэлектролитов и ПАВ находятся в фокусе исследований в области физической химии организованных «мягких» («soft») материалов достаточно давно. Однако интерес к комплексам не только не снижается, но и возрастает, о чем свидетельствует значительный рост публикаций в мировой литературе.

Устойчивое внимание к самоорганизующимся системам на основе полиэлектролитов и ПАВ обусловлено их фундаментальным и прикладным потенциалом. Новые перспективные области применения полимер-коллоидных комплексов диктуют повышенные требования к компонентам комплексов – полиэлектролитам и ПАВ.

Анализ литературных источников показал, что среди полиэлектролитов своими ценными свойствами выделяются линейные катионные

полиэлектролиты. Предметом наиболее интенсивных исследований в последние десятилетия являются природные полиэлектролиты, которые отличаются от синтетических биодоступностью, биосовместимостью, биоразлагаемостью и неограниченно воспроизводимой сырьевой базой.

Важнейшими представителями амфифильных соединений являются анионные ПАВ. Среди них следует отметить алкилсульфаты натрия, которые удобны для использования в качестве модельных ПАВ при изучении взаимодействий в многокомпонентных системах и имеют широкий спектр практического применения.

Наряду с целенаправленным подбором компонентов для получения комплексов научную и прикладную ценность имеет установление влияния различных факторов на закономерности самоорганизации ПЭ и ПАВ. Согласно сложившимся в мировой литературе представлениям процесс формирования, фазовое поведение и свойства комплексов ПЭ – ПАВ в водных средах определяются химической природой ПЭ, ПАВ и условиями получения комплексов.

Мощным фактором управления процессами самоорганизации в растворах полиэлектролитов и ПАВ является природа и состав среды. Целенаправленный выбор растворителя позволяет влиять на протекание и термодинамические характеристики химических и физико-химических процессов.

Современное состояние развития химии растворов характеризуется повышенным интересом к смешанным водно-органическим средам, которые открывают новые возможности для подбора растворителя с заданными физико-химическими свойствами. Смешанные растворители перспективны как среды для изучения поведения биологических амфифильных соединений. Интерес к таким средам связан также с необходимостью расширения прикладного потенциала систем на основе полиэлектролитов и ПАВ.

Особый интерес представляют водно-спиртовые растворители. Спирты рассматриваются с одной стороны как соразтворители, позволяющие

изменять структуру, диэлектрическую проницаемость и сольватационные свойства растворителя. С другой стороны, спирты являются дифильными молекулами и могут выступать как соПАВ, что обуславливает их нетривиальное влияние на взаимодействие в системе полиэлектролит – ПАВ.

В связи с вышеизложенным, выявление роли природы и состава среды в процессах самоорганизации синтетических и природных катионных полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ является актуальной проблемой.

По литературному обзору можно сформулировать следующие выводы:

1. Большинство имеющихся в литературе исследований посвящено изучению водных растворов ПКК. Количество работ, посвященных изучению влияния природы и состава среды на процессы самоорганизации в смешанных растворах полиэлектролитов с ПАВ и свойства комплексов на их основе, ограничено неполярными растворителями. Фундаментальные закономерности формирования комплексов ПЭ – ПАВ в смешанных водно-спиртовых средах не подвергались детальному исследованию. В литературе отсутствуют сведения о закономерностях самоорганизации природного полиэлектролита хитозана с анионными ПАВ в смешанных средах.
2. Не установлен характер влияния различных факторов (химической природы полимера и ПАВ, ионной силы раствора, температуры) на формирование комплексов ПЭ – ПАВ в водно-спиртовых средах.
3. Экспериментальные исследования по влиянию состава и природы смешанных растворителей на фазовое поведение комплексов полиэлектролит – ПАВ представлены недостаточно.
4. Не выявлена взаимосвязь состава и природы среды с коллоидно-химическими свойствами комплексов в смешанных средах.
5. Отсутствуют систематические исследования конформационного и ионизационного состояния катионных синтетических и природных ПЭ в

широкой области составов водно-спиртовых сред. Не установлено влияние состава растворителя на явления самоагрегации в растворах хитозана.

б. Экспериментальные исследования по влиянию короткоцепочечных алифатических спиртов на процесс мицеллообразования ПАВ носят противоречивый, в некоторых случаях, противоположный характер. Ограничены исследования по влиянию одноатомных спиртов на агрегативные и термодинамические свойства мицеллообразования алкилсульфатов натрия в широкой области концентраций водно-спиртовых растворителей.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

§ 2.1 Объекты исследования

Катионные полиэлектролиты:

В работе использовали синтетические и природные катионные полиэлектролиты, различающиеся по природе функциональных групп, жесткости макромолекулярной цепи, молекулярной массе, плотности ионогенных групп и их расположению.

Поли-4-винилпиридин (П4ВП) получали радикальной полимеризацией 4-винилпиридина ($T_{\text{кип}} = 337,9 \text{ К}$, $n_D^{20} = 1,5495$) в растворе этанола в присутствии перекиси бензоила (1% от массы мономера) при 351 - 353 К по методике [293]. Очистку П4ВП проводили многократным переосаждением из 2%-го этанольного раствора диэтиловым эфиром. Осадок отделяли, промывали эфиром, высушивали в вакууме до постоянной массы.

Молекулярную массу П4ВП определяли методом капиллярной вискозиметрии в растворе 96%-го этанола при $298 \pm 0,5 \text{ К}$. При расчете молекулярной массы по уравнению Марка–Хаувинка–Куна использовали следующие значения констант: $K = 1,2 \cdot 10^{-4}$ и $a = 0,73$ [294]. Кватернизованные производные П4ВП получали алкилированием бутилбромидом ($T_{\text{кип}} = 374 \text{ К}$, $n_D^{20} = 1,4400$) в растворе этанола при температуре 351 - 353 К [295]. Глубина протекания реакции определялась продолжительностью алкилирования. Структурная формула продукта неполного алкилирования П4ВП – *поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромида* (ПВПБ) приведена на рисунке 2.1.

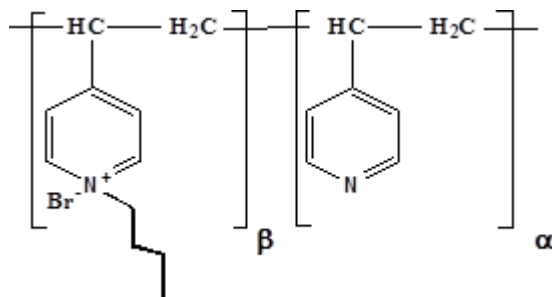


Рисунок 2.1 – Структурная формула частично кватернизованного П4ВП – ПВПБ

Структура полученных кватернизованных производных П4ВП подтверждали методами аргентометрии, элементного анализа и ИК-спектроскопии. Основные характеристики производных П4ВП приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1– Характеристики кватернизованных производных П4ВП

Степень полимеризации P	Молекулярная масса $M_n \cdot 10^{-3}$	Степень кватернизации β , % по данным		
		ИК-спектроскопии	элементного анализа	аргентометрии
900	94	27	27	27
		46	46	46
		49	49	49
		57	57	57
		71	71	71

Поли-*N,N*-диметил,*N*-бензиламмонийэтилметакрилат хлорид (ПДМБАЭМХ) получали полимеризацией *N,N*-диметил,*N*-бензиламмонийэтилметакрилат хлорида (ДМБАЭМХ). Полимеризацию ДМБАЭМХ проводили в водном растворе при температуре $293 \pm 0,5$ К в присутствии инициатора – третбутилпероксипропанола-2 по методике, приведенной в [296]. Образцы ПДМБАЭМХ (рисунок 2.2) различной молекулярной массы получали из исходного образца с $M_n = 2,41 \cdot 10^6$ методом ультразвуковой деструкции по методике [297]. Обработку производили на установке УЗДН-1 с частотой 22 кГц при варьировании времени экспозиции. Удельная мощность излучателя составляла 4,4 Вт/см.

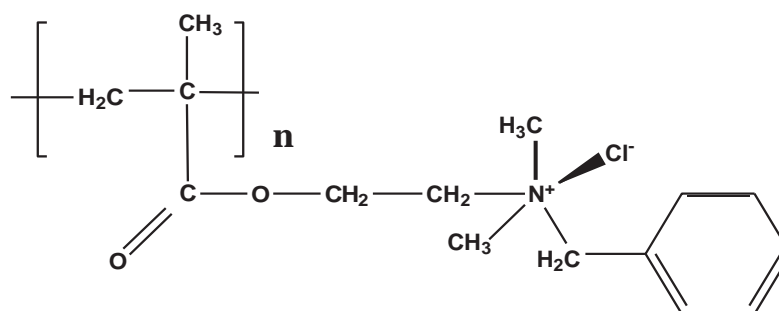


Рисунок 2.2 – Структурная формула ПДМБАЭМХ

Использованная методика проведения ультразвуковой деструкции позволила получить образцы ПДМБАЭМХ с различной молекулярной массой, избегая деполимеризационных процессов и межцепных реакций функциональных групп. Молекулярные массы образцов рассчитывали по уравнению Марка–Хаувинка–Куна ($K=2,94 \cdot 10^{-4}$, $a=0,8$, растворитель – 0,05 М водный раствор KBr [296]). Основные характеристики образцов ПДМБАЭМХ представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные характеристики образцов ПДМБАЭМХ

Образец ПДМБАЭМХ	Время обработки ультразвуком, мин	$[\eta]$, дл/г	$M_n \cdot 10^{-6}$
1	0	3,75	2,41
2	1,5	2,70	1,60
3	3	1,72	0,91
4	20	1,36	0,13

Полиэтихлоргидриндиметиламина (ПЭХГДМА, рисунок 2.3) получали по реакции конденсации вторичных аминов с эпихлоргидрином по методике [115]. Молекулярную массу определяли методом вискозиметрии. Значения констант K и a принимались равными $7,2 \cdot 10^{-4}$ и 0,84. Молекулярная масса образца M_n составляла $165,4 \cdot 10^3$.

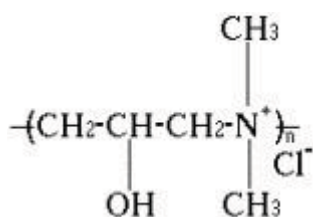


Рисунок 2.3 – Структурная формула ПЭХГДМА

В качестве природного полиэлектролита использовали *хитозан* (ХТЗ) – сополимер N-ацетил-D-глюкозамина и D-глюкозамина (рисунок 2.4).

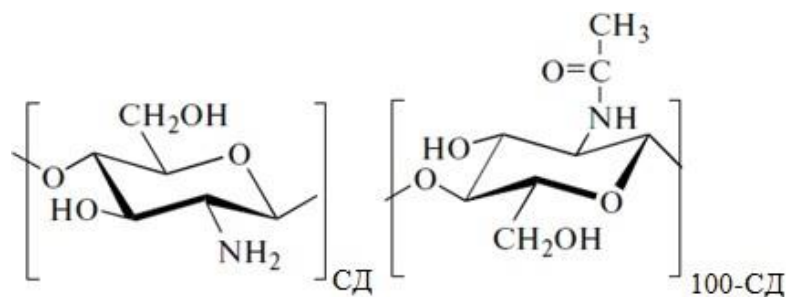


Рисунок 2.4 – Структурная формула хитозана (СД – степень деацетилирования)

В работе применяли образец хитозана с $M_n = 3,8 \cdot 10^4$, степенью деацетилирования 80% (ЗАО «Биопрогресс», г. Щелково) и образцы со степенью деацетилирования 98%, различающиеся по молекулярной массе (таблица 2.3), синтезированные в лаборатории Казанского НИИ эпидемиологии и микробиологии Роспотребнадзора под руководством проф. Ю.А. Тюрина.

Таблица 2.3 – Молекулярная масса образцов хитозана (СД=98%)

№ образца хитозана	$M_n \cdot 10^{-3}$
1	1,5
2	9,7
3	12,3
4	15,1
5	20,0

Анионные ПАВ:

В качестве анионных мицеллообразующих ПАВ использовали алкилсульфаты натрия, различающиеся длиной алкильного радикала: *децилсульфат* (ДС), *додецилсульфат* (ДДС) и *тетрадецилсульфат* (ТДС).

ДС (ч.д.а.) синтезирован и очищен в НПАО «Синтез ПАВ» (г. Щебекино). ДДС и ТДС (>95%, «Sigma-Aldrich») применяли без дополнительной очистки. Чистоту алкилсульфатов натрия контролировали

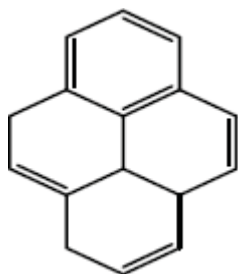
по значениям ККМ в воде при 293 К (таблица 2.4). Значения ККМ совпадали с литературными данными [298].

Таблица 2.4 – Основные характеристики анионных ПАВ

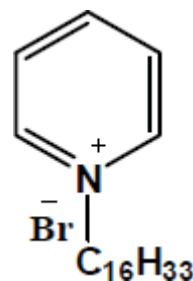
Название	Формула	M_r , г/моль	ККМ·10 ³ , моль/л
Децилсульфат натрия	C ₁₀ H ₂₁ OSO ₃ Na	260	33
Додецилсульфат натрия	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	288	8,4
Тетрадецилсульфат натрия	C ₁₄ H ₂₉ OSO ₃ Na	316	2,1

Зонды и тушители:

В качестве флуоресцентного зонда применяли *пирен* C₁₆H₁₀ (р.а. for fluorescence, «Sigma-Aldrich») благодаря его ярко выраженной колебательной структуре в спектре флуоресценции, которая чрезвычайно чувствительна к изменению микроокружения его молекул [299]. Растворителем для зонда служил этанол. Для тушения флуоресценции пирена использовали *цетилпиридиний бромид* C₂₁H₃₈BrN (99%, «Sigma-Aldrich»), рисунок 2.5).



а



б

Рисунок 2.5 – Структурные формулы пирена (а), цетилпиридиний бромида (б)

Растворители:

Растворителями являлись смеси бидистиллированной воды с метанолом (MeOH), этанолом (EtOH), пропанолом-1 (PrOH-1), пропанолом-2 (PrOH-2) и бутанолом-1 (BuOH-1) различного состава. Это позволяло варьировать характеристики среды: диэлектрическую проницаемость (таблица 2.5), структуру и сольватационные свойства. Контроль чистоты

воды проводили по величине удельной электропроводимости, составлявшей (1,0 – 3,0) мкСм/см.

Таблица 2.5 – Диэлектрическая проницаемость ϵ водно-спиртовых растворов [240]

X, об.% спирта	ϵ			
	MeOH	EtOH	PrOH-2	BuOH-1
10	70	68	67,5	61
20	66	57	45	42
30	62	48	36,5	33
40	54	40	30,5	29
50	50	36	27	25
60	46	31	25,5	23

Очистку растворителей проводили по методикам, приведенным в [300]. Чистоту спиртов проверяли по значению показателя преломления. При проведении спектральных исследований использовали спирты марки сп. ч. («Компонент-Реактив», г. Москва).

Краситель:

Олеофильный краситель Судан-III $C_{22}H_{16}N_2O$ (бензолазобензол-(4-азо-1)-2-оксинафталин, «Экрос») приведен на рисунке 2.6.

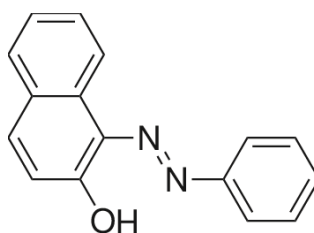


Рисунок 2.6 – Структурная формула Судана-III

§ 2.2 Получение комплексов полиэлектролит – ПАВ и приготовление растворов

Для получения комплексов раствор анионного ПАВ известной концентрации приливали по каплям к раствору ПЭ при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. В экспериментах с ПАВ

концентрация ПЭ являлась постоянной и соответствовала области полиэлектролитного набухания. Концентрация ПВПБ составляла 0,1 г/дл или $1,89 \cdot 10^{-3} - 3,51 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л для образцов с различной степенью кватернизации β . Концентрация образцов остальных ПЭ составляла 0,05 г/дл, что для ПЭХГДМА соответствовало $3,63 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л, для ХТЗ – $2,4 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л и для ПДМБАЭМХ – $1,0 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л. Концентрацию ПАВ варьировали от 10^{-6} до 10^{-3} моль/л. В качестве фоновых низкомолекулярных электролитов использовали растворы NaBr, NaCl и KCl с концентрацией 0,05-0,3 моль/л.

Относительное содержание ПАВ и полиэлектролитов в растворе (Z) выражали как отношение молярной концентрации ПАВ к концентрации ПЭ, что характеризовало число ионов ПАВ, приходящееся на одно ионогенное звено полиэлектролитной цепи: $Z = c_{\text{ПАВ}}/c_{\text{ИГ}}$, где $c_{\text{ИГ}}$ – концентрация ионогенных групп ПЭ в растворе, осново-моль/л.

Для получения нерастворимых комплексов смешанные растворы ПЭ и ПАВ определенного состава выдерживали в течение 1-3 суток. Осадок ПКК отделяли от надосадочной жидкости и промывали несколько раз дистиллированной водой. Далее комплекс сушили в эксикаторе до постоянной массы в течение 5-6 суток.

§ 2.3 Методы исследования

Потенциометрия:

Определение равновесной концентрации алкилсульфат-ионов

Равновесную концентрацию ПАВ определяли потенциометрическим методом с применением модифицированного промышленного гетерогенного мембранного твердоконтактного электрода ЭМТ-ДДС-01, селективного к алкилсульфат-ионам [301]. Электродом сравнения являлся каломельный электрод фирмы «Crytur» (тип 102). Измерения осуществляли на потенциометре М-120 «MICROTECHNA» (Чехия) и комбинированном иономере-кондуктометре «АНИОН-410А» (Россия) с точностью ± 2 мВ в

термостатируемой ячейке, конструкция которой позволяла одновременно проводить потенциометрические и вискозиметрические измерения [51].

Калибровочными графиками являлись зависимости э.д.с. = $f(-\lg c_{\text{ПАВ}})$ водно-спиртовых растворов ПАВ, концентрацию которых варьировали в пределах $10^{-6} - 10^{-3}$ моль/л. На рисунке 2.7 в качестве примера приведены калибровочные графики для водно-этанольных растворов ДДС. Функция электрода выполнялась во всем исследованном интервале концентраций ПАВ. Тангенс угла наклона прямых при концентрациях ПАВ ниже ККМ соответствовал теории Нернста и составлял 48-65 мВ/р_cПАВ.

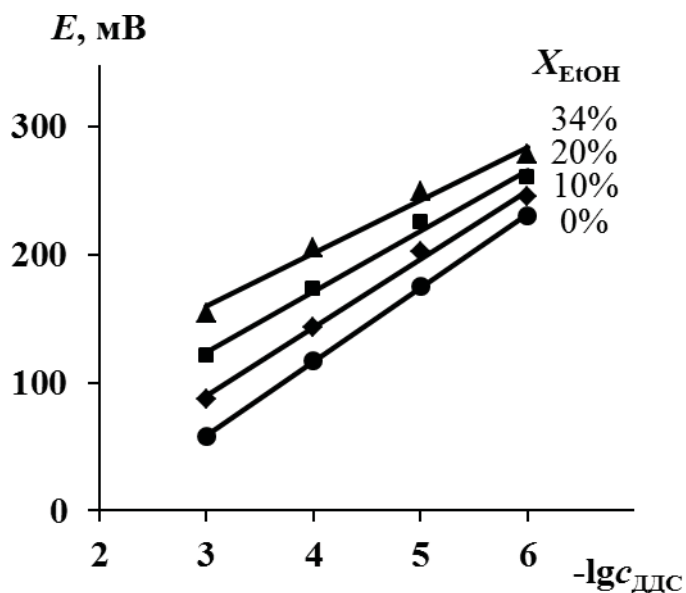


Рисунок 2.7 – Зависимость э.д.с. от концентрации ДДС при различном содержании этанола в смешанном растворителе

Анализ влияния спирта на электродную функцию выявил, что увеличение содержания спирта в бинарном растворителе до 60 об. % включительно сопровождается незначительным уменьшением тангенса угла наклона прямых. Для водно-метанольных и водно-пропанольных растворов ПАВ были получены аналогичные калибровочные графики. Для определения равновесной концентрации алкилсульфатов натрия в системе ПЭ – ПАВ строили кривую по величинам разности потенциалов при добавлении раствора ПАВ к раствору ПЭ.

Проверку функции электродов на воспроизводимость осуществляли перед каждым измерением, определяя э.д.с. стандартных водно-спиртовых растворов ПАВ. Дрейф потенциала составлял ± 2 мВ. Свойства электродов и методика их применения описаны ранее [302].

Связывание алкилсульфатов натрия полиэлектролитами характеризовали степенью связывания θ , рассчитанной по уравнению (1.8). Устойчивость комплексов контролировали по величине кажущейся константы диссоциации K_D , расчет которой производили при $\theta=0,03$ (уравнение 1.9).

Определение равновесной концентрации ионов Br^-

Концентрацию противоионов Br^- в системе ПВПБ – ПАВ определяли потенциометрическим методом с применением бром-селективного электрода фирмы «Сгугур» (тип 35 - 27) и каломельного (тип 102) в качестве электрода сравнения. Электродная функция выполнялась в исследованном интервале концентраций бромид-ионов. Функцию электрода на Br^- проверяли по зависимостям э.д.с. = $f(-\lg c_{\text{Br}^-})$. На рисунке 2.8 приведен пример калибровочного графика для водно-этанольного раствора NaBr с содержанием этанола 20 об. %.

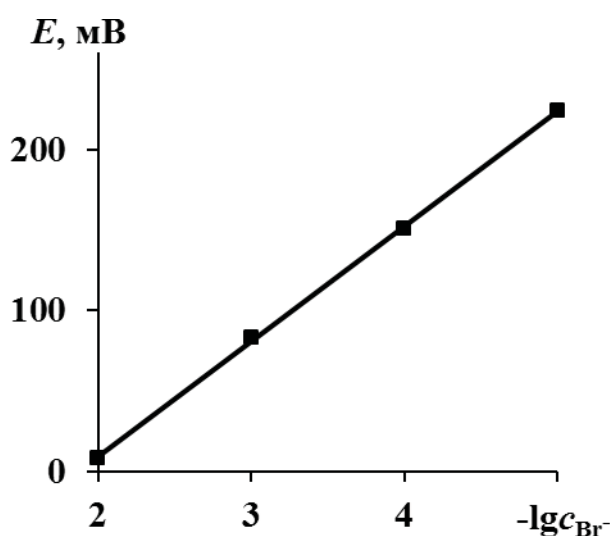


Рисунок 2.8 – Зависимость э.д.с. от концентрации NaBr в смешанном растворителе с содержанием этанола 20 об. %

Тангенс угла наклона прямой соответствует теории Нернста и составляет $58\text{мВ}/p_{\text{СВr}}$. Подобная зависимость выполнялась для растворов NaBr во всем изученном интервале составов смешанных растворителей.

Определение pH

Измерения pH растворов осуществляли с помощью стеклянного электрода фирмы «Сгугур» (тип 01 - 2) в паре с каломельным (тип 102).

Вискозиметрия:

По вязкости растворов полимеров можно судить о конформационном состоянии макромолекул ПЭ, так как приведенная вязкость изменяется пропорционально изменению среднеквадратичного расстояния между концами полимерной цепи [105]:

$$\frac{\psi_{\text{уд}}}{c} \sim (\bar{R}^2)^{0,5}. \quad (2.1)$$

Вязкость разбавленных растворов ПЭ и растворов комплексов ПЭ – ПАВ определяли с помощью капиллярного вискозиметра типа Убеллоде ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0,54 мм в термостатируемой ячейке при температуре 298 К. Погрешность измерения вязкости составляет 0,2%.

Кондуктометрия:

Кондуктометрическим методом проводили оценку электрохимического состояния макромолекул ПЭ в растворе, определяли ККМ и термодинамические характеристики мицеллообразования алкилсульфатов натрия. Удельную электропроводимость растворов регистрировали с помощью иономера-кондуктометра «АНИОН-410А» с диапазоном измерений $10^{-9} \div 10^{-4}$ См/см в температурном интервале от 298 до 318К с шагом 5 К. Относительная погрешность измерений составляла 2%.

Расчет кажущейся степени ионизации ПВПБ α' проводили по Х. Винку [303]:

$$\alpha = \frac{Z_{ip}}{Z_{ip}^0}, \quad (2.2)$$

где λ_{ip} – эквивалентная электропроводимость полимера, λ_{ip}^0 – эквивалентная электропроводимость полимера при бесконечном разбавлении.

$$Z_{ip}^0 = f(Z_i + Z_p), \quad (2.3)$$

где λ_i – подвижность противоиона при бесконечном разбавлении ($\lambda_i \equiv \lambda_{Br^-}$), λ_p – подвижность полииона при бесконечном разбавлении, f – параметр взаимодействия.

Так как $\lambda_p \ll \lambda_i$, можно считать $Z_{ip}^0 = f \cdot Z_i = f \cdot Z_{Br^-}$.

Тогда формула (2.2) будет выглядеть следующим образом:

$$\alpha = \frac{Z_{ip}}{f \cdot Z_{Br^-}}.$$

Кажущуюся степень ионизации ПВПБ α' с учетом (2.2 и 2.3) определяли по формуле:

$$\alpha' = \frac{Z_{ip}}{Z_{Br^-}}. \quad (2.4)$$

Для определения подвижности бромид-ионов при бесконечном разбавлении λ_{Br^-} находили зависимость удельной электропроводимости CsBr от концентрации. Эквивалентную электропроводимость CsBr определяли как тангенс угла наклона зависимостей $\chi = f(c_{CsBr})$.

$$Z_{CsBr}^0 = Z_{Cs^+} + Z_{Br^-}. \quad \text{Так как} \quad Z_{Cs^+} = Z_{Br^-}, \quad Z_{Br^-} = \frac{1}{2} Z_{CsBr}^0$$

Теоретические значения степени ионизации рассчитывали на основании теории Г. Маннинга [108]:

$$\alpha = \frac{\sigma k T a}{e^2}, \quad (2.5)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость растворителя, k – постоянная Больцмана, a – среднее расстояние между ионогенными группами ПВПБ,

рассчитанное на основе длин связей и валентных углов в полимерной цепи с учетом степени кватернизации β , e – элементарный заряд.

Для расчета констант диссоциации ионогенных групп ПВПБ K_D использовали уравнение Оствальда:

$$K_D = \frac{Z_{ip}^2 \cdot c}{Z_{ip}^0 - Z_{ip}} \quad (2.6)$$

За ККМ принимали точку пересечения двух линейных участков изотерм электропроводимости, соответствующих ПАВ в молекулярной и мицеллярной формах. Оценку степени связывания противоионов в мицеллах β^* проводили как отношение углов наклона линейных участков изотерм до и после ККМ. Температурные зависимости ККМ и β^* использовали для расчета $OG_{миц}^0$, $OH_{миц}^0$ и $OS_{миц}^0$ (формулы 1.28-1.30).

Флуоресцентная спектроскопия:

Процессы самоассоциации алкилсульфатов натрия и хитозана в индивидуальных и смешанных растворах изучали методом зондовой флуоресцентной спектроскопии. При определении ККМ концентрацию ДДС варьировали в интервале $(0,4 - 20) \times 10^{-3}$ моль/л, ТДС – $(0,4 - 8) \times 10^{-3}$ моль/л. Концентрация хитозана менялась от 10^{-2} до 10 г/л. В смешанных растворах ПАВ и хитозана поддерживалась фиксированная концентрация ПЭ ($2,4 \cdot 10^{-3}$ о-моль/л).

Спектры флуоресценции пирена ($2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в растворах регистрировали на люминесцентном спектрофлуориметре Cary Eclipse («Varian», Австралия) для щелей возбуждения и эмиссии 5 нм. Возбуждение производили при длине волны 335 нм. По спектрам поглощения находили интенсивности флуоресценции при 373 нм (I_1) и 384 нм (I_3).

Числа агрегации мицелл определяли методом тушения флуоресценции, предложенным Туро и Екта [304]. В качестве люминесцентного зонда использовали пирен, в качестве тушителя – цетилпиридиний бромид. Растворы содержали постоянные количества ДДС ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) или ТДС

($8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и пирена ($2 \cdot 10^{-6}$ моль/л), а концентрация тушителя варьировалась в интервале $(0 - 20) \times 10^{-5}$ моль/л. Определение чисел агрегации N_{agr} проводили по наклону прямой, полученной путем построения зависимости отношения интенсивностей люминесценции в отсутствие и при наличии тушителя $\ln(I_0/I)$ от концентрации тушителя $[Q]$:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{N_{agr}}{[S] - KKM} [Q]. \quad (2.7)$$

Радиус мицелл R и площадь поверхности, занимаемой головной группой a , рассчитывали исходя из сферической формы мицелл [169]:

$$R = \sqrt[3]{\frac{3N \cdot v}{4v}} \quad (2.8)$$

$$a = \frac{4v \cdot R^2}{N_{agr}} \quad (2.9)$$

Для расчета объема гидрофобной цепи в мицелле v и критической длины цепи l_c использовали следующие уравнения [9]:

$$v = 27,4 + 26,9n, \quad (2.10)$$

$$l_c = 1,5 + 1,265n, \quad (2.11)$$

где n – число атомов углерода в углеводородной цепи ПАВ.

По значениям v , l_c и a определяли критический параметр упаковки p (формула 1.20).

Метод ЯМР-самодиффузии:

Размеры мицелл ДДС и долю молекул воды и спирта, связанных с мицеллами, определяли по результатам селективных измерений коэффициентов самодиффузии (КСД) молекул компонентов в смешанных водно-мицеллярных растворах ПАВ в присутствии добавок спиртов методом ЯМР с Фурье преобразованием и импульсным градиентом магнитного поля на модифицированном ЯМР-спектрометре «Тесла-BS 567А» (^1H -100 МГц) *.

*Исследования выполнялись на кафедре физики ФГБОУ ВПО «КНИТУ» совместно с к.х.н., доц. В.П. Архиповым.

Для приготовления водно-спиртовых растворов ДДС использовали дейтерированную воду D₂O (99,9%, «Изотоп») и этанол. Дейтерированный растворитель применяли для выравнивания в спектрах ЯМР (¹H) амплитуд слабых линий ПАВ (вследствие низкой его концентрации) и интенсивных линий растворителя (воды и спирта). Коэффициенты диффузии молекул воды определялись по сигналам остаточных протонов. Измерения выполнялись при температуре 30⁰С, погрешность определения коэффициентов диффузии составляла = 3-5%. Подробно методика определения коэффициентов самодиффузии описана в [172].

Динамическое рассеяние света:

Средний размер макромолекул полиэлектролитов, комплексов ПЭ–ПАВ и величину электрокинетического потенциала комплексов определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе размера частиц и дзета-потенциала серии «Zetasizer Nano ZS» («Malvern Instruments Ltd», Великобритания). Анализатор оснащен He-Ne лазером мощностью 4 мВт с длиной волны 633 нм. Угол светорассеяния составлял 173°. Графическую интерпретацию результатов измерения получали с помощью программного обеспечения «DTS Application Software» компании Malvern Instruments для работы под управлением операционной системы Windows[®]. Перед выполнением измерений образцы фильтровали через фильтры Millipore с мембраной Durapore PVDF и диаметром пор 0,45 мкм.

Для устранения влияния эффекта полиэлектролитного набухания на размер макромолекулярных клубков измерения проводили в присутствии низкомолекулярных фоновых электролитов (NaBr, KCl) с концентрацией 0,05 моль/л. Относительная погрешность измерения коэффициентов диффузии не превышала 5%.

Эффективные радиусы эквивалентных гидродинамических сфер R рассчитывали по уравнению Эйнштейна-Стокса:

$$D = \frac{kT}{6\nu R}, \quad (2.12)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – динамическая вязкость растворителя.

Молекулярную массу ПЭ и комплексов ПЭ – ПАВ определяли с помощью комбинированного метода измерения диффузии и вязкости для сферических частиц [305]. Для расчета молекулярной массы использовали уравнение:

$$M = \frac{1}{162 (\nu N_A)^2 \nu_{ef} \psi D} \left(\frac{RT}{\eta} \right)^3, \quad (2.13)$$

где ν_{ef} – эффективный объем растворенного полимера, определяемый по характеристической вязкости $[\eta]$ ($[\eta] = 2,5\nu_{ef}$), N_A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ мол⁻¹), η – вязкость растворителя, D – коэффициент диффузии.

Среднее число макромолекул N , включенных в ПКК, определяли по формуле [58]:

$$N = \frac{M_w}{P_w} (\beta M_1 + (1-\beta)M_2 - \beta M_{ПАВ} - \beta A_{K^+} - \beta A_{A^-}), \quad (2.14)$$

где M_w – среднемассовая молекулярная масса агрегатов комплекса, P_w – среднемассовая степень полимеризации ПЭ, β – плотность ионогенных групп ПЭ, M_1 – молекулярная масса ионогенного звена полиэлектролита, M_2 – молекулярная масса неионогенного звена, $M_{ПАВ}$ – молекулярная масса алкилсульфата натрия, A_{K^+} и A_{A^-} – атомные массы противоионов (катионов и анионов), высвобождающихся в результате образования ПКК, φ – состав ПКК.

Турбидиметрия:

Фазовое поведение систем ПЭ – ПАВ изучали методом турбидиметрического титрования. К раствору с заданной концентрацией полиэлектролита добавляли фиксированный объем раствора ПАВ и выдерживали смесь в течение 2 минут. Измерения оптической плотности

выполняли на цифровом спектрофотометре «PD-303» («Arel», Япония) при длине волны 490 нм в кварцевых кюветах с толщиной слоя жидкости 1 см.

Элементный анализ:

Элементный анализ нерастворимых комплексов ПЭ – ПАВ проводили на элементном CHNS-O высокотемпературном анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ («Eurovector», Италия) в ФГБУН ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Образцы комплексов ПВПБ – ДДС анализировали на содержание азота и серы. Точность измерения составляла 1,5-2%.

ИК-спектроскопия:

Образование комплексов ПЭ – ПАВ подтверждали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры получали на Фурье-спектрометре ALPHA-T S/N 102706 («Bruker») со спектральным диапазоном $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$, разрешением 4 см^{-1} , в таблетках с KBr. Комплексы выделяли из растворов, высушивали и измельчали до тонких порошков массой 0,5-1 г. Порошки перемешивали с бромидом калия массой 100 мг и спрессовывали в тонкую пластину.

Спектры комбинационного рассеяния света (КР) регистрировались на Фурье-спектрометре FT-Raman NXR 9650 в области $100\text{-}3800\text{ см}^{-1}$ к.х.н. А.Е. Вандюковым в Лаборатории оптической спектроскопии ФГБУН «ИОФХ им. А.Е. Арбузова» КазНЦ РАН. В качестве источника возбуждения использовался лазер Nd : YVO₄ с длиной волны 1064 нм и мощностью 1,5 Вт. Погрешность в определении положения полос КР составляла $0,4\text{ см}^{-1}$.

Квантово-химические расчеты для комплекса хитозана с додецилсульфатом натрия проводились совместно с к.х.н. К.А. Романовой (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»). Оптимизация геометрии, расчет термодинамических параметров и решение колебательной задачи проводились с учетом влияния среды растворителя (вода) в рамках модели поляризуемого континуума IEFPCM в программном комплексе Gaussian 03 [306]. Квантово-химическое моделирование равновесной геометрии,

энергетических характеристик гидратации и комплексообразования, а также колебательного спектра комплекса ХТЗ – ДДС проводились с учетом влияния неспецифической гидратации с применением модели IEFPCM. Расчеты проводились методом теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-31G(d,p).

Солюбилизация красителя:

Солюбилизирующую способность водно-мицеллярных растворов ПАВ и комплексов ПЭ – ПАВ оценивали с помощью красителя Судан-III. В растворы ПАВ и комплексов различной концентрации вносили краситель в количестве 5 мг на 5 мл раствора. Смеси выдерживали в течение недели при периодическом перемешивании на магнитной мешалке. Оптическую плотность растворов определяли на цифровом спектрофотометре «PD-303» («Arel», Япония) при длине волны $\lambda = 490$ нм. По калибровочной кривой, представляющей собой зависимость оптической плотности раствора красителя Судан-III в бензоле от концентрации красителя, определяли количество солюбилизированного красителя в единице объема раствора S . По тангенсу угла наклона линейного участка изотермы $S=f(c_{\text{пав}})$ определяли солюбилизационную емкость мицелл a (отношение числа молекул солюбилизата к числу молей мицеллярного ПАВ) и рассчитывали предельную емкость солюбилизации S_{∞} :

$$S_{\square} = a(c - KKM). \quad (2.15)$$

Тензиометрия:

Для получения равновесных значений поверхностного натяжения растворов ПАВ и комплексов ПЭ – ПАВ на границе с воздухом использовали модифицированный метод втягивания стеклянной пластинки Вильгельми и метод отрыва кольца Дю-Нуи. Перед измерениями осуществляли проверку поверхностного натяжения по бензолу и бидистиллированной воде. Точность

измерения составляла $\pm 0,3$ мН/м. Измерения проводили в термостатируемой ячейке при 298 К.

Поверхностную активность G по Ребиндеру находили по формуле:

$$G = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}. \quad (2.16)$$

Расчет адсорбции Γ производили по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (2.17)$$

По изотермам адсорбции $\Gamma=f(c)$ определяли значения максимальной адсорбции Γ_{max} . Минимальную площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ s_0 , и толщину адсорбционного слоя δ определяли по формулам:

$$s_0 = \frac{1}{\Gamma_{max} \cdot N_A}, \quad (2.18)$$

$$\delta = \frac{\Gamma_{max} \cdot M}{\rho}, \quad (2.19)$$

где M и ρ – молекулярная масса и плотность ПАВ.

Изменение стандартной свободной энергии адсорбции OG_{adc}^0 рассчитывали по формуле:

$$OG_{adc}^0 = OG_{mic}^0 - (\nu_{ККМ} / \Gamma_{max}), \quad (2.20)$$

где π – поверхностное давление, равное разности поверхностных натяжений растворителя и раствора.

Седиментационный анализ:

Контроль за процессом седиментации суспензий при введении в качестве добавок ПАВ, ПЭ и комплексов осуществляли в двух режимах – стесненном и свободном. В режиме стесненного оседания (концентрация дисперсной фазы $c_{ДФ} = 8\%$) контроль за процессом седиментации суспензий проводили в мерных цилиндрах с объемом 100 см^3 по изменению положения подвижной границы раздела между осветленной и неосветленной частями

мерного цилиндра. Высоту осветленной части цилиндра Q определяли по формуле:

$$Q = \frac{H(t_0) - H(t_1)}{H(t_0)}, \quad (2.21)$$

где $H(t_0)$ – исходная высота дисперсного слоя в цилиндре (в делениях), $H(t_0)=100$ мл; $H(t_1)$ – высота дисперсного слоя в момент времени t .

Для количественной оценки закономерностей процесса флокуляции оперировали величинами флокулирующего эффекта D и флокулирующей активности λ [307]:

$$D = \frac{t_0}{t_1} - 1, \quad (2.22)$$

где t_1 и t_0 – время осветления $Q\%$ рабочей высоты мерного цилиндра в присутствии добавки и без нее.

$$Z = \frac{D}{c}, \quad (2.23)$$

где c – концентрация полимерной добавки или ПМК.

В режиме свободного оседания при концентрации дисперсной фазы $c_{\text{ДФ}}=0,8\%$ контроль за процессом седиментации суспензий осуществляли с помощью весового седиментометра СВ-1 (Россия).

2.4 Определение погрешностей измерений

В диссертационной работе проводился расчет погрешностей экспериментальных измерений. Абсолютную погрешность i -того измерения $\delta_{x,i}$ определяли следующим образом:

$$\delta_{x,i} = X_i - X, \quad (2.24)$$

где X – среднеарифметическое значение измеряемой величины, которое рассчитывали по формуле:

$$X = \left\{ \sum_{i=1}^n X_i \right\} / n, \quad (2.25)$$

где n – число измерений.

Относительную погрешность i -того измерения $\delta_{r,i}$ рассчитывали по формуле:

$$\delta_{r,i} = \delta_{x,i} / X. \quad (2.26)$$

На рисунке 2.9 в качестве примера приведена зависимость оптической плотности растворов комплексов хитозан – ДДС от относительного содержания ПАВ и ПЭ в растворе Z, на которой показаны доверительные интервалы экспериментально определенных значений оптической плотности.

Число измерений в каждом опыте варьировали от 5 до 10. В спектрофотометрическом эксперименте в расчет принимали измерения с относительной погрешностью не выше 3%, в тензиометрическом – не более 2%, в кондуктометрическом – не более 2%, в методе вискозиметрии – не более 2%, в методе динамического светорассеяния – не более 5%. Для количественного обработки экспериментальных данных использовали стандартные программы Excel и OriginPro 8.1.

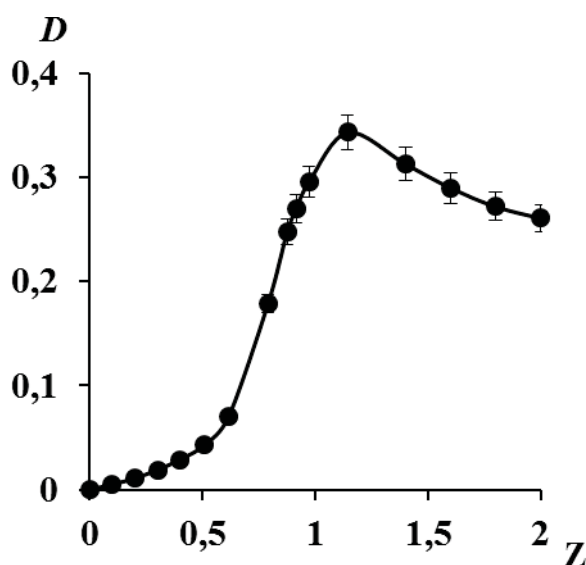


Рисунок 2.9 – Зависимость оптической плотности водно-этанольных растворов комплексов ХТЗ – ДДС от Z при содержании этанола в смешанном растворителе 34 об. %

ГЛАВА 3. Физико-химическое состояние синтетических и природных катионных полиэлектролитов в водно-спиртовых средах

§ 3.1 Ионизационное и конформационное состояние катионных полиэлектролитов

Поведение растворов полиэлектролитов в смешанных водно-органических растворителях характеризуются особой сложностью. Компоненты среды имеют различную полярность и одновременно могут являться плохим и хорошим растворителем по отношению к различным звеньям макромолекулярной цепи. Совокупность этих факторов приводит к изменению интенсивности электростатических взаимодействий и термодинамического качества растворителя в целом. Дополнительные осложнения вносят возможные специфические взаимодействия между компонентами системы: полиэлектролит – растворитель 1, полиэлектролит – растворитель 2, полиэлектролит – полиэлектролит, растворитель 1 – растворитель 2.

Для исследования полиэлектролитных свойств катионных полиэлектролитов в водно-спиртовых растворах получены концентрационные зависимости вязкости.

Рисунок 3.1 демонстрирует результаты вискозиметрических исследований водно-этанольных растворов ПВПБ [308]. В воде и в растворителях с содержанием спирта до 20 об. % наблюдается характерный для растворов полиэлектролитов ход концентрационных зависимостей – с разбавлением раствора приведенная вязкость увеличивается. Появление эффекта полиэлектролитного набухания обусловлено падением концентрации противоионов и, вследствие этого ионной силы раствора, при снижении концентрации ПЭ, что и вызывает набухание макромолекулярной цепи [109]. При переходе к водно-этанольным растворителям с содержанием неводного компонента более 20 об. % полиэлектролитные свойства полимеров претерпевают существенные изменения.

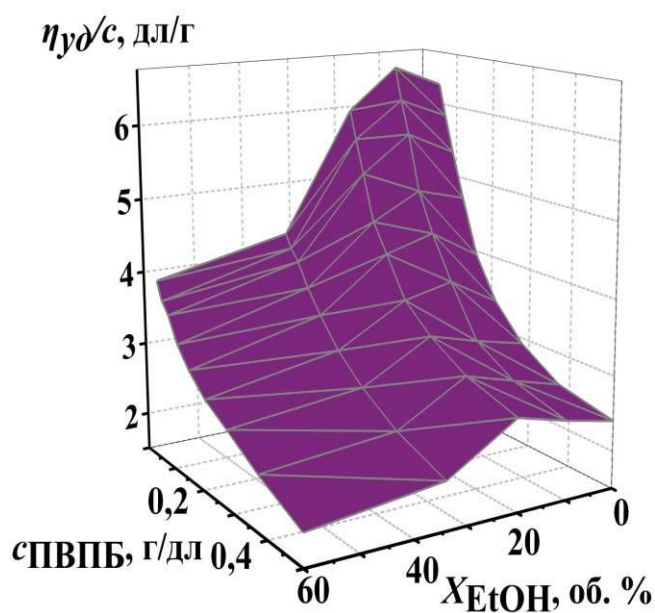


Рисунок 3.1 – Зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/с$ водно-этанольных растворов ПВПБ от концентрации ПВПБ ($\beta=49\%$)

Сравнительный анализ зависимостей показал, что дальнейшее увеличение концентрации этанола в смешанном растворителе приводит к значительному ослаблению полиэлектролитного набухания. Наблюдаемый эффект обусловлен усилением противоионной ассоциации вследствие снижения диэлектрической проницаемости среды (таблица 2.5). Дополнительный вклад вносит также облегчение взаимодействия бромид-ионов с ионогенными группами ПВПБ в водно-этанольных средах, так как бромид-ионы хуже сольватируются спиртами по сравнению с водой [255].

Следует обратить внимание на особенность полиэлектролитного поведения ПВПБ при содержании в растворителе малых добавок этанола (5-20 об. %). В этой области содержания спирта наблюдается небольшое увеличение гидродинамических размеров макромолекулярных клубков ПЭ по сравнению с водным раствором. Принимая во внимание тот факт, что с повышением содержания этанола в смешанном растворителе диэлектрическая проницаемость уменьшается, можно сделать следующее предположение. Физико-химическое состояние ПВПБ в водно-спиртовых средах в области малых добавок этанола определяется не столько

электростатическими взаимодействиями, сколько сольватационными эффектами.

Положительный вклад в набухание макромолекулярных клубков вносит улучшение сольватационных свойств смешанного растворителя, так как этанол сольватирует неионогенные фрагменты полимерной цепи лучше, чем вода. Однако улучшение термодинамического качества растворителя приводит к усилению полиэлектролитных свойств только при условии постоянства или незначительного уменьшения диэлектрической проницаемости среды. В исследуемой системе это выполняется именно в области малых добавок этанола. При высоком содержании спирта доминирует усиление явления противоионной ассоциации, которое приводит к переходу макромолекул ПВПБ в более компактную конформацию по сравнению с водными растворами.

Немонотонный характер изменения полиэлектролитных свойств ПВПБ при изменении состава бинарного растворителя «вода-этанол» является, по-видимому, отражением и структурных особенностей смешанного растворителя.

Усиление эффекта полиэлектролитного набухания макромолекул ПВПБ проявляется в растворах, содержащих 5-20 об. % этанола. Для данных составов смесей «вода-спирт» характерно сохранение трехмерной структуры воды. В области смешанной водно-спиртовой структуры (20-40 об. % этанола) отмечается постепенное ослабление полиэлектролитных свойств катионного ПЭ. При более высоком содержании неводного компонента (область структуры спирта) полиэлектролитное набухание нивелируется [309].

Зависимость аддитивной характеристической вязкости раствора от состава растворителя описывается следующим уравнением:

$$[\psi]_{ad} = [\psi]_{H_2O} x_{H_2O} + [\psi]_{EtOH} x_{EtOH}, \quad (3.1)$$

где x_{H_2O} и x_{EtOH} – объемные доли индивидуальных растворителей в смеси.

На рисунке 3.2 приведены зависимости экспериментальной характеристической вязкости $[\eta]$ разбавленных растворов ПВПБ и аддитивной вязкости, рассчитанной по уравнению (3.1), от состава растворителя. Как видно из рисунка, зависимость экспериментальной $[\eta]$ не линейна. «Положительное отклонение» значений характеристической вязкости водно-спиртовых растворов ПЭ от аддитивности свидетельствует о наличии взаимодействий между компонентами раствора. Отклонение величины $[\eta]$ проявляется в области составов смешанного растворителя, содержащего 5-20 об. % этанола, что согласуется с вышеописанным.

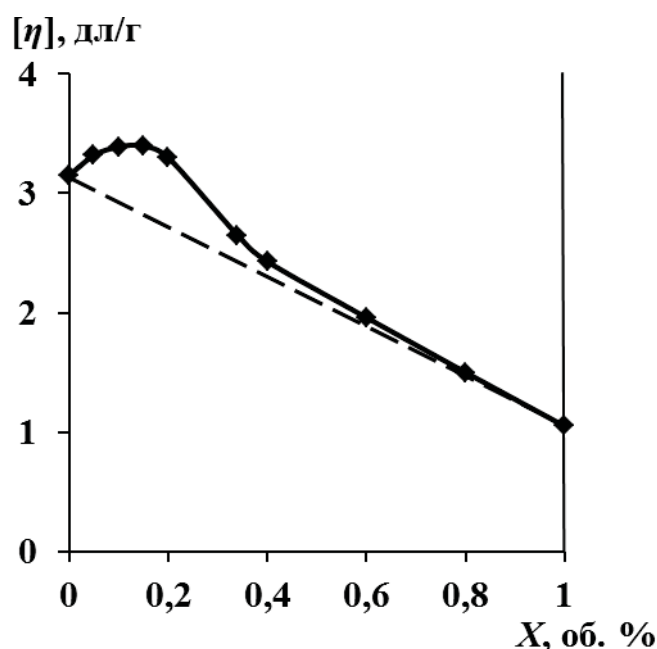


Рисунок 3.2 – Зависимости экспериментальной и аддитивной характеристической вязкости $[\eta]$ водно-спиртовых растворов ПВПБ от содержания этанола в смешанном растворителе ($c_{\text{NaBr}}=0,1$ моль/л)

Полиэлектrolитные свойства природного катионного ПЭ хитозана обусловлены наличием протонированных аминогрупп. На рисунке 3.3 приведены концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов хитозана в водно-этанольных растворителях с различным содержанием спирта [310]. С разбавлением растворов (начиная с 0,2 г/дл) отмечается увеличение приведенной вязкости – наблюдается эффект

полиэлектrolитного набухания. Характер влияния состава растворителя на вязкостные свойства растворов совпадают с выявленным для синтетического полиэлектролита ПВПБ. Введение в растворитель этанола до определенной концентрации способствует увеличению приведенной вязкости по сравнению с водным раствором во всем диапазоне концентраций хитозана. При высоком содержании этанола отмечается ослабление полиэлектролитных свойств полимера. Однако имеется и ряд отличий в физико-химическом состоянии хитозана и ПВПБ в водно-спиртовых средах. Во-первых, хитозан является более жесткоцепным полимером по сравнению с ПВПБ, поэтому эффект полиэлектролитного набухания для хитозана выражен слабее во всем исследованном диапазоне составов смешанного растворителя. Во-вторых, интервал составов растворителя, при котором проявляется усиление полиэлектролитных свойств по сравнению с водным раствором, смещен в область более высокого содержания этанола и проявляется до 30 об. %. Как и в случае с ПВПБ, это может быть следствием улучшения качества растворителя при добавлении спирта, лучше сольватирующего гидрофобные фрагменты полимерной цепи.

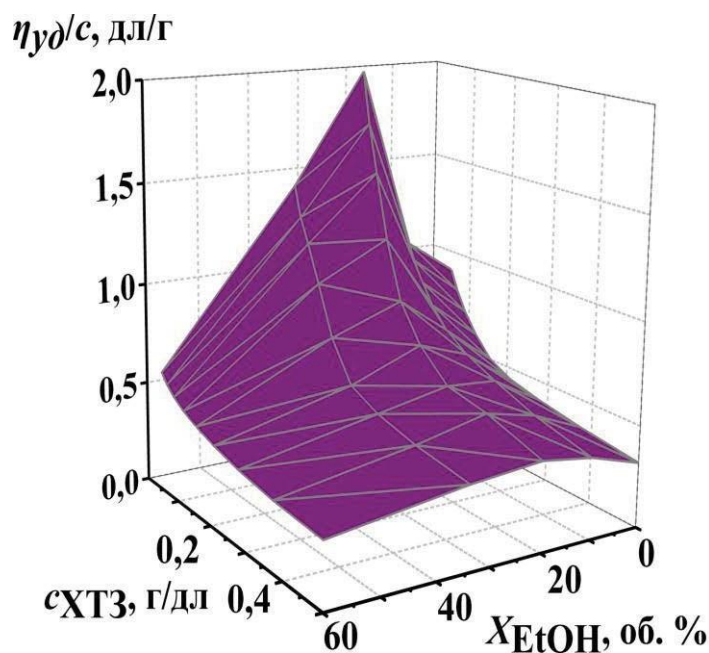


Рисунок 3.3 – Зависимости приведенной вязкость $\eta_{уд}/с$ водно-этанольных растворов ХТЗ от его концентрации

Для проверки данного предположения были изучены гидродинамические свойства растворов ПЭ в присутствии низкомолекулярных солей. Добавление NaBr и NaCl в водные растворы полиэлектролитов приводит к уменьшению приведенной вязкости вследствие экранирования ионогенных групп полимерной цепи противоположно заряженными ионами. Предварительно проведенные исследования показали, что при концентрации фоновых электролитов $c=0,1$ моль/л наблюдается полное подавление эффекта полиэлектrolитного набухания и ПЭ ведут себя в растворе как неионогенные полимеры. На рисунке 3.4 в качестве примера показаны зависимости приведенной вязкости от концентрации водно-спиртовых растворов хитозана в присутствии NaCl. Как видно из рисунка, при варьировании состава растворителя отмечается изменение расположения зависимостей и угла их наклона.

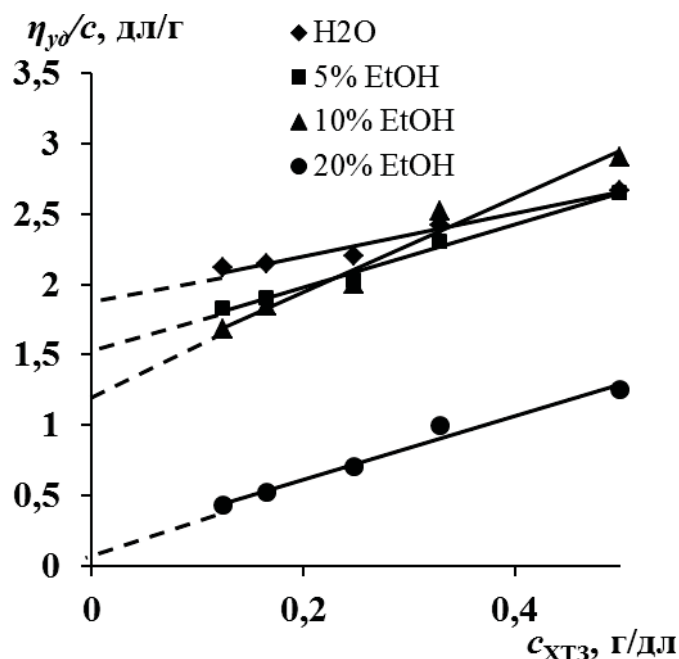


Рисунок 3.4 – Зависимости приведенной вязкость $\eta_{уд}/c$ водно-спиртовых растворов ХТЗ в присутствии NaCl ($c_{NaCl}=0,1$ моль/л)

По зависимостям была определена характеристическая вязкость $[\eta]$ и рассчитаны константы Хаггинса (уравнение 1.18). При переходе от водного раствора ПВПБ к смешанным растворителям, содержащим 10-20 об. %

этанола, отмечается рост $[\eta]$, что свидетельствует о набухании макромолекулярных клубков (таблица 3.1). Константа Хаггинса используется для оценки взаимодействия макромолекул в растворе [152]. В хороших растворителях константа Хаггинса принимает значения $\approx 0,2-0,3$. Введение 10-20 об. % спирта в растворитель приводит к некоторому уменьшению значений константы Хаггинса для ПВПБ по сравнению с водным раствором. Анализ полученных данных подтвердил высказанное выше предположение о том, что присутствие небольших добавок спирта улучшает термодинамическое качество растворителя по отношению к макромолекулам ПВПБ.

Таблица 3.1 – Характеристическая вязкость водно-этанольных растворов ПВПБ в присутствии NaBr ($c_{\text{NaBr}}=0,1$ моль/л) и константа Хаггинса

X_{EtOH} , об. %	$[\eta]$, дл/г	K
0	2,18	0,84
10	2,73	0,71
20	3,15	0,75
34	1,92	1,53

Макромолекулы хитозана находятся в наиболее набухшем состоянии в водном растворе (таблица 3.2). С ростом содержания этанола в растворителе значения характеристической вязкости $[\eta]$ растворов уменьшаются, что свидетельствует о переходе макромолекул к более компактной конформации. Как видно из таблицы, увеличение содержания неводного компонента в растворителе ведет к достаточно резкому возрастанию константы Хаггинса. В совокупности со снижением величины $[\eta]$ это указывает на ухудшение термодинамического качества водно-этанольных смесей как растворителей для хитозана. Однако следует отметить, что введение низкомолекулярной соли само по себе вызывает сильное ухудшение качества растворителя. По-видимому, полученный результат свидетельствует о преобладании влияния фонового электролита на взаимодействие в системе хитозан – растворитель

по сравнению с добавками спирта.

Таблица 3.2 – Характеристическая вязкость водно-этанольных растворов ХТЗ в присутствии NaCl ($c_{\text{NaCl}}=0,1$ моль/л) и константа Хаггинса

X_{EtOH} , об. %	$[\eta]$, дл/г	K
0	1,90	0,42
5	1,53	0,95
10	1,25	2,16
20	0,15	6,59

Влияние природы спирта в смешанном растворителе на полиэлектролитные свойства ПВПБ демонстрирует рисунок 3.5. Уменьшение приведенной вязкости с увеличением концентрации спирта характерно и для водно-метанольных, и для водно-пропанольных растворов ПВПБ. Влияние спирта на конформационное состояние ПВПБ усиливается при переходе от водно-метанольных к водно-этанольным и затем к водно-пропанольным средам, что согласуется с изменением диэлектрической проницаемости смешанных растворителей.

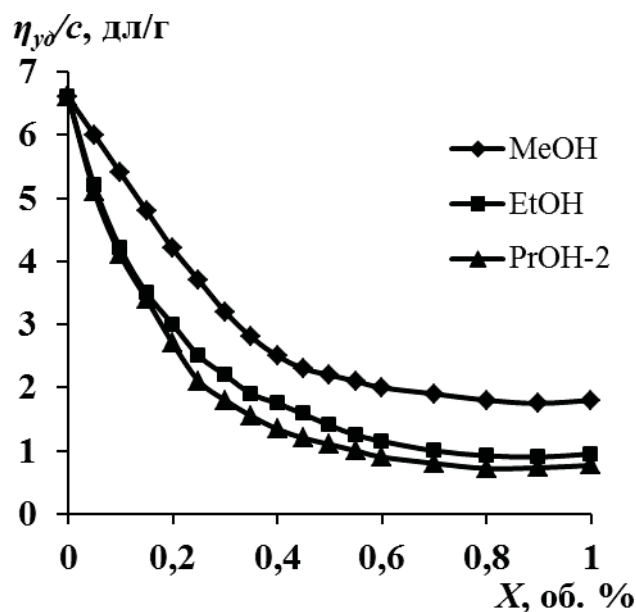


Рисунок 3.5 – Зависимости приведенной вязкость η_{sp}/c растворов ПВПБ ($\beta=71\%$, $c_{\text{ПВПБ}}=3,51 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) от состава растворителя X

В таблице 3.3 приведены значения приведенной вязкости и отрицательного логарифма концентрации бромид-ионов (pBr) для водно-спиртовых растворов ПВПБ [311]. Введение малых добавок этанола (5-20 об. %) и пропанола-2 (5-10 об. %) приводит к небольшому росту гидродинамических размеров макромолекулярных клубков ПВПБ по сравнению с водным раствором. Для этих же составов растворителей наблюдается и максимальная концентрация неассоциированных бромид-ионов. Дальнейшее увеличение содержания спиртов в растворителе способствует усилению противоионного связывания бромид-ионов (отмечается рост pBr) и переходу макромолекул в значительно более компактные конформации. Для водно-метанольных растворов ПВПБ отмечается монотонное уменьшение приведенной вязкости и концентрации неассоциированных бромид-ионов с увеличением содержания спирта в смеси.

Таблица 3.3 – Значения $\eta_{уд}/c$ и pBr для водно-спиртовых растворов ПВПБ ($\beta=57\%$, $c_{ПВПБ}=3,11 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л)

Содержание спирта, об. %	$\eta_{уд}/c$, дл/г			pBr		
	MeOH	EtOH	PrOH-2	MeOH	EtOH	PrOH-2
0	4,67	4,67	4,67	3,50	3,50	3,50
5	4,50	4,71	4,80	3,51	3,32	2,60
10	4,32	4,82	5,00	3,56	3,14	2,34
20	4,09	4,93	3,60	3,63	2,64	3,73
28	3,50	3,35	2,57	3,74	3,85	2,94
34	2,92	2,61	1,94	3,85	3,98	4,22
40	2,50	2,41	1,75	4,10	4,27	4,41
60	2,18	1,95	1,54	4,43	4,43	4,65

Дополнительным подтверждением наибольшего влияния малых добавок пропанола-2 на состояние катионных ПЭ в смешанных водно-спиртовых растворах служат данные таблицы 3.4, полученные для хитозана. При содержании в растворе 5 об. % пропанола-2 отмечается наиболее

развернутая конформация макромолекулярного клубка и улучшение качества растворителя по сравнению с водой и водно-пропанольными растворителями иного состава.

Таблица 3.4 – Характеристическая вязкость водно-пропанольных растворов ХТЗ в присутствии NaCl ($c_{\text{NaCl}}=0,1$ моль/л) и константа Хаггинса

$X_{\text{PrOH-2}}$, об. %	$[\eta]$, дл/г	K
0	1,90	0,42
5	2,31	0,14
10	1,49	1,11
15	1,15	2,62
20	1,35	1,77

Конформационное состояние катионных ПЭ тесно связано с электрохимическими свойствами их растворов. Для изучения электрохимического поведения ПЭ были получены зависимости эквивалентной электропроводимости водно-этанольных растворов ПВПБ от их концентрации (рисунок 3.6). Ход концентрационных зависимостей электропроводимости растворов полимера определяется относительными концентрациями и подвижностями полииона и низкомолекулярных противоионов. Увеличение эквивалентной электропроводимости с уменьшением концентрации ПВПБ обусловлено ростом количества противоионов за счет ослабления ионных взаимодействий и возрастания объема раствора. Нелинейный характер зависимостей указывает на наличие ассоциации противоионов. Анализ расположения изотерм электропроводимости позволяет сделать вывод об усилении явления противоионной ассоциации с увеличением содержания этанола. В средах с подавляющим содержанием спирта (40-100 об. %) макромолекулы ПВПБ находятся в сильно ассоциированном состоянии, электропроводимость мала и с разбавлением раствора практически не меняется.

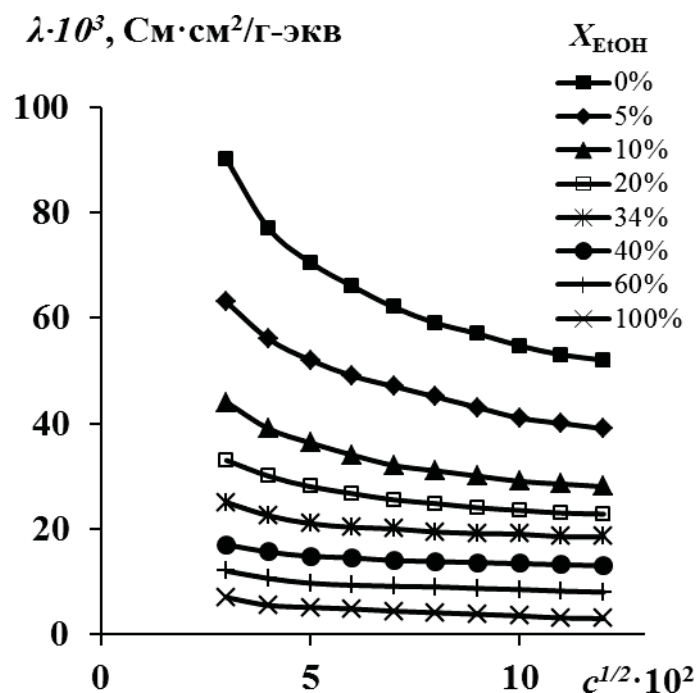


Рисунок 3.6 – Концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности водно-этанольных растворов ПВПБ ($\beta=57\%$)

С целью выявления корреляции между ионизационным состоянием макромолекул ПВПБ в растворе и диэлектрической проницаемостью среды была проведена оценка степени ионизации ПЭ. Экспериментальные значения степени ионизации α рассчитывались по методу Х. Винка [303], теоретические – на основании теории Г. Маннинга [108] (рисунок 3.7). Совпадение экспериментальных и теоретических значений α наблюдается только для образца ПВПБ с наименьшей плотностью ионогенных групп ($\beta=27\%$) и в области низких значений диэлектрической проницаемости (высокого содержания этанола). Наличие отрицательного отклонения между значениями степени ионизации указывает на специфическое связывание противоионов. Отклонение экспериментальных от теоретических значений степени ионизации увеличивается при переходе к образцам с более высокой плотностью ионогенных групп ($\beta=57\%$ и 71%) и смешанным растворителям с большим содержанием воды.

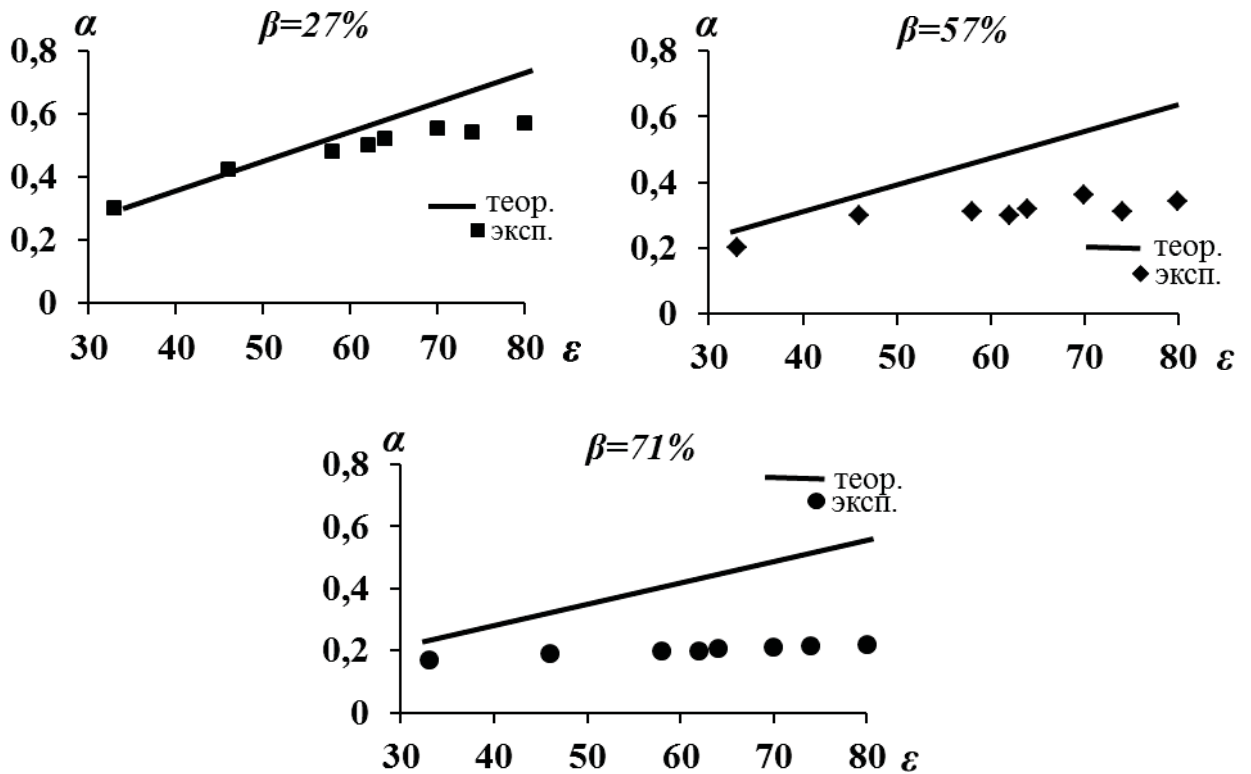


Рисунок 3.7 – Зависимость степени ионизации α ионогенных групп ПВПБ от диэлектрической проницаемости водно-этанольного растворителя ϵ

Изменение физико-химического состояния катионных полиэлектролитов в водно-спиртовых средах оказывает влияние на размер агрегатов, формируемых макромолекулами в растворах, что подтверждается данными метода динамического светорассеяния. На рисунке 3.8 представлено распределение макромолекулярных клубков ПВПБ по размеру в водно-этанольных и водно-пропанольных растворах. В водном растворе в отсутствии фонового низкомолекулярного электролита радиус макромолекулярных клубков ПВПБ составляет 200 нм, что соответствует развернутой конформации макромолекул. В водном и водно-спиртовых растворах ПВПБ в присутствии NaBr размер макромолекулярных клубков равен 19-23 нм и от состава и природы спирта в смешанном растворителе зависит слабо. Увеличение ионной силы раствора приводит к закономерной компактизации макромолекулярных клубков ПВПБ, что согласуется с результатами вискозиметрических измерений.

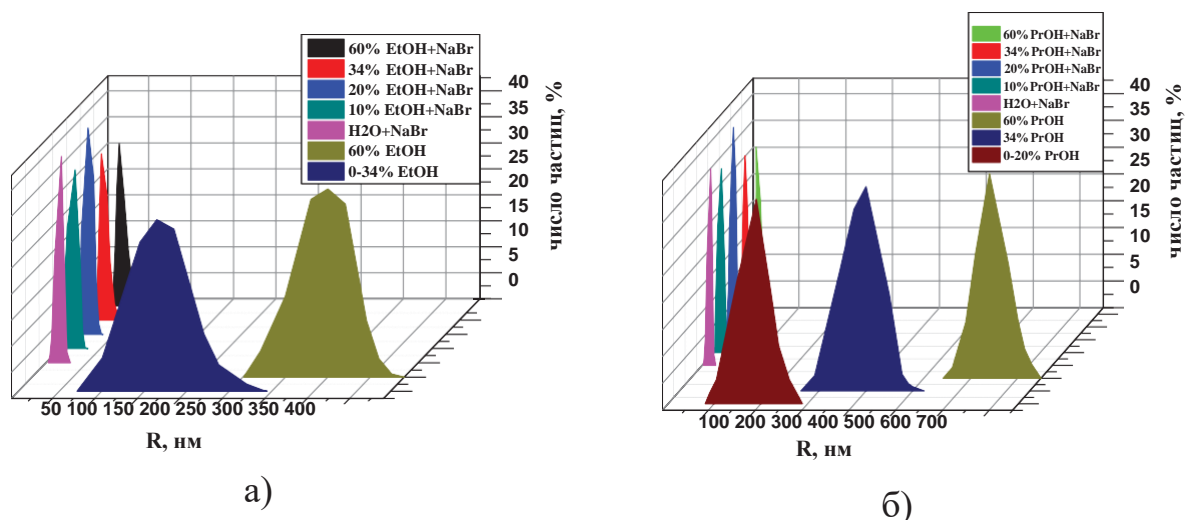


Рисунок 3.8 – Распределение макромолекулярных клубков ПВПБ ($\beta=49\%$, $c_{\text{ПВПБ}}=2,81 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) по размеру в присутствии NaBr ($c_{\text{NaBr}}=0,05$ моль/л) и в отсутствии NaBr в водно-этанольных (а) и водно-пропанольных (б) средах

Влияние природы спирта на размер макромолекулярных клубков проявляется только в отсутствии низкомолекулярной соли. При высоком содержании этанола и пропанола-2 в растворах ПВПБ обнаружены достаточно крупные частицы, представляющие собой, по-видимому, ассоциаты макромолекулярных клубков. Как видно из рисунка 3.8 (а), в растворе, содержащем 60 об. % этанола присутствуют частицы с гидродинамическим радиусом 350 нм. При переходе к водно-пропанольным растворам (б) ассоциация макромолекул начинается уже при содержании спирта 34 об. %, а увеличение содержания пропанола до 60 об. % способствует дальнейшему росту размера агрегатов.

В таблице 3.5 приведены размеры и молекулярно-массовые характеристики ПВПБ в водно-этанольных растворах, рассчитанные с помощью комбинированного метода измерения коэффициентов диффузии и вязкости [312]. Влияние состава среды анализировали в присутствии фонового электролита с целью устранения наложения эффекта полиэлектролитного набухания. Молекулярная масса агрегатов, находящихся в растворе, составила около 10^5 . Учитывая, что молекулярная масса образца

ПВПБ равна $9,4 \cdot 10^4$, можно сделать вывод о том, что растворы ПВПБ во всем исследованном нами интервале концентраций этанола в смешанном растворителе (0-60 об. %) являются молекулярно-дисперсными.

Таблица 3.5 – Гидродинамический радиус R и молекулярно-массовые характеристики ПВПБ (молекулярная масса M и среднее число макромолекул в ассоциате N) в водно-этанольных средах ($c_{\text{NaBr}}=0,05$ моль/л)

X_{EtOH} , об. %	R , нм	$M \cdot 10^{-5}$	N
0	20	1,10	1
10	20	1,10	1
20	19	1,08	1
34	18	1,06	1
60	23	1,13	1

§ 3.2 Самоассоциация хитозана в растворах

Хитозан, как и большинство природных полимеров, проявляет тенденцию к самоассоциации в водных растворах. Даже в случае олигомеров и полностью заряженных звеньев в растворе хитозана наряду с отдельными макромолекулами присутствуют ассоциаты, которые образованы за счет гидрофобных взаимодействий звеньев полимера и водородных связей [148].

Явление самоассоциации хитозана в водно-спиртовых растворах изучали методом зондовой флуоресцентной спектроскопии, основанной на изменении свойств зонда (пирена) в зависимости от его локального микроокружения. На рисунке 3.9 показаны спектры флуоресценции пирена в водных растворах хитозана [313]. Из рисунка видно, что характерная тонкая вибрационная структура спектра пирена не изменяется при варьировании концентрации полимера. Однако при переходе от водного раствора (спектр a) к растворам с возрастающей концентрацией хитозана наблюдается существенное снижение интенсивности пиков. Спектр (a) характерен для

гидрофильного окружения пирена, тогда как спектр (б) указывает на то, что пирен находится в сильно гидрофобном окружении [299].

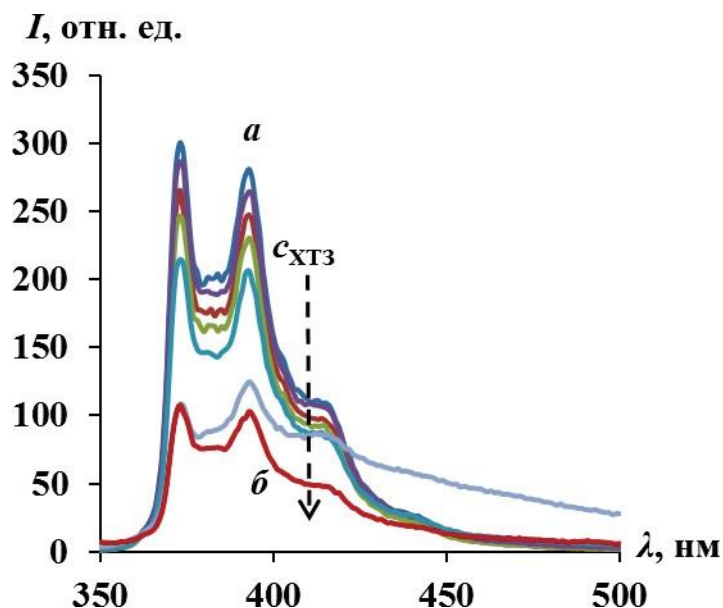


Рисунок 3.9 – Спектры флуоресценции пирена в водных растворах ХТЗ (спектр (а) $c_{\text{ХТЗ}} = 0$; спектр (б) $c_{\text{ХТЗ}} = 10$ г/л; $c_{\text{П}} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Одновременно с уменьшением интенсивности пиков в спектре с увеличением концентрации хитозана наблюдается изменение отношения интенсивностей первого (373 нм) и третьего (384 нм) пиков. Известно, что отношение интенсивности первого и третьего пиков I_1/I_3 в спектре флуоресценции пирена чрезвычайно чувствительно к диэлектрической проницаемости среды в микроокружении зонда. В полярной среде (в воде) отношение I_1/I_3 («параметр полярности») равен 1,4-1,6, в неполярной среде (например, в гексане) – 0,6 [299]. Изменение параметра полярности микроокружения пирена отмечается и при увеличении концентрации этанола в растворителе при фиксированной концентрации полимера (рисунок 3.10).

На рисунке 3.11 приведены зависимости параметра полярности микроокружения пирена от концентрации водно-этанольных растворов хитозана. Рисунок демонстрирует, что при низких концентрациях полимера полярность окружения молекул пирена не изменяется и параметр полярности имеет достаточно высокие значения ($I_1/I_3 = 1,1-1,6$), что указывает на

полярное микроокружение пирена. Затем в некотором диапазоне концентраций хитозана параметр полярности уменьшается, что свидетельствует о формировании гидрофобных областей, в которых располагается пирен.

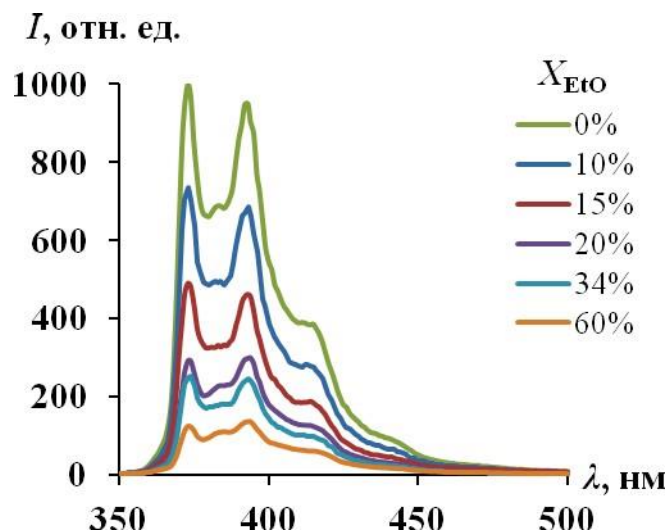


Рисунок 3.10 – Спектры флуоресценции пирена в водно-этанольных растворах ХТЗ ($c_{\text{ХТЗ}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л, $c_{\text{П}} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

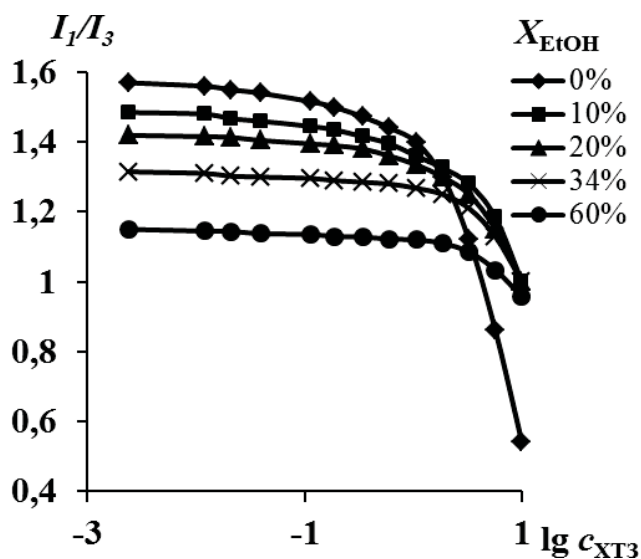


Рисунок 3.11 – Зависимость отношения I_1/I_3 пирена от концентрации водно-этанольных растворов ХТЗ ($c_{\text{П}} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Возникновение гидрофобного окружения пирена обусловлено, по-видимому, самоассоциацией макромолекул хитозана при некоторой

концентрации в растворе, которая превышает критическую (c_K). Можно предположить, что молекулы пирена воспринимают гидрофильные участки цепи, вовлеченные в образование водородных связей как гидрофобные области. Взаимодействующие гидрофильные группы при этом оказываются «скрытыми» от растворителя и это приводит к значительному увеличению гидрофобности макромолекул хитозана.

Следует отметить, что параметр полярности микроокружения пирена в водном растворе хитозана снижается до 0,5, что значительно ниже по сравнению со значениями, характерными для мицелл низкомолекулярных ПАВ ($I_1/I_3 = 0,9 - 1$). Ранее в ряде работ по исследованию агрегации хитозана и его гидрофобных производных в разбавленных водных растворах было обнаружено подобное снижение параметра полярности пирена, однако причины данного явления остаются пока невыясненными [148].

Критическую концентрацию хитозана, при которой начинается ассоциация макромолекул в его растворах, определяли по методу, предложенному в работе [151]. В основе метода лежит определение точки пересечения двух прямых: наклона кривых отношения I_1/I_3 при $c_{ХТЗ} \rightarrow 0$

($\lim_{c \rightarrow 0} \left\{ \frac{6(I_1/I_3)}{6c} \right\}$) и экстраполяции I_1/I_3 при высоких концентрациях хитозана

($\lim_{1/c \rightarrow 0} (I_1/I_3)$). Тогда критическую концентрацию ассоциации хитозана c_K

можно определить по формуле:

$$c_K = \frac{\left\{ \frac{I_1}{I_3} \right\}_{c=0} - \left\{ \frac{I_1}{I_3} \right\}_{c=0}}{\left\{ \frac{6 \cdot \frac{I_1}{I_3}}{6c} \right\}_{c=0}} \quad (3.2)$$

На рисунке 3.12 приведены зависимости отношения I_1/I_3 пирена от концентрации хитозана в области ее низких значений и показан пример определения критической концентрации ассоциации c_K .

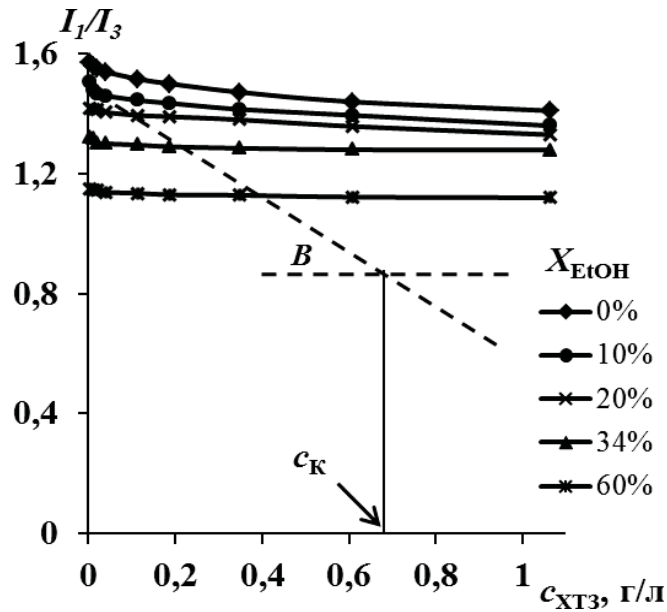


Рисунок 3.12 – Зависимость отношения I_1/I_3 пирена от концентрации раствора ХТЗ при различном содержании этанола в растворителе

Найденные по графику значения критической концентрации ассоциации хитозана c_K в водно-этанольных растворах представлены в таблице 3.6. Из таблицы видно, что при переходе от водного раствора хитозана к водно-этанольным отмечается снижение критической концентрации ассоциации его макромолекул. Введение в растворитель спирта способствует усилению склонности хитозана к самоассоциации, что особенно ярко проявляется в области составов 20-34 об. % этанола.

Таблица 3.6 – Критическая концентрация ассоциации ХТЗ в водно-этанольных средах

X , об. % EtOH	A^*	B^{**}	c_K , г/л
0	-1,35	0,50	1,35
5	-1,47	0,88	0,72
10	-1,63	0,86	0,64
15	-1,46	0,95	0,50
20	-3,04	1,04	0,47
34	-3,86	1,06	0,45
60	-6,00	0,94	0,55

$$^*A = \lim_{c \rightarrow 0} \left\{ \frac{6(I_1/I_3)}{6c} \right\}; \quad ^{**}B = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{I_1/I_3}{1/3} \right)$$

Зависимости индекса полярности микроокружения пирена от концентрации хитозана были получены также для водных растворов с добавками бутанола-1. Показано, что введение малых добавок бутанола (1-5 об. %) также способствует самоассоциации хитозана (таблица 3.7). Для исследованных концентраций введенного бутанола критическая концентрация ассоциации хитозана составляет около 1 г/л.

Таблица 3.7 – Критическая концентрация ассоциации ХТЗ в водно-бутанольных средах

X, об. % BuOH	A	B	c_k , г/л
0	-1,35	0,50	1,35
1	-1,08	0,70	1,10
3	-0,83	0,54	1,09
5	-0,79	0,62	0,99

Высокая склонность хитозана к самоассоциации в водно-спиртовых средах подтверждается данными динамического светорассеяния. На рисунке 3.13 показано распределение агрегатов хитозана по размеру в водно-этанольных и водно-бутанольных средах.

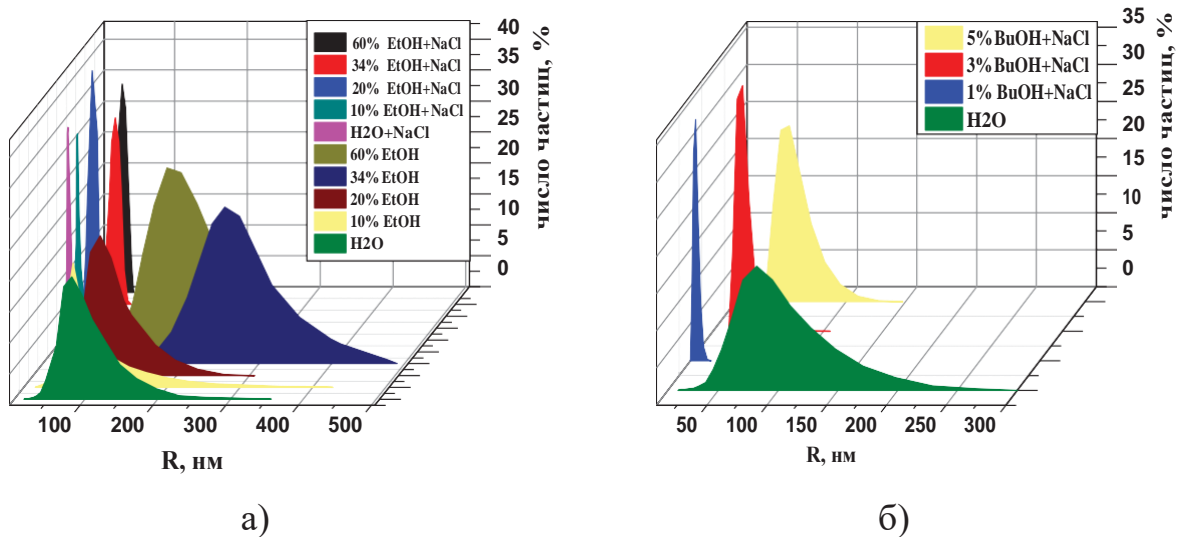


Рисунок 3.13 – Распределение агрегатов хитозана ($c_{ХТЗ}=2,4 \cdot 10^{-3}$ основомоль/л) по размеру в присутствии NaCl ($c_{NaCl}=0,05$ моль/л) и в отсутствие NaCl в водно-этанольных (а) и водно-бутанольных средах (б)

В воде и водно-этанольных растворах размер макромолекулярных клубков хитозана намного превышает размер частиц, обнаруженных в присутствии низкомолекулярного электролита. Как и в случае ПВПБ, введение фонового электролита способствует переходу к более компактной конформации клубков.

В таблице 3.8 приведены гидродинамические радиусы и молекулярно-массовые характеристики ассоциатов хитозана в водно-этанольных средах в присутствии NaCl [310]. Как видно из таблицы, самый большой радиус частиц отмечается для системы, содержащей 34 об. % этанола, что согласуется с обнаруженной методом флуориметрии высокой склонностью полимера к ассоциации при этом составе смешанного растворителя. Размер ассоциатов при содержании спирта 0-10 об. % одинаков.

Теоретически рассчитанный радиус идеальной полимерной цепи хитозана составляет 5-15 нм [192]. Это позволяет предположить, что частицы большего размера – это ассоциаты, состоящие из нескольких макроцепей. Рассчитанная молекулярная масса ассоциатов хитозана отличается от молекулярной массы используемого нами образца ($M=38700$), следовательно, исследуемые водно-спиртовые растворы полиэлектролита не являются молекулярно-дисперсными. В таблице приведено среднее число полимерных цепей хитозана N , включенных в ассоциаты в водно-спиртовых растворах.

Таблица 3.8 – Гидродинамический радиус и молекулярно-массовые характеристики ХТЗ в водно-этанольных средах ($c_{\text{NaCl}} = 0,05$ моль/л)

X_{EtOH} , об. %	R , нм	$M \cdot 10^{-6}$	N
0	12	0,08	2
10	12	0,08	2
20	19	0,30	8
34	38	2,37	61
60	34	1,70	44

Данные таблицы 3.9 подтверждают высокую склонность хитозана к ассоциации при введении в водный раствор добавок бутанола-1.

Таблица 3.9 – Гидродинамический радиус и молекулярно-массовые характеристики ХТЗ в водно-бутанольных средах ($c_{\text{NaCl}} = 0,05$ моль/л)

X_{BuOH} , об. %	R , нм	$M \cdot 10^{-6}$	N
1	12	0,08	2
3	53	6,43	166
5	66	12,42	321

§ 3.3 Влияние молекулярной массы и плотности ионогенных групп на физико-химические свойства катионных полиэлектролитов

Влияние молекулярной массы полимера на его конформационное состояние в растворах изучалось на примере поли-*N*-бензил-*N,N,N*-диметилметакрилоилоксиэтиламмоний хлорида (ПДМБАЭМХ) и хитозана. Рисунок 3.14 описывает вязкостные свойства водных растворов образцов ПДМБАЭМХ, различающихся по молекулярной массе. Согласно полученным данным в растворах всех исследованных образцов ПЭ наблюдается разворачивание макромолекулярных клубков с разбавлением раствора. Степень проявления эффекта полиэлектролитного набухания возрастает с увеличением молекулярной массы. Как следует из рисунка, наибольшие гидродинамические размеры макромолекулярных клубков характерны для самых высокомолекулярных образцов. Однако следует отметить, что при достижении высоких значений молекулярной массы ее влияние на конформационное состояние образцов ПДМБАЭМХ в растворе нивелируется.

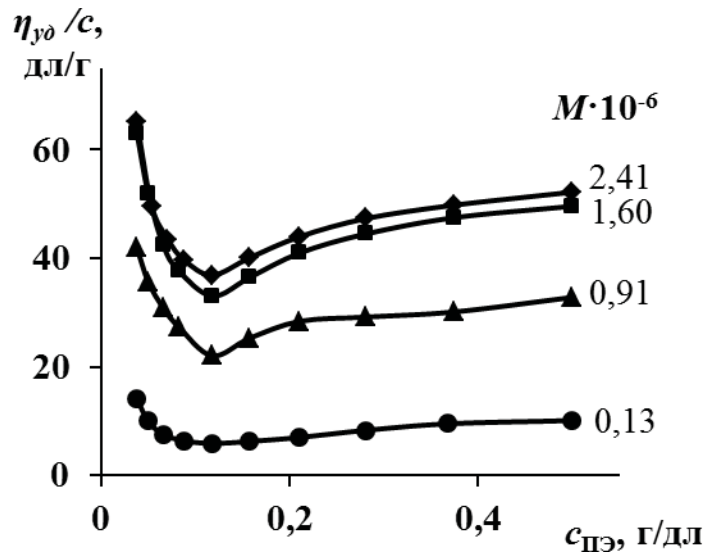


Рисунок 3.14 – Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ водных растворов образцов ПДМБАЭМХ различной молекулярной массы от концентрации полимера

Молекулярная масса оказывает значительное влияние на процессы ассоциации макромолекул и их надмолекулярную организацию в растворе. На рисунке 3.15 показано распределение агрегатов хитозана с различной молекулярной массой по размеру в водных растворах. В отличие от ПДМБАЭМХ максимальный размер агрегата в растворе имеет образец с самой низкой степенью полимеризации.

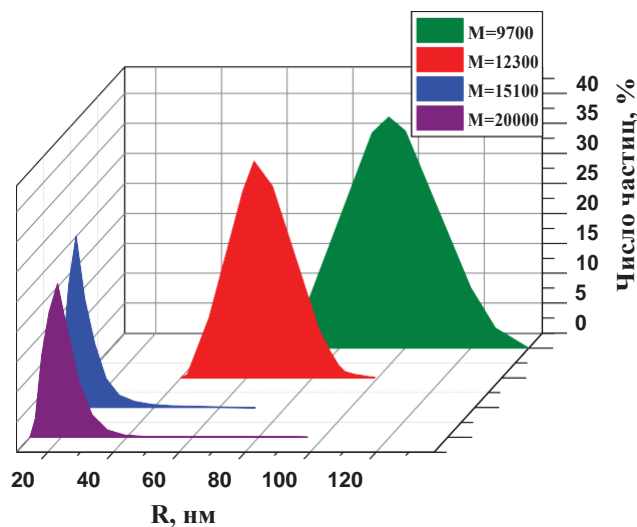


Рисунок 3.15 – Распределение агрегатов ХТЗ различной M ($c_{ХТЗ}=2,4 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) по размеру в водных растворах

В таблице 3.10 приведены молекулярно-массовые характеристики агрегатов образцов хитозана. Данные таблицы однозначно свидетельствуют о значительном влиянии молекулярной массы ПЭ на ассоциативные взаимодействия макромолекул хитозана в водных растворах. Так, частицы хитозана с более низкими значениями степени полимеризации представляют собой ассоциаты из большого количества макромолекул. В случае же высокомолекулярных образцов агрегаты образованы несколькими макромолекулярными клубками.

Таблица 3.10 – Гидродинамический радиус R и среднее число макромолекул в ассоциате N для ХТЗ различной молекулярной массы в воде

$M_n \cdot 10^{-3}$	R , нм	N
9,7	95	957
12,3	62	266
15,1	19	8
20,0	19	8

Таким образом, влияние молекулярной массы на физико-химическое состояние катионных ПЭ в водных растворах носит пороговый и неоднозначный характер. Выявленные закономерности выполняются в пределах определенных значений молекулярной массы.

Решающее влияние на физико-химическое состояние ПЭ в растворах и их полиэлектролитные свойства оказывает плотность заряда вдоль полимерной цепи. Влияние данного фактора на конформационное состояние и электрохимические свойства ПЭ исследовано на примере образцов ПВПБ, имеющих различную степень кватернизации β . На рисунке 3.16 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости водных растворов образцов ПВПБ. Как отмечалось ранее, эффект полиэлектролитного набухания определяется уменьшением концентрации противоионов при разбавлении раствора ПЭ.

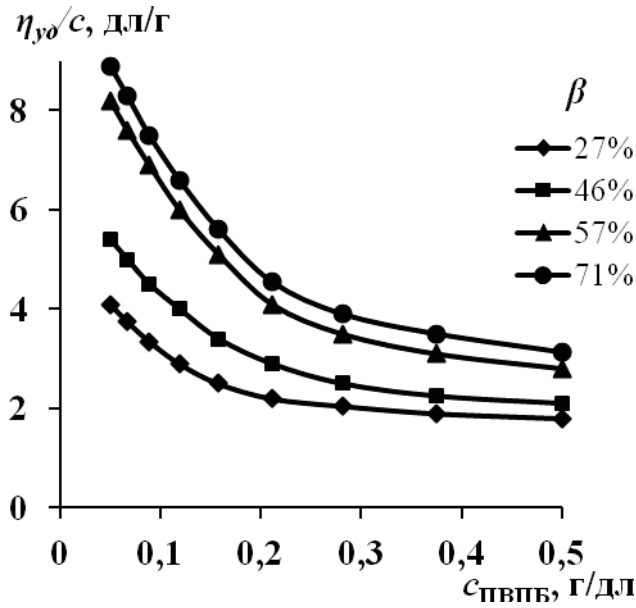


Рисунок 3.16 – Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ водных растворов образцов ПВПБ различной степени кватернизации β от концентрации

Очевидно, увеличение размеров макромолекулярных клубков вследствие набухания наиболее ярко должно проявляться для образцов, имеющих высокую плотность заряда вдоль полимерной цепи. Данное предположение подтверждается результатами вискозиметрических измерений – эффект полиэлектролитного набухания более выражен для образцов ПВПБ с высокой плотностью ионогенных групп ($\beta=57\%$ и 71%). Обращает на себя внимание, что при достижении определенной плотности заряда ($\beta=57\%$) изотермы вязкости сближаются и влияние плотности ионогенных групп на вязкостные свойства полимера становится менее заметным.

Рисунок 3.17 демонстрирует совместное влияние состава смешанного растворителя «вода-этанол» и плотности заряда на полимерной цепи ПЭ на конформационное состояние образцов ПВПБ [309]. Сравнительный анализ зависимостей позволил выявить ряд особенностей. Во-первых, для образцов с плотностью ионогенных групп $\beta=27\%$ и 46% в средах с содержанием 5-10 об. % этанола наблюдается небольшое увеличение приведенной вязкости по сравнению с водным раствором. Подобный характер влияния состава смешанного растворителя был отмечен выше для образца с $\beta=49\%$.

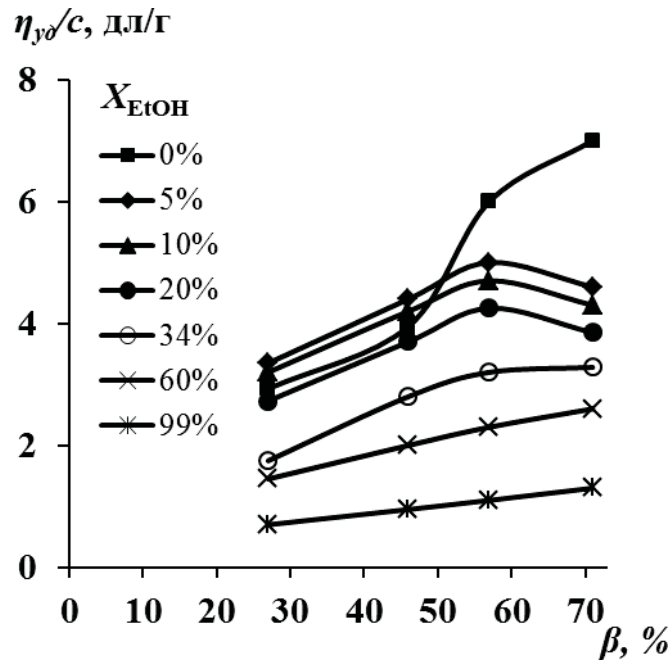


Рисунок 3.17 – Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ водно-этанольных растворов ПВПБ ($c_{\text{ПВПБ}} = 0,1$ г/дл) от плотности ионогенных групп β

Эффект объясняется улучшением сольватации неионогенных звеньев полиэлектролита при введении в водный раствор спирта. Во-вторых, для составов смешанного растворителя 5-20 об. % на зависимостях приведенной вязкости от плотности ионогенных групп обнаруживается слабый максимум при $\beta=57\%$. Ожидалось, что, как и в водных растворах, наиболее развернутую конформацию макромолекулярных клубков будет иметь образец с наибольшей протяженностью ионогенных звеньев ($\beta=71\%$). Однако, как видно из рисунка, макромолекулы данного образца имеют более сжатую конформацию по сравнению с ПВПБ с $\beta=57\%$. Нами была предпринята попытка объяснить наблюдаемый результат с позиций теории противоионной конденсации, развиваемой в работах А.Р. Хохлова [122]. Согласно теории, снижение вязкости раствора с повышением заряда характерно для слабозаряженных полиэлектролитов в неполярных растворителях. Снижение диэлектрической проницаемости растворителя в подобных случаях сопровождается усилением взаимного влияния конденсации противоионов и дополнительным сжатием полимерной цепи,

вследствие чего и происходит уменьшение вязкости раствора с ростом плотности заряда. Такое «неполиэлектrolитное поведение» заряженного полимера предполагает также усиление данного эффекта со снижением диэлектрической проницаемости растворителя. Вместе с тем, в средах с высокой концентрацией неводного компонента (34-99 об. %) с ростом β отмечается увеличение приведенной вязкости. Третьей особенностью является то, что в водно-спиртовых растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (60-99 об. % этанола) влияние плотности заряда полимерной цепи на конформационное состояние ПВПБ выражено слабо.

В соответствии с теорией противоионной конденсации с увеличением плотности ионогенных групп наряду с уменьшением вязкости должно отмечаться снижение степени ионизации ПЭ [116]. На рисунке 3.18 приведены зависимости кажущейся степени ионизации образцов ПВПБ в водно-этанольных растворах от плотности ионогенных групп. Как и предполагалось, с ростом β наблюдается уменьшение степени ионизации ионогенных групп ПЭ во всем диапазоне исследованных составов смешанного растворителя.

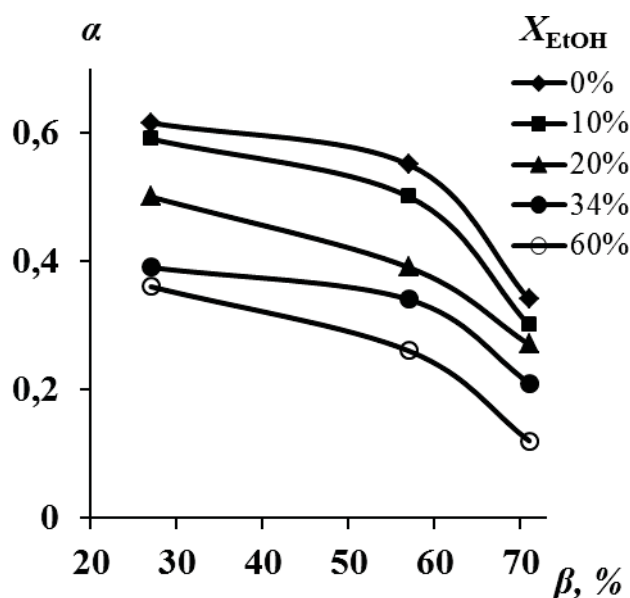


Рисунок 3.18 – Зависимость степени ионизации α образцов ПВПБ ($c_{\text{ПВПБ}} = 0,1$ г/дл) от плотности ионогенных групп β

Зависимость $\alpha = f(I)$, как следует из рисунка, имеет нелинейный характер, усиливаясь в области высоких плотностей ионогенных групп. Однако, как и в случае вязкостных свойств, усиление зависимости в средах с высоким содержанием этанола не отмечается.

Используя значения степени диссоциации, были рассчитаны константы диссоциации K_D образцов ПВПБ (рисунок 3.19). Полученные зависимости отражают значительное влияние состава смешанного растворителя и плотности заряда вдоль полимерной цепи на константу диссоциации образцов ПЭ. В самом ассоциированном состоянии находятся макромолекулы ПВПБ с высокой плотностью зарядов ($\beta=71\%$). Тогда как, наиболее диссоциированное состояние в растворе характерно для образца с самой низкой плотностью ионогенных групп ($\beta=27\%$).

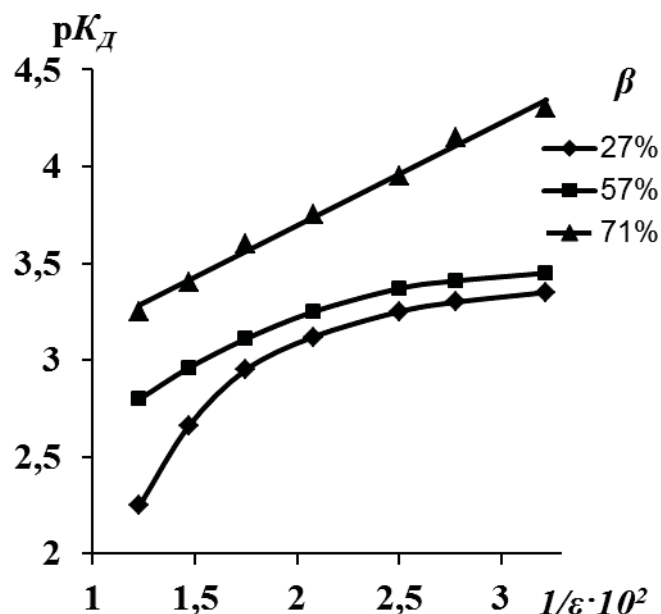


Рисунок 3.19 – Зависимость константы диссоциации K_D образцов ПВПБ от диэлектрической проницаемости растворителя ϵ «H₂O–EtOH»

Известно, что диссоциирующая способность растворителя определяется его диэлектрической проницаемостью. Увеличение содержания спирта в растворителе обуславливает снижение диссоциирующей способности смесей «вода-спирт». Это приводит к росту значений pK_D с увеличением величины, обратной диэлектрической проницаемости ϵ . Как

видно из рисунка, только для образца с $\beta=71\%$ отмечается линейная зависимость pK_d от $1/\varepsilon$, что указывает на преобладание электростатических взаимодействий в системе. Для полиэлектролитов с более протяженными неионогенными фрагментами ($\beta=27\%$ и 57%) наблюдается отклонение от линейной зависимости, что, по-видимому, связано со сольватационными эффектами, лежащими в основе взаимодействий полиэлектролит – растворитель.

Изучение физико-химического состояния синтетических и природных катионных полиэлектролитов в водно-спиртовых средах позволило установить, что увеличение содержания спирта в растворителе приводит к подавлению эффекта полиэлектролитного набухания и сопровождается уменьшением гидродинамических размеров макромолекулярных клубков. Выявленное усиление полиэлектролитных свойств катионных полиэлектролитов в области составов смешанного растворителя 5-20 об. % спирта по сравнению с водными растворами обусловлено сольвофобным эффектом.

В ряду метанол, этанол, пропанол влияние добавок спирта на конформационное и электрохимическое состояние полиэлектролитов усиливается, что согласуется с изменением диэлектрической проницаемости смешанных растворителей. Показано, что на физико-химическое состояние катионных полиэлектролитов в водно-спиртовых растворах весомое влияние оказывает молекулярная масса полимеров и плотность заряда вдоль полимерной цепи.

Установлено соответствие в изменении конформационных свойств полиэлектролитов структурным особенностям смесей «вода-спирт» и сделано заключение об определяющем влиянии процессов пересольватации неполярных фрагментов полимерных цепей на физико-химическое состояние катионных полиэлектролитов в водно-спиртовых растворителях.

ГЛАВА 4. Самоассоциация анионных ПАВ в водно-спиртовых растворах

§ 4.1 Мицеллообразование алкилсульфатов натрия в растворах

Известно, что мицеллообразование ПАВ в водных растворах значительно зависит от присутствия различных низко- и высокомолекулярных веществ. Введение различных по химической природе и полярности добавок в водные растворы приводит к изменению диэлектрической проницаемости, сольватационных характеристик смешанного растворителя и интенсивности гидрофобных взаимодействий. В совокупности это становится причиной существенного влияния добавок на процессы самоассоциации ПАВ в растворах.

Перспективным методом исследования процессов самоассоциации дифильных молекул ПАВ является зондовая флуоресцентная спектроскопия. На рисунке 4.1 в качестве примера приведены спектры флуоресценции пирена в водно-мицеллярных растворах ДДС в присутствии добавок пропанола-1 (5-15 об. %) [314]. Характерная тонкая колебательная структура спектра пирена не изменяется в присутствии добавок спирта. Однако, отмечается перераспределение интенсивностей первого (373 нм) и третьего (384 нм) пиков колебательной структуры в спектре флуоресценции. В результате этого индекс полярности пирена I_1/I_3 уменьшается от 0,96 до 0,9 при увеличении содержания пропанола в растворе, что существенно меньше по сравнению с водным окружением пирена.

Обнаруженный эффект указывает на уменьшение полярности микроокружения пирена в водно-мицеллярных растворах ДДС в присутствии добавок спирта. Это может быть обусловлено рядом причин: смещением молекул пирена в ядро мицелл, выходом зонда из мицелл и сольватацией спиртом, распределением пирена между мицеллярной и водно-спиртовой фазами. Для растворов ДДС с добавками других спиртов (этанола, бутанола) и для водно-спиртовых растворов ТДС получены схожие спектры и

установлено, что характер влияния спирта на микроокружение пирена аналогичен [315].

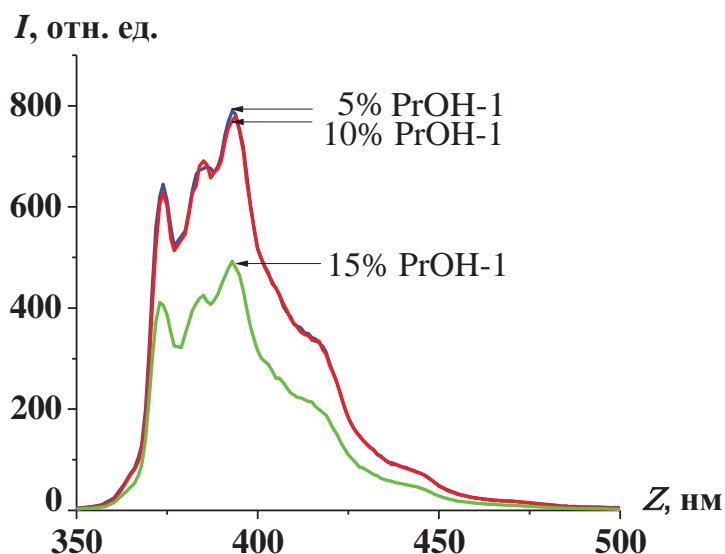


Рисунок 4.1 – Спектры флуоресценции пирена ($2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в водно-мицеллярных растворах ДДС ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в присутствии 5-15 об. % пропанола-1

Для подтверждения уменьшения полярности микроокружения зонда в водно-мицеллярных растворах анионных ПАВ в присутствии спиртов по полученным значениям I_1/I_3 для исследованных нами растворителей (вода, этанол, пропанол-1 и бутанол-1) была построена градуировочная зависимость параметра полярности пирена от диэлектрической проницаемости (рисунок 4.2).

По представленной на рисунке 4.2 линейной зависимости получено эмпирическое уравнение, которое связывает индекс полярности пирена (I_1/I_3) и эффективную диэлектрическую проницаемость микроокружения его молекул (ϵ_m):

$$\sigma_m = 103,7(I_1/I_3) - 78,9. \quad (4.1)$$

Экспериментальные значения индекса полярности пирена для водно-мицеллярных растворов ДДС в присутствии добавок спиртов и значения

диэлектрической проницаемости микроокружения пирена, рассчитанные по уравнению (4.1), представлены в таблице 4.1.

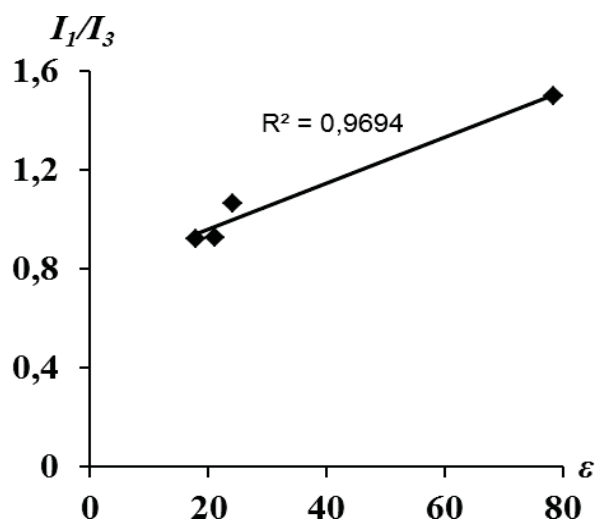


Рисунок 4.2 – Зависимость отношения I_1/I_3 пирена от диэлектрической проницаемости среды

Таблица 4.1 – Значения индекса полярности (I_1/I_3) и эффективной диэлектрической проницаемости (ϵ_m) микроокружения пирена в водно-мицеллярных растворах ДДС ($c_{\text{ДДС}} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

$X_{\text{спирт}}$, об. %	<i>EtOH</i>		<i>PrOH-1</i>		<i>BuOH</i>	
	I_1/I_3	ϵ_m	I_1/I_3	ϵ_m	I_1/I_3	ϵ_m
0	1,09	34,1	1,09	34,1	1,09	34,1
1	-	-	-	-	0,94	18,9
3	-	-	-	-	0,91	14,4
5	1,02	26,9	0,96	21,0	0,87	11,7
10	0,99	24,3	0,93	17,9	-	-
15	0,98	22,9	0,90	13,9	-	-

Анализ данных таблицы показал, что увеличение гидрофобности молекул спирта при переходе от этанола к пропанолу-1 и затем бутанолу-1 приводит к снижению индекса полярности микроокружения зонда. Эффективная диэлектрическая проницаемость ϵ_m микроокружения молекул пирена в водно-мицеллярных растворах ПАВ составляет 34, а в присутствии

спиртов уменьшается от 27 (5 об. % этанола) до 12 (5 об. % бутанола-1). Полученные данные свидетельствуют об изменении структуры гидрофобного ядра мицелл алкилсульфатов натрия при введении в систему добавок спиртов. Согласно «фиордовой» модели Б. Свенса и Дж. Розенхолма растворитель может проникать в ядро мицеллы через структурные пустоты между головными группами [179]. Уменьшение полярности микроокружения пирена, по-видимому, обусловлено снижением содержания воды в гидрофобном ядре за счет замещения молекулами спирта.

Рисунок 4.3 демонстрирует зависимости индекса полярности пирена от концентрации тетрадецилсульфата натрия в растворах с различным содержанием пропанола-1. В воде при низких концентрациях ТДС отношение I_1/I_3 не изменяется, оставаясь в пределах 1,45. Затем в некотором диапазоне концентраций ПАВ отношение I_1/I_3 снижается до 1, что свидетельствует об образовании мицелл ТДС, в которых пирен, являясь сильно гидрофобным веществом, солюбилизируется.

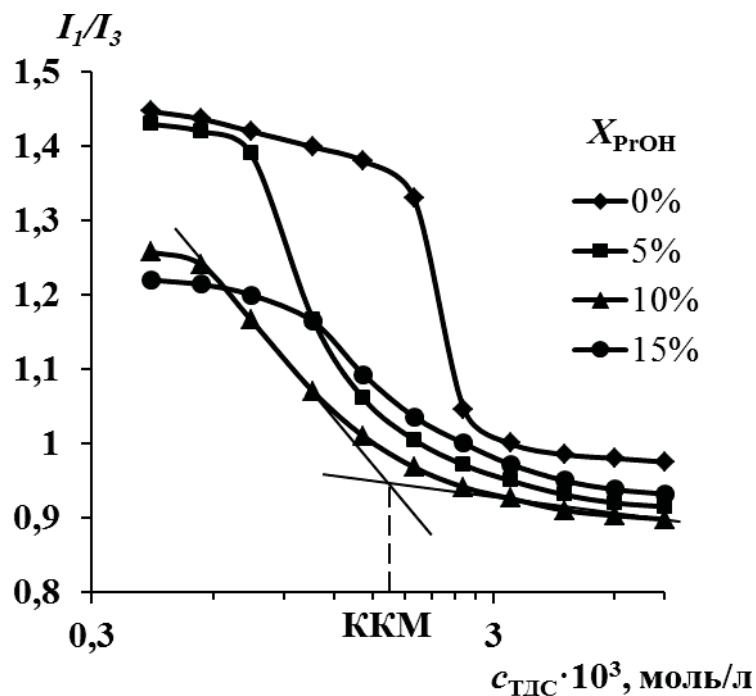


Рисунок 4.3 – Зависимость отношения I_1/I_3 пирена от концентрации ТДС в растворах с различным содержанием пропанола-1

Присутствие спирта значительно расширяет концентрационные границы, в пределах которых происходит процесс самоассоциации ТДС. Для всех исследованных систем ПАВ – вода – спирт получены аналогичные зависимости индекса полярности пирена от концентрации ПАВ. Значения ККМ алкилсульфатов натрия в водно-спиртовых растворах различного состава находили в соответствии с методикой [316] графическим дифференцированием зависимостей.

На рисунке 4.4 представлены зависимости ККМ ДДС от содержания спирта (метанола, этанола, пропанола-1 и бутанола-1) в растворителе [311]. Введение добавок спиртов в водно-мицеллярные растворы ДДС, как видно из рисунка, оказывают значительное влияние на процесс мицеллообразования. ККМ ДДС в воде составляет $8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что совпадает с литературными данными, полученными другими методами [298]. Введение 5-15 об. % этанола, пропанола и бутанола приводит к снижению значений ККМ по сравнению с водным раствором, что указывает на усиление склонности ДДС к мицеллообразованию в водно-спиртовых средах.

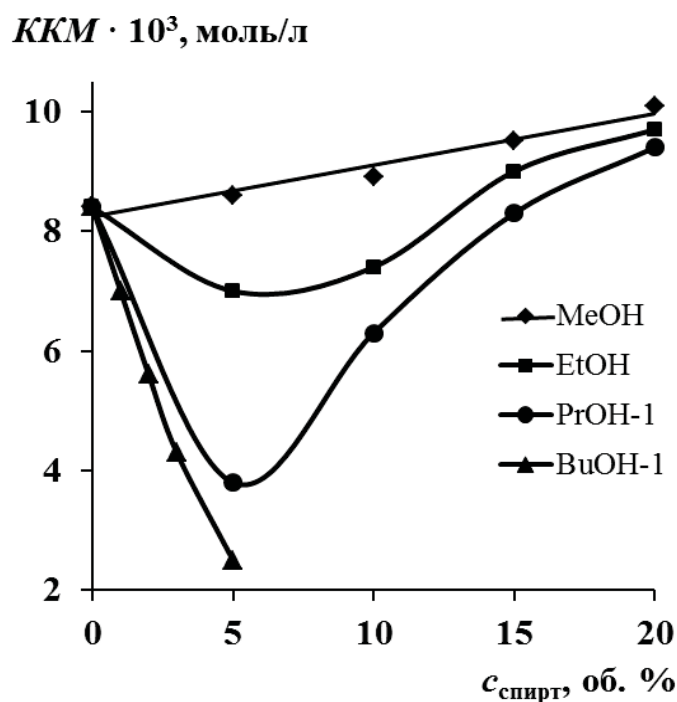


Рисунок 4.4 – Зависимость ККМ ДДС от содержания спиртов

Этанол, пропанол и бутанол будучи менее полярными, чем вода распределяются между объемом среды и мицеллами ПАВ, что приводит к образованию смешанных мицелл. Обращает на себя внимание, что эффективность действия спирта как добавки усиливается с ростом гидрофобности его молекул. При переходе от этанола к пропанолу-1 и затем бутанолу-1 возрастает невыгодность растворения спирта в воде и выгодность локализации его молекул в мицеллах [288], поэтому пропанол и бутанол более эффективно стабилизируют мицеллы ДДС. Вместе с тем при введении добавок метанола отмечается постепенное увеличение значений ККМ. Метанол адсорбируется на поверхности мицелл и смешанных ассоциатов с ПАВ не образует.

С увеличением содержания этанола и пропанола до 20 об. % отмечается рост значений ККМ. Таким образом, в интервале концентраций 10-15 об. % происходит изменение свойств этих спиртов от соПАВ к соразстворителю. В системах с содержанием спиртов более 40 об. % склонность алкилсульфатов натрия к самоассоциации сильно ослаблена и мицеллообразование в системе вода – ПАВ – спирт не происходит. Данный эффект обусловлен ростом растворимости неполярных фрагментов молекул ПАВ в водно-спиртовых растворителях, сильным разрушающим действием спирта на структуру воды и значительным ослаблением гидрофобных взаимодействий.

Числа агрегации мицелл определяли на основании метода тушения флуоресценции. На рисунке 4.5 представлены зависимости $\ln(I_0/I)$ от концентрации тушителя $[Q]$ в водно-мицеллярных растворах ДДС при различном содержании этанола в системе. Во всем исследованном концентрационном диапазоне спирта наблюдается линейная зависимость $\ln(I_0/I)$ от концентрации тушителя, что отвечает уравнению (2.7). Анализ зависимостей показал, что при увеличении содержания этанола в растворах ДДС наблюдается существенное снижение тангенса угла наклона зависимостей.

Схожий эффект был получен при исследовании влияния природы спирта на характер зависимости $\ln(I_0/I)$ от концентрации тушителя для растворов ДДС в присутствии добавок различных спиртов (рисунок 4.6).

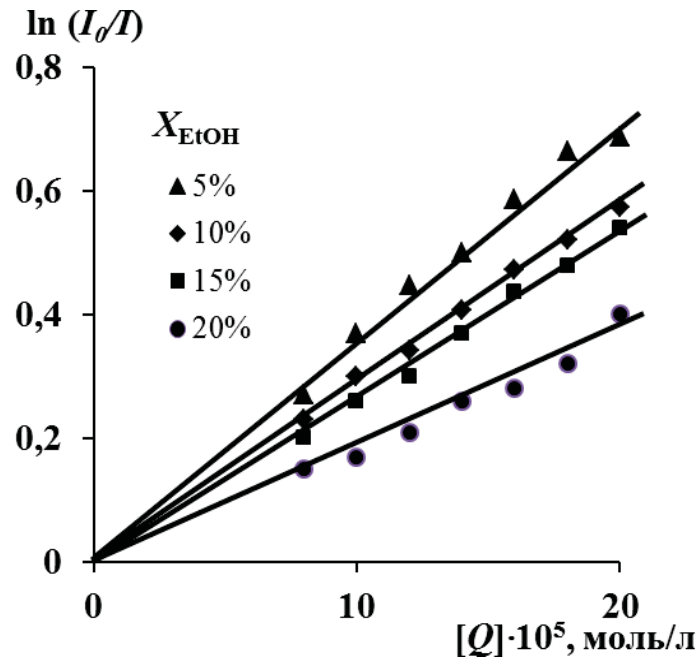


Рисунок 4.5 – Зависимость $\ln(I_0/I)$ от концентрации тушителя в водно-мицеллярных растворах ДДС ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в присутствии добавок этанола

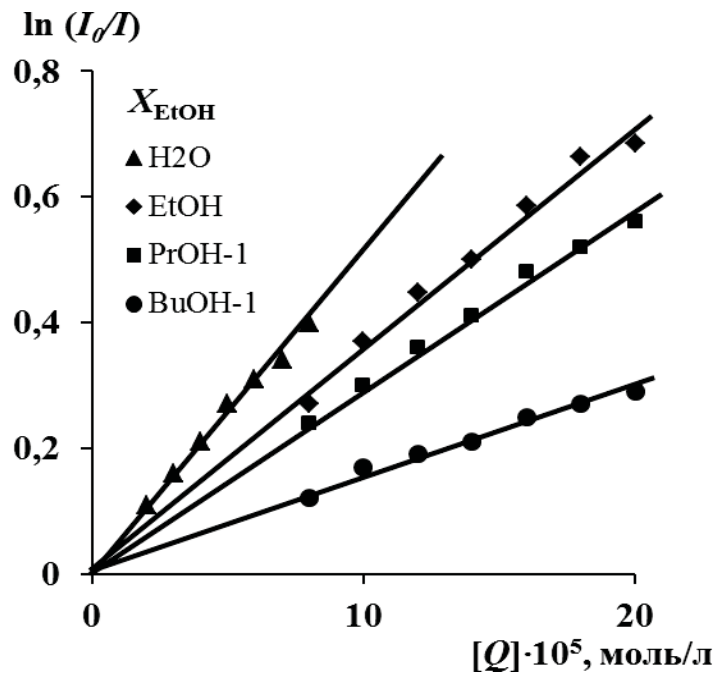


Рисунок 4.6 – Зависимость $\ln(I_0/I)$ от концентрации тушителя в растворах ДДС ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в воде и в присутствии 5 об. % спиртов

Как видно из рисунка, при переходе от воды к этанолу, затем пропанолу-1 и, особенно, бутанолу-1 отмечается уменьшение угла наклона зависимостей, что свидетельствует о значительном снижении чисел агрегации мицелл ДДС в водно-спиртовых растворах.

Используя полученные значения ККМ ДДС, по наклону зависимостей $\ln(I_0/I)$ от концентрации тушителя рассчитаны числа агрегации мицелл N_{agr} . Количественные характеристики смешанных мицелл на основе ДДС и спиртов (радиус R , площадь поверхности, занимаемой гидрофильной группой a и критический параметр упаковки p) определяли по уравнениям (2.8), (2.9) и (1.20) (таблица 4.2) [314].

Таблица 4.2. – Количественные характеристики мицелл ДДС в водно-спиртовых растворах

X , об.% EtOH	$N_{agr} \pm 3$	R , Å	a , Å ²	p
0	64	16,7	62,8	0,33
5	46	15,7	67,0	0,31
10	35	14,3	73,0	0,29
15	29	13,4	78,0	0,27
20	20	11,9	88,5	0,24
X , об. % PrOH-1				
5	44	14,2	74,0	0,28
10	31	13,6	77,3	0,27
15	26	13,0	81,1	0,26
X , об. % BuOH-1				
1	54	16,5	63,6	0,33
3	42	15,2	69,1	0,30
5	25	12,8	82,0	0,26

Число агрегации мицелл ДДС в воде составляет 64, что совпадает со справочными значениями [9]. Анализ данных таблицы показал, что с ростом содержания всех исследованных спиртов отмечается резкое снижение чисел агрегации. Спирт изменяет структуру воды вокруг мицелл, при этом, по-видимому, происходит замещение молекул воды в сольватном слое головных

групп ДДС на молекулы спирта. Чем длиннее углеводородный радикал спирта, тем более разрушающее воздействие он оказывает на структуру воды вокруг мицелл. В результате этих процессов в растворе формируются смешанные мицеллы с высоко сольватированными головными группами ПАВ. Значение критического параметра упаковки для всех систем меньше $1/3$, что характерно для сферических мицелл. Увеличение содержания спиртов приводит к уменьшению радиуса мицелл и критического параметра упаковки, а также увеличению площади, занимаемой гидрофильной группой, что согласуется с вышесказанным. Следует отметить, что выявленные изменения количественных характеристик мицелл ДДС под влиянием добавок спиртов особенно ярко проявляются для пропанола и бутанола, имеющих большее сродство к мицеллам ПАВ.

Предполагаемая схема мицеллообразования ДДС в водно-спиртовых растворах представлена на рисунке 4.7.

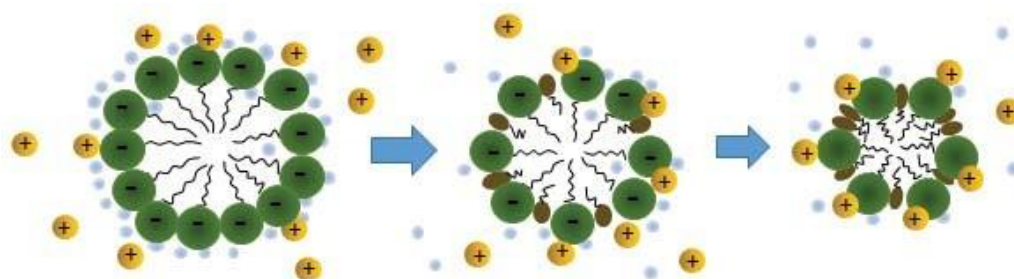


Рисунок 4.7 – Схема образования мицеллы ДДС в водном растворе в присутствии добавок спирта

Результаты исследований влияния спиртов на процессы самоассоциации алкилсульфатов натрия методом зондовой спектроскопии согласуются с данными ЯМР-самодиффузии [317]. На рисунке 4.8 представлены спектры ЯМР высокого разрешения для систем ДДС – вода и ДДС – вода – 10 об. % этанола. При содержании этанола 10 об. % сигналы воды и ПАВ сохраняют достаточную интенсивность по сравнению с сигналами протонов спирта, что позволило определить коэффициенты диффузии отдельных компонентов системы вода – ДДС – этанол по

затуханию амплитуд спектральных линий остаточных протонов воды ($\delta = 4,75$ мол. долей), $-\text{CH}_2$ -группы этанола ($\delta = 3,8$ мол. долей) и $-\text{CH}_2$ -групп ДДС ($\delta = 1,5$ мол. долей).

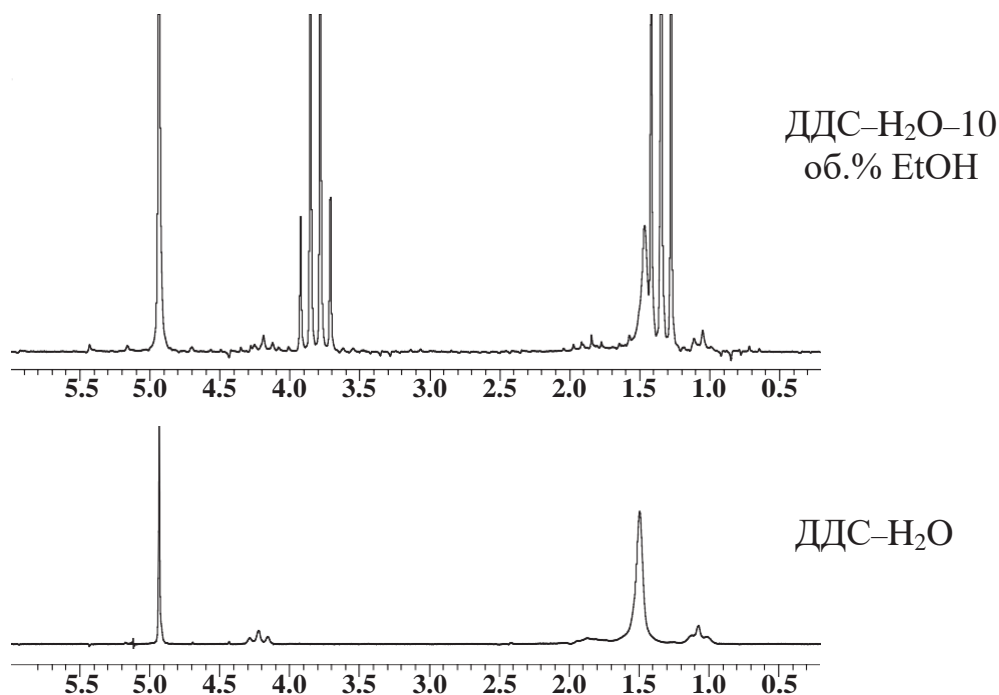


Рисунок 4.8 – Спектры ЯМР-самодиффузии для систем ДДС – H_2O и ДДС – H_2O – 10 об. % EtOH ($c_{\text{ДДС}} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

В рамках модели двух состояний [184] в мицеллярных растворах при концентрации ПАВ выше ККМ молекулы ПАВ и растворителя находятся в составе мицелл (связанное состояние) и межмицеллярной фазе (свободное состояние). Увеличение концентрации ПАВ после достижения ККМ приводит к росту доли молекул ПАВ, находящихся в составе мицелл, в то время как концентрация мономерных (несвязанных) молекул ПАВ в мицеллярном растворе остается равной ККМ. Тогда экспериментально определяемые коэффициенты самодиффузии (КСД) молекул воды ($D_{\text{в}}$), спирта ($D_{\text{с}}$) и ПАВ ($D_{\text{ПАВ}}$) являются средневзвешенными значениями, которые учитывают распределение их молекул между свободным и связанным состояниями:

$$D_{\text{г}} = pD_{\text{г}}^{\text{связ}} + (1-p)D_{\text{г}}^{\text{своб}}, \quad (4.2)$$

$$D_c = p^\times D_c^{связ} + (1 - p^\times) D_c^{своб}, \quad (4.3)$$

$$D_{ПАВ} = p^{\times\times} D_{ПАВ}^{связ} + (1 - p^{\times\times}) D_{ПАВ}^{своб}, \quad (4.4)$$

где p , p^* и p^{**} – доли молекул воды, спирта и ПАВ, находящихся в составе мицелл.

Сравнение КДС молекул растворителей в двух состояниях открывает возможность для оценки степени связывания растворителей мицеллами ПАВ. Рисунок 4.9 демонстрирует зависимости коэффициентов самодиффузии компонентов водно-мицеллярного раствора ПАВ (воды, ДДС и этанола) от содержания спирта в системе. При постоянной концентрации ДДС в растворе ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) КДС всех трех компонентов мицеллярной системы уменьшаются с ростом концентрации спирта. В случае воды и спирта это является, по-видимому, следствием связывания молекул растворителей мицеллами ПАВ, которое и приводит к уменьшению трансляционной подвижности их молекул. Уменьшение коэффициентов самодиффузии ДДС с увеличением концентрации введенного этанола может быть обусловлено ростом количества мицелл ПАВ в присутствии добавок спирта.

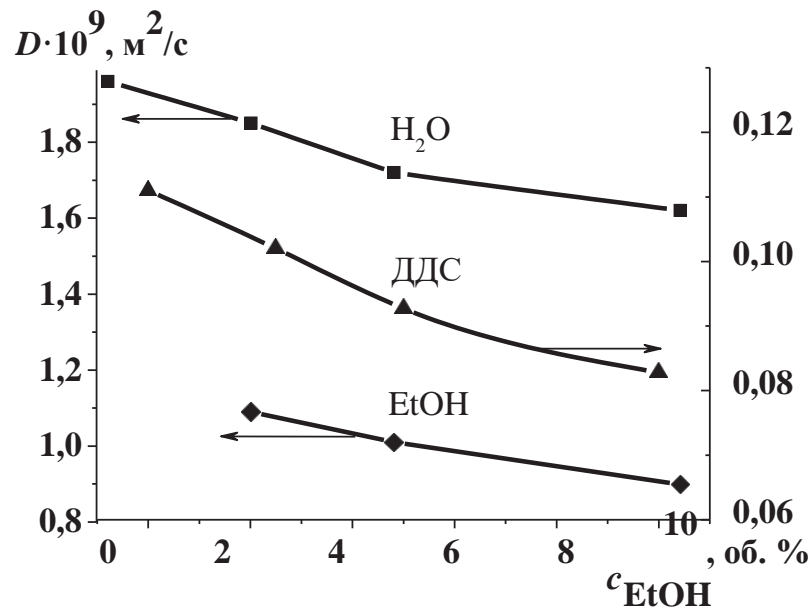


Рисунок 4.9 – Зависимость коэффициентов самодиффузии компонентов системы ДДС – вода – EtOH от содержания этанола ($c_{ДДС} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

На основе коэффициентов самодиффузии компонентов системы ДДС – вода – EtOH рассчитаны относительные доли молекул воды (p_{H_2O}) и этанола (p_{EtOH}), связанных с мицеллами ДДС (таблица 4.3). С увеличением концентрации спирта относительная доля связанных молекул воды, принимающих участие в диффузионном движении мицелл, уменьшается. Одновременно при возрастающей концентрации спирта доля связанного с мицеллами ДДС этанола увеличивается от 3 до 10 мол. %. Исходя из значений p_{H_2O} и p_{EtOH} , рассчитано количество молекул воды и этанола, приходящихся на одну молекулу ДДС в мицелле. Как следует из таблицы, при переходе от водного раствора к водно-спиртовым число молекул воды, связанных с мицеллами, незначительно уменьшается, а число молекул этанола остается постоянным. В среднем на одну молекулу ДДС в мицелле приходится 20 молекул воды и одна молекула спирта. Полученный результат согласуется с данными, полученными методами ЯМР и рассеяния нейтронов для водных растворов ДДС [318]. В работе показано, что количество молекул воды n_{H_2O} , связанных с мицеллами ПАВ, сравнимо с числами гидратации додецилсульфат-ионов и составляет 18-23.

Таблица 4.3 – Характеристики мицеллярной системы ДДС – вода – EtOH по данным ЯМР-самодиффузии ($c_{ДДС} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

X_{EtOH} , об. %	$D \cdot 10^9$, м/с ²			p_{H_2O} , мол. %	p_{EtOH} , мол. %	n_{H_2O}	n_{EtOH}
	ДДС	H ₂ O	EtOH				
0	0,11	2,0	-	5,2	-	25	-
2,5	0,11	1,87	1,09	3,6	3,1	22	0,5
5	0,09	1,73	1,01	2,9	8,0	20	0,9
10	0,08	1,62	0,85	2,1	10,0	19	1,4

Полученные методом ЯМР-самодиффузии результаты по влиянию добавок этанола на свойства мицеллярных растворов ПАВ подтверждают данные метода флуориметрии и свидетельствуют о формировании смешанных мицелл на основе алкилсульфатов натрия и спиртов, в ходе

которого происходит замещение молекул воды в сольватном слое головных групп ДДС на молекулы спирта.

В работе [228] на основании данных о тушении флуоресценции показано, что для описания адсорбции короткоцепочечных алифатических спиртов на мицеллах ПАВ можно применять уравнение Ленгмюра для монослойной адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{\square} \frac{bc}{1+bc}, \quad (4.5)$$

где Γ – адсорбция спирта на мицелле при его концентрации в растворе c (моль/л), Γ_{\square} – предельная адсорбция спирта на мицелле, b – константа связывания спирта поверхностью мицеллы (для этанола $b = 0,36$ л/моль, пропанола – 1,15 л/моль и бутанола – 3,4 л/моль).

Тогда доля поверхности мицеллы ПАВ, заполненной молекулами адсорбированного спирта Θ , равна:

$$\Theta = \Gamma/\Gamma_{\square} = bc/(1+bc). \quad (4.6)$$

Число молекул спирта (N) на поверхности мицеллы определяется следующим соотношением [229]:

$$N = \Theta N_{agr} S_0/A_0, \quad (4.7)$$

где N_{agr} – число агрегации мицелл ПАВ, S_0 – площадь, занимаемая молекулой ДДС на поверхности мицеллы, A_0 – площадь, приходящаяся на молекулу спирта ($S_0 = 50 \text{ \AA}^2$, $A_0 = 24 \text{ \AA}^2$).

В таблице 4.4 приведены результаты расчета степени заполнения поверхности мицеллы ДДС молекулами спиртов и числа молекул спирта, адсорбированных на поверхности мицеллы. С увеличением содержания этанола и пропанола от 5 до 15 об. %, а бутанола от 1 до 5 об. % адсорбция молекул спирта на мицеллах ДДС увеличивается, о чем свидетельствует рост значений Θ . Анализ данных таблицы позволяет заключить, что наибольшую адсорбционную способность по отношению к поверхности мицелл ДДС проявляет бутанол даже при его весьма низких концентрациях в растворе,

что согласуется с усилением стабилизирующего действия спирта на мицеллярную фазу с повышением сродства его молекул к мицеллам. Число адсорбированных на мицеллах ПАВ молекул спирта N приблизительно совпадает с числами агрегации ДДС в присутствии добавок спиртов, рассчитанными по методу тушения флуоресценции. Следовательно, количество молекул спирта, связанных с мицеллой, в расчете на одну молекулу ДДС составляет одну молекулу спирта, что хорошо коррелирует с результатами ЯМР-самодиффузии.

Таблица 4.4 – Степень заполнения поверхности (Θ) мицеллы ДДС спиртом и число адсорбированных молекул спирта (N)

$X_{\text{спирт}}$, об. %	<i>EtOH</i>		<i>PrOH-1</i>		<i>BuOH-1</i>	
	Θ	N	Θ	N	Θ	N
1	-	-	-	-	0,31	34
3	-	-	-	-	0,58	50
5	0,28	27	0,49	45	0,70	36
10	0,44	32	0,66	42	-	-
15	0,54	33	0,74	43	-	-

§ 4.2 Влияние длины углеводородного радикала ПАВ на мицеллообразование алкилсульфатов натрия

Гидрофобные взаимодействия являются движущей силой процесса мицеллообразования. Они усиливаются с увеличением длины алкильной цепи в молекуле ПАВ, что приводит к повышению склонности ПАВ к самоассоциации в водных растворах.

Рисунок 4.10 демонстрирует зависимости удельной электропроводимости водных растворов алкилсульфатов натрия, отличающихся длиной алкильного радикала, от концентрации ПАВ. На изотермах удельной электропроводимости наблюдается излом, соответствующий началу процесса мицеллообразования в растворе.

Полученные зависимости отражают ожидаемое усиление склонности алкилсульфатов натрия к мицеллообразованию с увеличением длины углеводородного радикала молекул ПАВ. Как видно из рисунка, перегиб на изотермах электропроводимости, соответствующий ККМ, смещается в область более низких концентраций алкилсульфатов. Критическая концентрация мицеллообразования децил- (ДС), додецил- (ДДС) и тетрадецил- (ТДС) сульфатов натрия в водных растворах составляет $33 \cdot 10^{-3}$, $8,4 \cdot 10^{-3}$ и $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, соответственно.

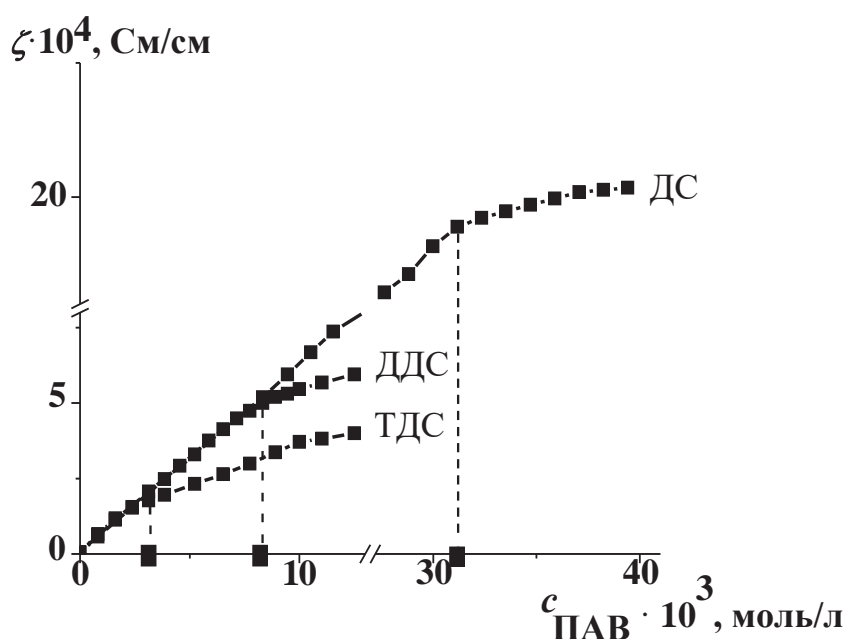


Рисунок 4.10 – Зависимость удельной электропроводимости водных растворов алкилсульфатов натрия от концентрации ПАВ

Повышение склонности алкилсульфатов натрия к самоассоциации в водных растворах подтверждается данными флуориметрии [319]. На рисунке 4.11 приведены зависимости параметра полярности пирена I_1/I_3 от концентрации анионных ПАВ. При переходе от ДС к ДДС и далее ТДС концентрационная область начала мицеллообразования смещается в сторону меньших концентраций ПАВ. Значения критической концентрации мицеллообразования ДС, ДДС и ТДС в водных растворах равны $34 \cdot 10^{-3}$, $8,3 \cdot 10^{-3}$ и $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что согласуется с результатами кондуктометрии.

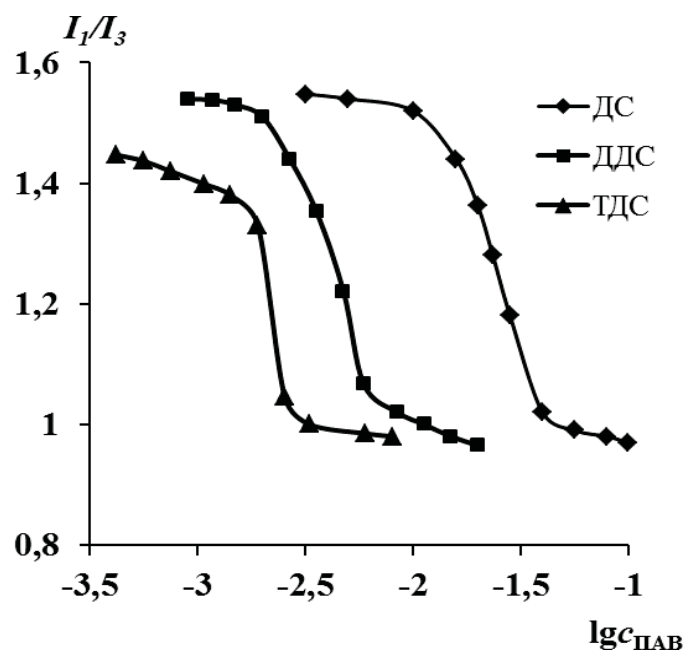


Рисунок 4.11 – Зависимость I_1/I_3 пирена от концентрации алкилсульфатов натрия в водных растворах

С целью выявления влияния длины углеводородного радикала ПАВ на мицеллообразование в водно-спиртовых растворах были получены аналогичные зависимости I_1/I_3 от концентрации алкилсульфатов. В таблице 4.5 приведены найденные по графикам значения ККМ ПАВ в водно-пропанольных растворах.

Таблица 4.5 – Критическая концентрация мицеллообразования алкилсульфатов натрия в водно-пропанольных средах

X, об. % PrOH-1	ККМ · 10 ³ , моль/л		
	ДС	ДДС	ТДС
0	34	8,3	2,3
5	30	5,8	1,4
10	32	4,3	1,8
15	37	8,5	4,7

Характер влияния концентрации пропанола-1 на ККМ ДС и ТДС совпадает с выявленным для ДДС. Введение 5-10 об. % спирта приводит к усилению склонности алкилсульфатов к мицеллообразованию, о чем свидетельствует снижение значений ККМ. При переходе к растворам,

содержащим большее количество пропанола, отмечается рост значений ККМ. ТДС, имеющий самый протяженный алкильный радикал, демонстрирует наибольшую мицеллообразующую способность как в водном растворе, так и в водно-пропанольных средах в исследованном диапазоне концентраций спирта. Значительное увеличение склонности алкилсульфатов натрия к ассоциативным процессам с ростом длины углеводородного радикала ПАВ было установлено и для водно-этанольных систем.

На рисунке 4.12 представлены зависимости $\ln(I_0/I)$ от концентрации тушителя для водно-мицеллярных растворов ДДС и ТДС в присутствии 5 об. % этанола.

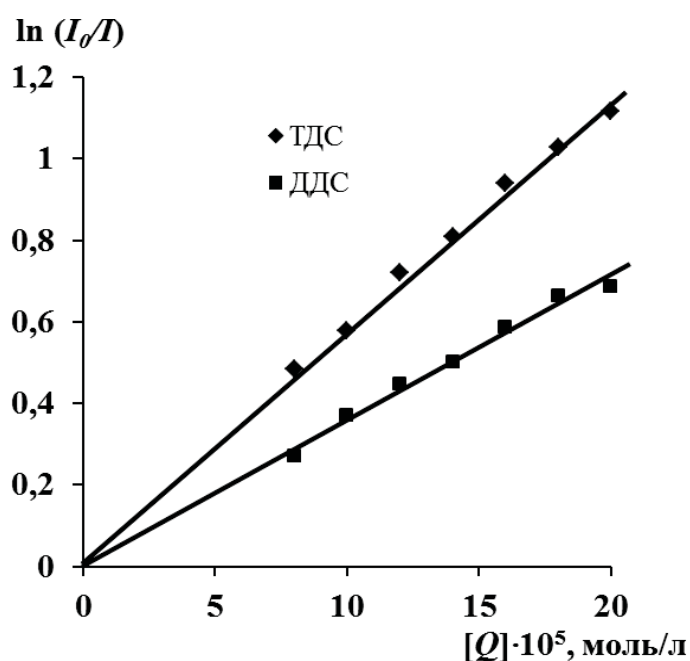


Рисунок 4.12 – Зависимость $\ln(I_0/I)$ от концентрации тушителя в водно-мицеллярных растворах ТДС ($8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и ДДС ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в присутствии 5 об. % этанола

Для ТДС, как и для ДДС, отмечается линейная зависимость $\ln(I_0/I)$ от концентрации тушителя. Следует отметить, что при переходе от ДДС к алкилсульфату с большей длиной углеводородного радикала наблюдается увеличения угла наклона прямой, что указывает на возрастание чисел агрегации ТДС. Характер влияния состава и природы растворителя на тушение флуоресценции пирена в мицеллярных растворах ТДС совпадает с

описанным выше для ДДС. Отмечается снижение тангенса угла наклона зависимостей $\ln(I_0/I)$ от концентрации тушителя при увеличении содержания спиртов в растворе и переходе от этанола к пропанолу. В таблице 4.6 приведены характеристики мицелл ТДС, сформированных в водно-спиртовых средах.

Таблица 4.6 – Количественные характеристики мицелл ТДС в водно-спиртовых растворах

X , об.% EtOH	$N_{aгp} \pm 3$	R , Å	a , Å ²	$v/a \cdot l_c$
0	78	19,6	61,9	0,33
5	71	19,0	63,9	0,33
10	55	17,4	69,1	0,30
15	48	16,7	73,0	0,29
20	36	15,1	79,6	0,26
X , об. % PrOH-1				
5	58	17,8	68,6	0,31
10	37	15,3	79,5	0,26
15	31	14,4	84,0	0,25

Число агрегации мицелл ТДС в воде составило 78, радиус мицелл $R = 19,6$ Å. В присутствии добавок этанола и пропанола-1 в растворах ТДС формируются сферические мицеллы смешанного типа, размер и числа агрегации которых меньше, чем в отсутствие спирта. Изменения количественных характеристик мицелл ТДС под влиянием добавок спиртов в большей степени проявляются для пропанола.

В таблице 4.7 представлены количественные характеристики мицелл ДДС и ТДС в присутствии добавок пропанола. Анализ данных таблицы позволяет оценить влияние длины углеводородного радикала алкилсульфатов натрия на числа агрегации, размер мицелл, площадь гидрофильной группы и критический параметр упаковки. Радиус сферической мицеллы близок к длине вытянутой алкильной цепи ПАВ [166]. Увеличение длины гидрофобного фрагмента молекулы ПАВ при переходе от ДДС к ТДС приводит к закономерному росту размеров сферических мицелл

и, соответственно, чисел агрегации. Подобная зависимость проявляется во всем исследованном интервале концентраций пропанола-1 в мицеллярном растворе. Образование более крупных мицелл способствует эффективному устранению контакта между углеводородными радикалами и водой, так как наблюдается увеличение отношения объема мицеллы к ее поверхности. Вследствие этого ТДС формирует более устойчивую мицеллярную фазу по сравнению с ДДС в присутствии различных по концентрации добавок спиртов.

Таблица 4.7 – Количественные характеристики мицелл ДДС и ТДС в водно-пропанольных растворах

X , об. % PrOH-1	$N_{agr} \pm 3$	R , Å	a , Å ²	$v/a \cdot l_c$
<i>ДДС</i>				
0	64	16,7	62,8	0,33
5	44	14,2	74,0	0,28
10	31	13,6	77,3	0,27
15	26	13,0	81,1	0,26
<i>ТДС</i>				
0	78	19,6	61,9	0,33
5	58	17,8	68,6	0,31
10	37	15,3	79,5	0,26
15	31	14,4	84,0	0,25

§ 4.3 Термодинамические характеристики мицеллообразования алкилсульфатов натрия

Для более глубокого понимания влияния добавок спиртов на самоассоциацию алкилсульфатов натрия были определены термодинамические характеристики мицеллообразования в водно-спиртовых растворах ПАВ на основании данных кондуктометрии. По изотермам электропроводимости находили ККМ и эффективную степень связывания противоионов β^* . Температурные зависимости ККМ и β^* использовали для расчета $OG_{миц}^0$, $OH_{миц}^0$ и $OS_{миц}^0$.

На рисунке 4.13 в качестве примера показана зависимость удельной электропроводимости от концентрации водного раствора ДДС. На поверхности мицелл ионных ПАВ находятся противоионы, ассоциированные с мицеллой за счет дальнедействующих электростатических сил. Основной вклад в электропроводимость растворов ПАВ вносят противоионы. По изменению угла наклона на изотерме удельной электропроводимости можно судить о проявлении эффекта противоионного связывания.

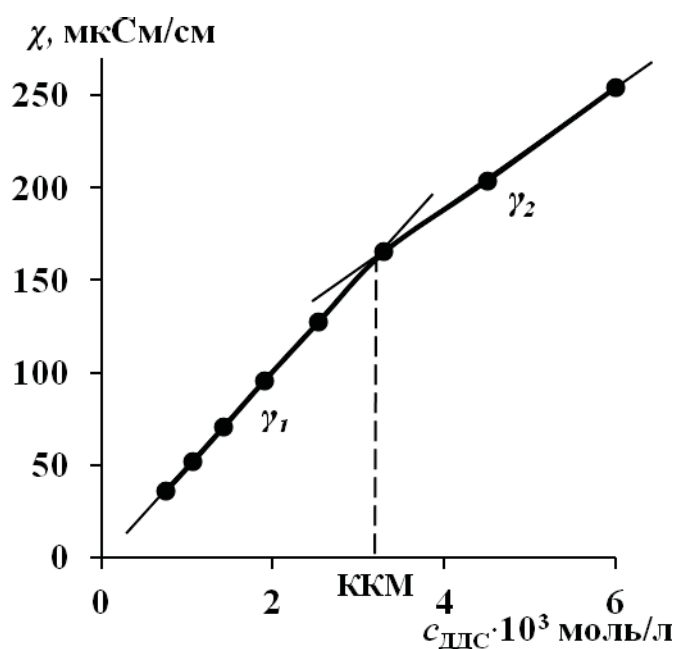


Рисунок 4.13 – Зависимость удельной электропроводимости от концентрации водного раствора ДДС

Концентрация свободных противоионов увеличивается с ростом суммарной концентрации ПАВ сильнее при концентрациях ниже ККМ, чем при концентрациях выше ККМ [9]. За ККМ алкилсульфатов принимали точку пересечения линейных участков изотерм, соответствующих ПАВ в молекулярной и мицеллярной формах. Степень связывания противоионов в мицеллах β^* определяли как отношение углов наклона линейных участков изотерм электропроводимости до (γ_1) и после (γ_2) ККМ ($\beta^* = \gamma_1 / \gamma_2$).

Состав растворителя оказывает влияние на электропроводимость растворов алкилсульфатов натрия (рисунок 4.14). Как следует из рисунка,

введение в водно-мицеллярные растворы ТДС малых добавок этанола (5-15 об.%) приводит к смещению перегиба на изотермах в область более низких концентраций ПАВ по сравнению с водным раствором.

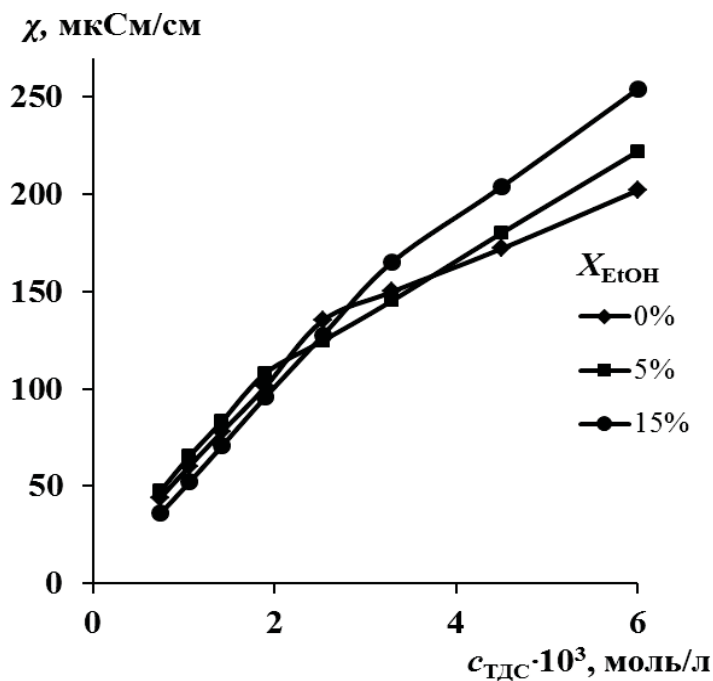


Рисунок 4.14 – Зависимость удельной электропроводимости от концентрации водно-мицеллярных растворов ТДС в присутствии добавок этанола

Проведенные нами исследования показали, что с увеличением содержания спиртов до 30 об. % начало мицеллообразования наблюдается при более высоких концентрациях ПАВ. В растворителях с подавляющим содержанием спирта (более 40 об. %) формирование мицелл алкилсульфатами, как отмечалось выше, не происходит и на изотермах электропроводимости отсутствует характерный для растворов ионных ПАВ перегиб.

Найденные по концентрационным зависимостям электропроводимости значения ККМ и степени связывания β^* для ДДС и ТДС сведены в таблицу 4.8. Сравнительный анализ данных таблицы показал, что значения ККМ алкилсульфатов в водно-этанольных и водно-пропанольных растворах совпадают с ККМ, найденными методом флуориметрии. В водных растворах ПАВ степень связывания противоионов β^* незначительно возрастает с 0,49

до 0,51 при переходе от ДДС к ТДС, что связано, по-видимому, с ростом размера мицелл и соответствующим увеличением поверхностной плотности заряда на мицелле. С ростом содержания спиртов степень связывания увеличивается, что логично связать с уменьшением диэлектрической проницаемости смешанных растворителей. Усиление эффекта противоионного связывания при введении пропанола проявляется заметнее.

Таблица 4.8 – ККМ и степень связывания противоионов (β^*) алкилсульфатов натрия при 298К

X, об. % спирта	ККМ·10 ³ , моль/л				β^*			
	<i>EtOH</i>		<i>PrOH-1</i>		<i>EtOH</i>		<i>PrOH-1</i>	
	ДДС	ТДС	ДДС	ТДС	ДДС	ТДС	ДДС	ТДС
5	6,9	1,9	4,9	2,4	0,54	0,58	0,74	0,64
10	6,8	2,1	4,5	2,7	0,55	0,60	0,87	0,73
15	8,7	3,3	8,9	6,5	0,74	0,72	0,92	0,74

Далее были получены температурные зависимости ККМ и степени связывания противоионов мицеллами.

ККМ ионных ПАВ в водных растворах слабо зависит от температуры [193]. Рисунок 4.15 отражает влияние температуры на ККМ алкилсульфатов натрия в присутствии добавок пропанола-1. В исследованном диапазоне концентраций спирта значения ККМ, как видно из рисунка, увеличиваются с ростом температуры. Чем больше содержание спирта в растворителе, тем эффект проявляется сильнее. Например, при содержании пропанола 15 об. % и $T=318\text{K}$ ККМ ДДС становится больше примерно в 3 раза по сравнению с критической концентрацией мицеллообразования в водном растворе, достигая значения $23,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Увеличение ККМ с ростом температуры проявляется сильнее для ДДС и усиливается с увеличением гидрофобности спирта.

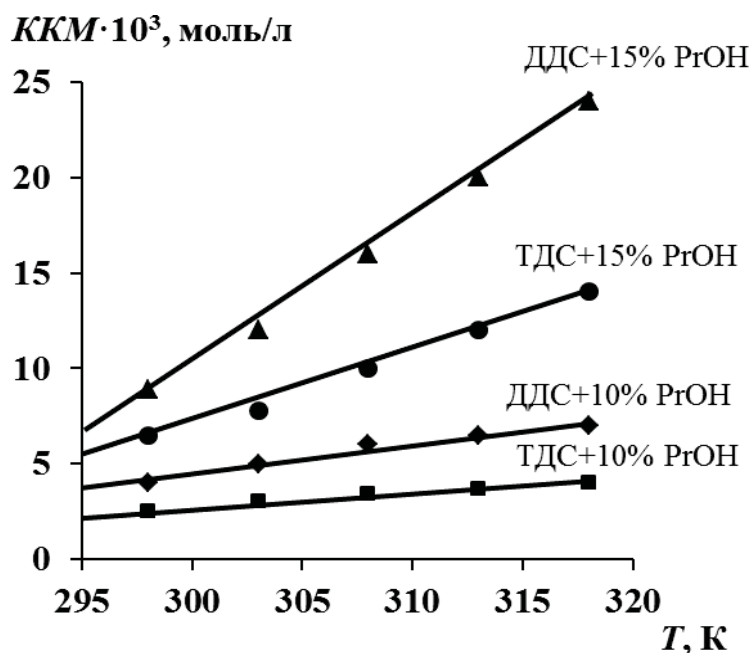


Рисунок 4.15 – Зависимость критической концентрации мицеллообразования алкилсульфатов натрия в присутствии добавок пропанола-1 от температуры

На рисунке 4.16 представлены зависимости удельной электропроводимости от концентрации раствора ТДС в присутствии 5 об. % этанола и пропанола-1 при двух различных температурах.

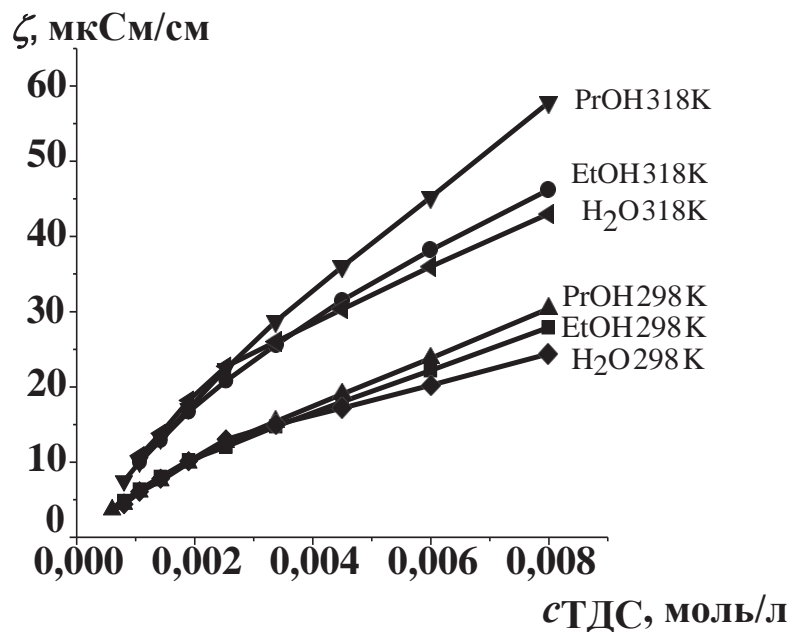


Рисунок 4.16 – Зависимость удельной электропроводимости от концентрации растворов ТДС в присутствии 5 об.% спиртов при 298К и 318К

При таком содержании спиртов усиление противоионного связывания по сравнению с водными растворами проявляется не столь заметно, как при последующем увеличении содержания добавки. При переходе к более высокой температуре отмечается рост удельной электропроводимости, что обусловлено возрастанием скорости движения противоионов ПАВ.

Используя значения ККМ, степени связывания противоионов и их температурные зависимости, рассчитаны термодинамические характеристики мицеллообразования $OG_{миц}^0$, $OH_{миц}^0$ и $OS_{миц}^0$ (формулы 1.28-1.30) алкилсульфатов натрия в водно-спиртовых растворах (таблица 4.9). Данные таблицы свидетельствуют о том, что мицеллообразование алкилсульфата является самопроизвольным процессом во всем исследованном интервале концентраций неводной добавки. Однако свободная энергия мицеллообразования $\Delta G_{миц}^0$ становится менее отрицательной с увеличением содержания спиртов. Мицеллообразование ТДС в присутствии этанола энергетически более выгодно, чем в водно-пропанольных средах. Это объясняется тем, что введение пропанола-1 в растворитель приводит к более значительному снижению диэлектрической проницаемости среды и ослаблению гидрофобных взаимодействий. Процесс мицеллообразования ТДС является экзотермическим и с ростом содержания спирта величина $\Delta H_{миц}^0$ уменьшается. Это можно объяснить снижением энергии, требуемой для разрушения структуры «айсберга» гидратированной воды, окружающей углеводородные цепи молекулярного ПАВ, так как изменение энтальпии определяется взаимодействием между углеводородными радикалами молекул ПАВ и водой. Положительное значение $\Delta S_{миц}^0$ в воде указывает на то, что структурированная вода в растворе молекулярного ПАВ становится свободной в мицеллярном растворе. В присутствии добавок этанола и пропанола энтропийный вклад в свободную энергию мицеллообразования резко уменьшается, что компенсируется выигрышем в энтальпии мицеллообразования.

Таблица 4.9 – Термодинамические характеристики мицеллообразования ТДС
в водно-спиртовых растворах

X , об. % EtOH	$\Delta G^0_{миц}$, кДж/моль	$\Delta H^0_{миц}$, кДж/моль	$T\Delta S^0_{миц}$, кДж/моль	$\Delta G^0_{пер}$, кДж/моль
0	-39,24	-18,55	20,68	-
5	-36,09	-45,89	-9,79	-4,49
10	-34,88	-73,64	-38,76	-3,28
15	-30,01	-52,18	-22,17	1,58
X , об. % PrOH-1				
5	-33,59	-50,53	-16,94	-1,99
10	-30,67	-59,68	-29,01	0,93
15	-27,83	-94,98	-67,15	3,77

Вклад спиртов в мицеллообразование ПАВ с термодинамической точки зрения оценивали по величине свободной энергии переноса мицеллы ПАВ из воды в смесь вода-сорастворитель $\Delta G^0_{пер}$ (формула 1.35). Величина свободной энергии переноса увеличивается с ростом концентрации спиртов и при содержании этанола 15 об. %, а пропанола 10 об. % становится положительной. Очевидно, это обусловлено преимущественным взаимодействием углеводородных радикалов ПАВ с гидрофобными фрагментами молекул спиртов по сравнению с взаимодействием головных групп с водой. Поэтому молекулам ТДС при определенной концентрации спирта энергетически более выгодно находится в растворе и его способность к самоассоциации уменьшается.

Таблица 4.10 содержит данные по влиянию длины алкильного радикала ПАВ на термодинамические характеристики мицеллообразования в присутствии этанола. Как и для ТДС, движущей силой мицеллообразования ДДС в водно-спиртовых растворах является энтальпийный фактор. Однако, процесс переноса мицелл ТДС из воды в смесь вода-спирт при небольших добавках этанола (5-10 об. %) протекает самопроизвольно, в отличие от водно-спиртовых растворов ДДС. Это объясняется более высокой

склонностью ТДС к самоассоциации в исследованных нами смешанных растворителях.

Таблица 4.10 - Термодинамические характеристики мицеллообразования ДДС и ТДС в смешанном растворителе вода-этанол

X , об.% EtOH	$\Delta G^0_{миц}$, кДж/моль	$\Delta H^0_{миц}$, кДж/моль	$T\Delta S^0_{миц}$, кДж/моль	$\Delta G^0_{пер}$, кДж/моль
<i>ДДС</i>				
0	-32,91	-22,08	10,83	-
5	-32,41	-29,72	2,69	~ 0
10	-32,18	-29,12	3,06	~ 0
15	-27,03	-32,41	-5,38	5,88
<i>ТДС</i>				
5	-36,09	-45,89	-9,79	-4,49
10	-34,88	-73,64	-38,76	-3,28
15	-30,01	-52,18	-22,17	1,58

При протекании процесса мицеллообразования наблюдается так называемая энтальпийно-энтропийная компенсация, которая отражается в линейной зависимости изменений энтальпии и энтропии и может быть выражена уравнением:

$$OH^0_{миц} = OH^0_{0,миц} - TOS^0_{миц}. \quad (4.8)$$

Рисунок 4.17 иллюстрирует зависимость $\Delta H_{миц}$ от $\Delta S_{миц}$ ТДС в водных растворах с добавками спиртов при 298 К. В соответствии с концептуальной схемой компенсации, предложенной Ламри и Раджендером [320], процесс мицеллообразования можно разделить на «сольватационную» и

«химическую» составляющие. Точка пересечения с осью Y при $OS_{миц} = 0$

($OH^0_{0,миц} = -35,6$ кДж/моль) характеризует взаимодействие компонентов

растворителя (вода-спирт) и является показателем эффективности химической составляющей процесса мицеллообразования. Наклон

компенсационной кривой T (температура компенсации) позволяет оценить сольватационную часть мицеллообразования. Найденная T составила 267 К. Известно, что для водных систем температура компенсации попадает в интервал 270-294 К [184].

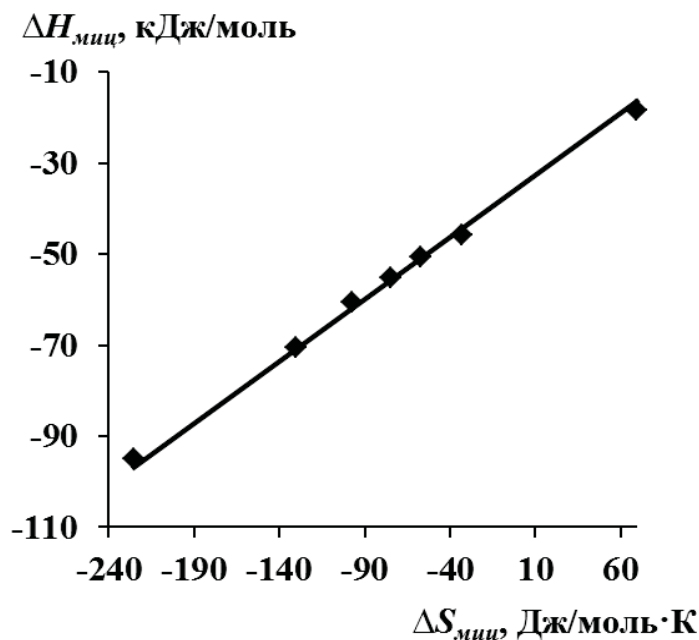


Рисунок 4.17 – Зависимость $\Delta H_{миц}$ от $\Delta S_{миц}$ для процесса мицеллообразования ТДС в смешанных водно-спиртовых растворах

Присутствие спиртов не изменяет существенно природу взаимодействия растворенного вещества с растворителем и, следовательно, мицеллообразование алкилсульфата в присутствии соразтворителя происходит при тех же структурных условиях, как в воде. Отрицательное значение $\Delta H_{0,миц}^0$ (энтальпийный выигрыш) указывает на склонность системы к мицеллообразованию даже при отсутствии энтропийного вклада ($\Delta S_{миц}^0 = 0$).

Исследование мицеллообразования алкилсульфатов натрия в водных растворах в присутствии добавок короткоцепочечных алифатических спиртов показало, что состав и природа среды оказывают значительное влияние на процесс самоассоциации ПАВ, количественные характеристики формирующихся мицелл и термодинамические характеристики процесса.

Введение спиртов расширяет концентрационные границы, при которых происходит мицеллообразование алкилсульфатов натрия. Введение в водно-мицеллярные растворы добавок этанола, пропанола-1 до 15 об. % и бутанола-1 до 5 об. % сопровождается усилением склонности алкилсульфатов к самоассоциации, что проявляется в снижении ККМ. Эффект обусловлен образованием смешанных мицелл ПАВ–спирт и усилением сольвофобного эффекта. Метанол не образует смешанных с ПАВ мицелл. При увеличении содержания этанола и пропанола выше 15 об. % наблюдается рост значений ККМ. В системах с добавками спиртов более 40 об. % мицеллообразование в системе вод – ПАВ – спирт не происходит вследствие роста растворимости неполярных фрагментов молекул ПАВ в водно-спиртовых растворителях, разрушающего действия спирта на структуру воды и сильного ослабления гидрофобных взаимодействий. Формирование смешанных мицелл алкилсульфат натрия–спирт сопровождается уменьшением чисел агрегации и размера сферических агрегатов.

С увеличением длины углеводородного радикала алкилсульфатов натрия их мицеллообразующая способность увеличивается во всем исследованном диапазоне составов смешанных растворителей вода–спирт. Изменения количественных характеристик мицелл под влиянием спиртов проявляются в большей степени при увеличении длины алькильного радикала ПАВ.

Анализ термодинамических характеристик мицеллообразования позволил установить, что самоассоциация алкилсульфатов натрия в водно-спиртовых средах является самопроизвольным процессом, однако при увеличении содержания этанола и пропанола свободная энергия мицеллообразования становится менее отрицательной. Преобладающий вклад в изменении свободной энергии вносит энтальпийный фактор. Перенос мицеллы ПАВ из воды в смесь вода-спирт становится термодинамически невыгодным при содержании спиртов выше 10 %.

ГЛАВА 5. Формирование комплексов катионных полиэлектролитов и анионных ПАВ в водно-спиртовых средах

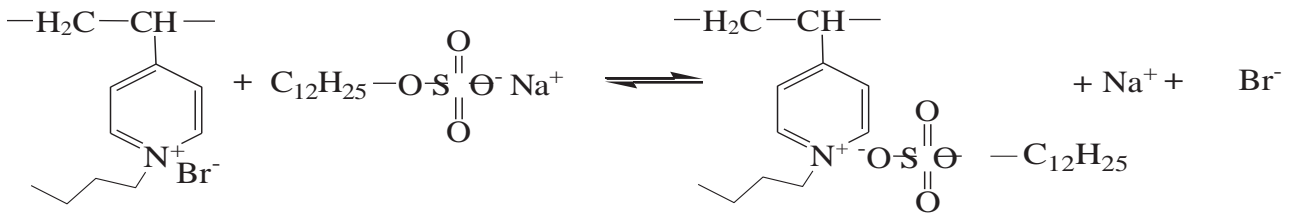
§ 5.1 Влияние состава и природы среды на формирование комплексов полиэлектролит – ПАВ

В водных средах связывание противоположно заряженных амфифильных ионов ПАВ полиэлектролитами определяется электростатическими взаимодействиями между анионами ПАВ и положительно заряженными группами полиэлектролита. Дополнительной стабилизации образующихся комплексов ПЭ – ПАВ способствуют гидрофобные взаимодействия углеводородных радикалов ПАВ, которые приводят к формированию мицеллоподобной фазы в микрообъеме макромолекулярного клубка. Вследствие этого, на процесс комплексообразования ПАВ с полиэлектролитами значительное влияние должны оказывать факторы, ответственные за интенсивность электростатических и гидрофобных взаимодействий. К таким факторам относится как химическая природа полиэлектролитов и ПАВ, так и природа среды.

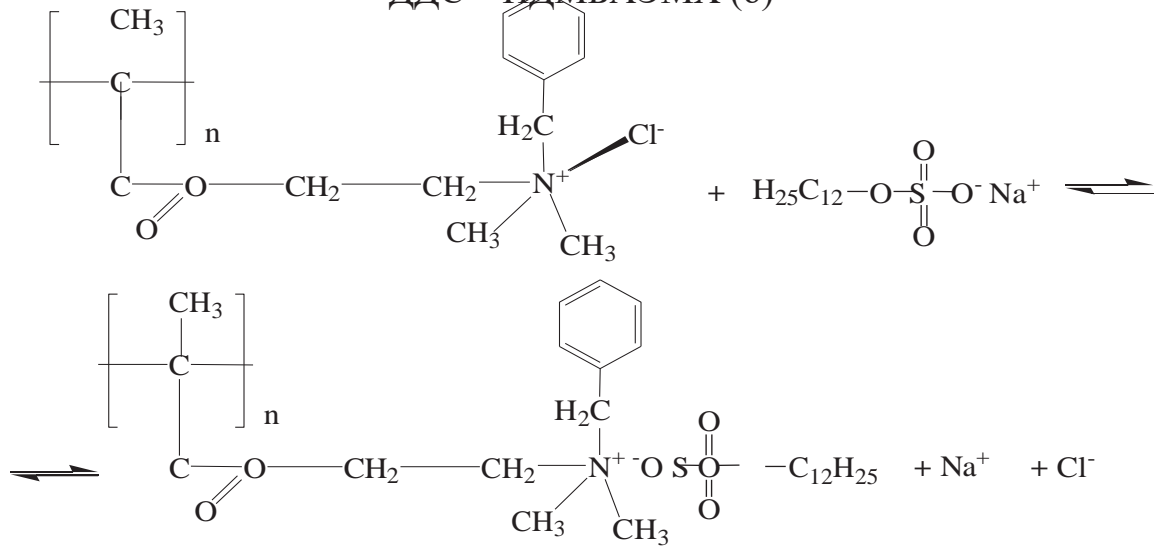
Электростатическое взаимодействие катионных полиэлектролитов (поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромида (ПВПБ), поли-N,N-диметил,N-бензиламмонийэтилметакрилат хлорида (ПДМБАЭМХ), хитозана (ХТЗ) и полиэпихлоргидриндиметиламина (ПЭХГДМА)) с додецилсульфатом натрия можно описать реакцией обмена, которая сопровождается образованием комплекса ПЭ – ДДС и выделением в раствор низкомолекулярных противоионов (рисунок 5.1).

В процессе комплексообразования полиэлектролитов с ПАВ связывается лишь часть амфифильных ионов ПАВ, а часть остается свободными. Метод потенциометрического титрования с применением ПАВ-селективных электродов является прямым методом определения равновесной концентрации ПАВ в растворах.

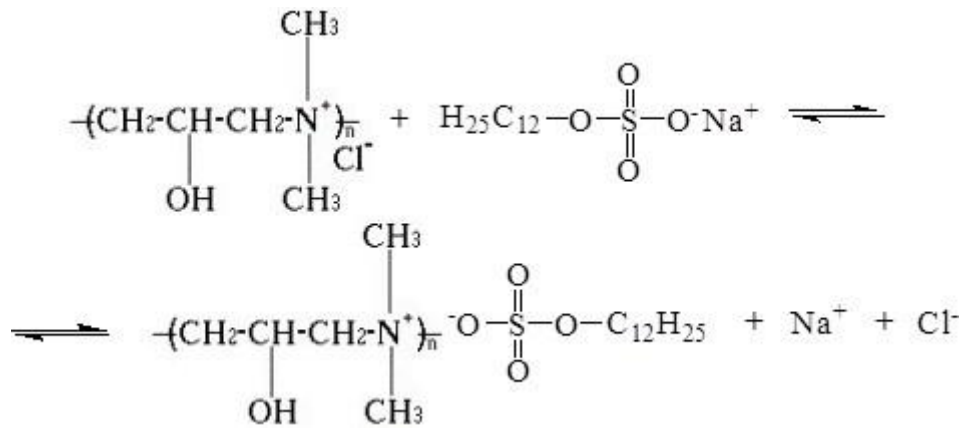
ДДС – ПВПБ (а)



ДДС – ПДМБАЭМХ (б)



ДДС – ПЭХГДМА (в)



ДДС – ХТЗ (г)

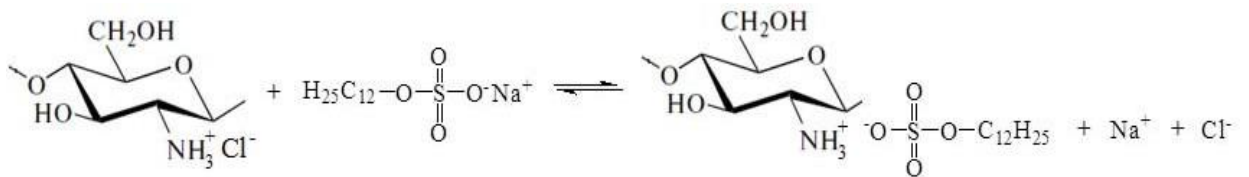


Рисунок 5.1 – Схема электростатического связывания ДДС катионными ПЭ

На основании данных потенциометрии получены изотермы связывания алкилсульфатов натрия катионными ПЭ, представляющие собой зависимости степени связывания θ от концентрации свободного ПАВ [321-323]. На рисунке 5.2 в качестве примера приведена изотерма связывания ДДС хитозаном в водном растворе.

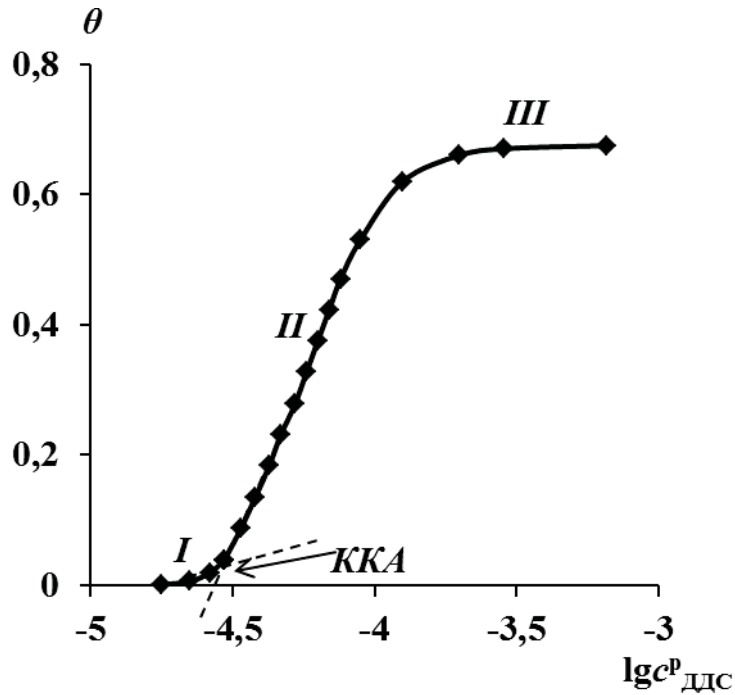


Рисунок 5.2 – Изотерма связывания ДДС хитозаном ($c_{\text{ХТЗ}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ основомоль/л) в водном растворе

На изотерме можно выделить характерные участки: области начального электростатического связывания ДДС (*I*), кооперативного связывания (*II*) и насыщения макромолекул ионами ПАВ (*III*). Перегиб на начальном участке изотермы соответствует критической концентрации ассоциации (ККА) ДДС и обусловлен началом формирования мицелл в объеме макромолекулярного клубка. В области *III* достигается максимальная степень связывания ПАВ θ_{max} .

При переходе от водных сред к водно-спиртовым растворителям в связи с уменьшением полярности среды и усилением противоионной ассоциации снижается плотность заряда на полимерной цепи. В этой связи определяющим фактором для энергетики межчастичных взаимодействий ПЭ

– ПАВ становятся не столько электростатические силы, сколько сольватационные эффекты. Добавление к воде короткоцепочечных алифатических спиртов ослабляет гидрофобные взаимодействия и повышает растворимость неполярных фрагментов полимерной цепи и углеводородных радикалов ПАВ, так как одноатомные спирты по сравнению с водой являются термодинамически более хорошими растворителями для гидрофобных участков молекул [255]. Совокупность данных факторов позволяет предположить, что увеличение содержания спиртов в растворителе приведет к снижению интенсивности электростатического связывания алкилсульфатов натрия катионными полиэлектролитами и уменьшению вероятности формирования мицелл ПАВ в объеме макроклубка.

На рисунке 5.3 приведены изотермы связывания ДДС катионными полиэлектролитами в широком интервале концентраций ПАВ и составов водно-этанольных растворителей [324-326]. При переходе от воды к смешанным водно-этанольным средам характер зависимости степени связывания ДДС от его равновесной концентрации значительно меняется. Отмечается изменение как формы изотерм, так и их относительного расположения. Малые добавки этанола (10-20 об. %) приводят к смещению изотерм связывания в сторону меньших равновесных концентраций ДДС по сравнению с водными растворами, что указывает на усиление электростатического взаимодействия полиэлектролитов с ПАВ. Однако, затем наблюдается инверсия: дальнейшее повышение содержания этанола в смешанном растворителе сопровождается сдвигом изотерм связывания в область более высоких концентраций ДДС. Насыщение макроионов противоположно заряженными ионами ПАВ наблюдается при более низких степенях связывания θ .

Увеличение содержания органического соразтворителя до 60 об. % сопровождается существенным снижением диэлектрической проницаемости среды, что приводит к усилению эффекта противоионной ассоциации и уменьшению линейной плотности заряда на макромолекулярной цепи. При

последующем введении в раствор полиэлектролитов анионного ПАВ ионный обмен, приводящий к концентрированию ДДС-ионов в объеме макромолекулярного клубка, значительно ослабляется.

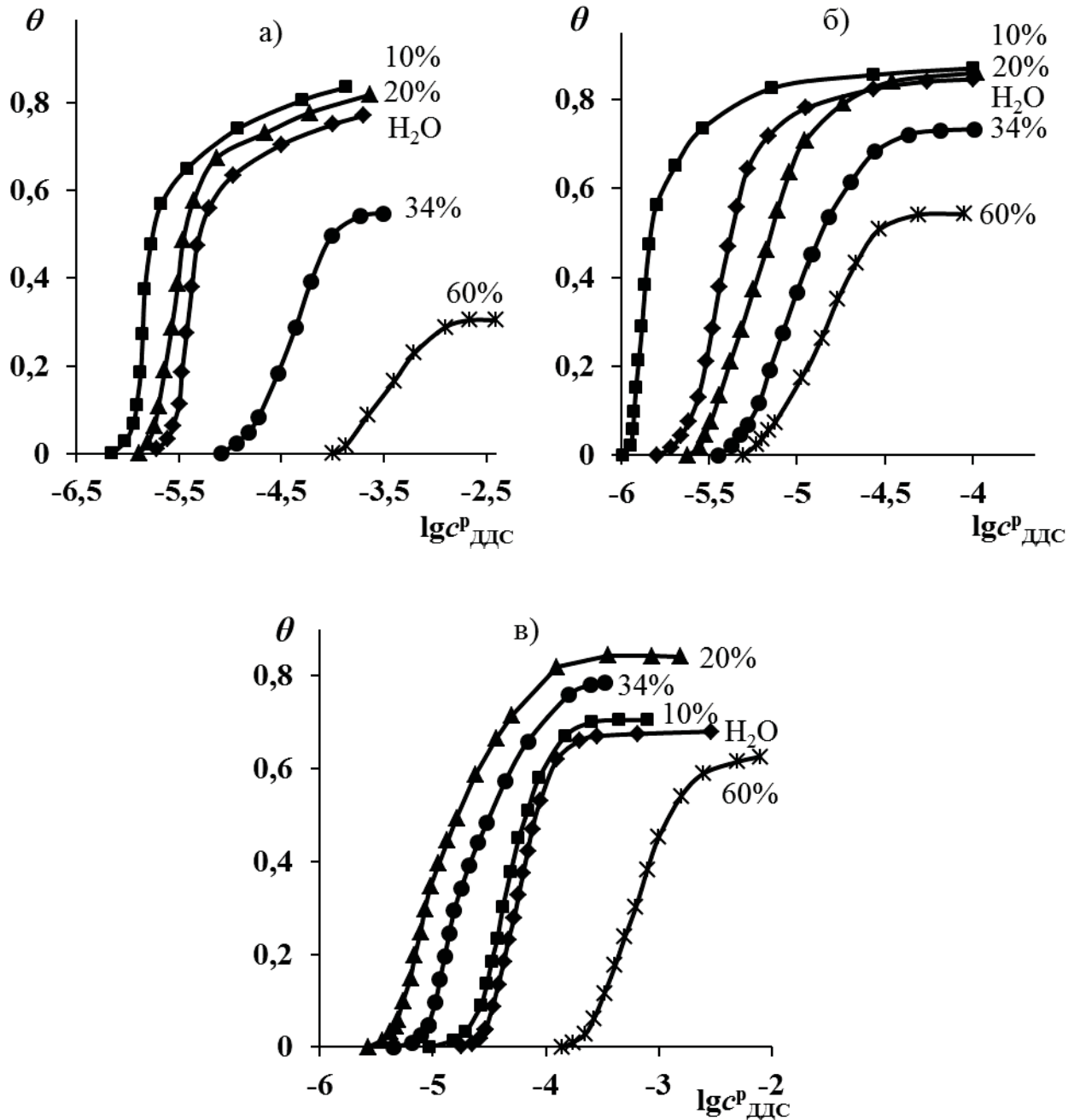


Рисунок 5.3 – Зависимости степени связывания ДДС ПВПБ (а), ПДМБАЭМХ (б) и ХТЗ (в) от равновесной концентрации ДДС при различном содержании этанола в растворителе

Сравнительный анализ изотерм связывания ДДС полиэлектролитами различной химической природы (рисунки 5.3а, 5.3б и 5.3в) позволяет сделать вывод о том, что характер влияния состава смешанного растворителя на связывание ДДС аналогичен для всех исследованных нами катионных полиэлектролитов. Это указывает на преобладающее влияние природы среды, а не химической природы полимера на образование комплексов ПЭ – ПАВ в смешанных средах. Однако обращает на себя внимание то, что для жесткоцепного полиэлектролита природного происхождения – хитозана связывание додецилсульфат-ионов начинается при более высоких концентрациях ПАВ. Стабилизирующее действие спирта на взаимодействие в системе хитозан – ДДС сохраняется и при содержании этанола 30 об. %. При этом отмечается достижение достаточно высоких значений степени связывания ПАВ в области насыщения макроиона.

Как отмечалось выше, в результате электростатического взаимодействия ионогенных групп полиэлектролита и ПАВ из микрообъема макромолекулы высвобождаются и переходят в раствор низкомолекулярные противоионы. Влияние состава смешанного водно-этанольного растворителя на ассоциацию ДДС с ПВПБ можно проследить по зависимости изменения концентрации бромид-ионов pBr в процессе формирования комплекса (рисунок 5.4). Введение добавок ДДС и спирта в раствор полиэлектролита сопровождается изменением концентрации свободных бромид-ионов. Скачкообразный характер зависимости pBr от относительного содержания компонентов комплекса ПВПБ – ДДС в системе ($Z = c_{ПАВ}/c_{ИГ}$) для водного раствора согласуется с рассмотренными выше представлениями о взаимодействии ионов ПАВ с ПЭ в водных средах. При увеличении концентрации ДДС в растворе (рост Z) наблюдается выделение бромид-ионов в раствор, что соответствует замещению противоионов на дифильные ионы ПАВ в ходе электростатического связывания. Следует отметить, что при высоком содержании ДДС ($Z > 2$) в случае водного раствора происходит обратный процесс – переход бромид-ионов из раствора в объем, занятый

макромолекулярным клубком, что подтверждается уменьшением концентрации свободных противоионов.

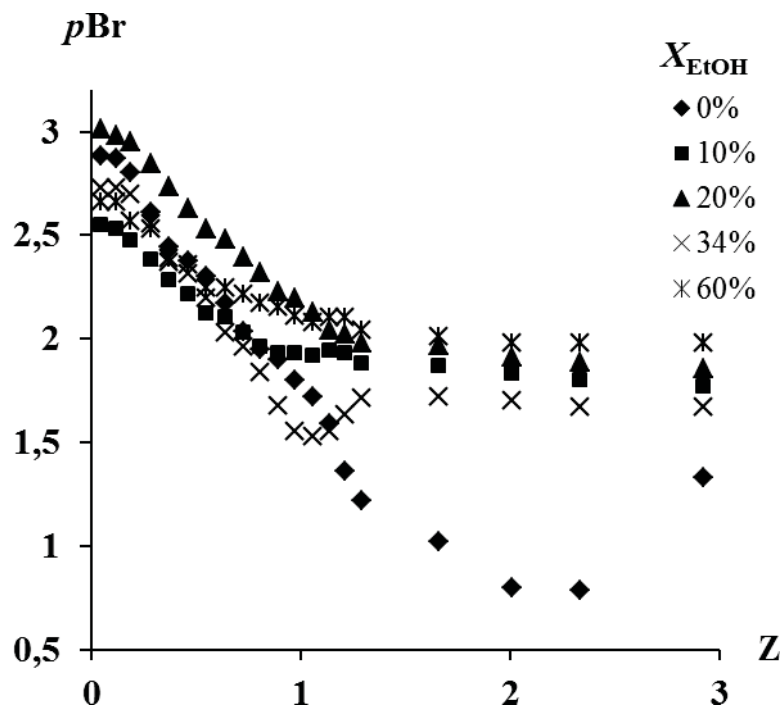


Рисунок 5.4 – Зависимость pBr от относительного содержания компонентов Z для системы ДДС – ПВПБ ($\beta=57\%$, $c_{ПВПБ} = 3,11 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) при варьируемом содержании этанола в растворителе

В смешанных растворителях с увеличением содержания этанола наблюдается постепенное сглаживание зависимостей и смещение кривых в область более низких концентраций ионов Br^- . Полученный результат согласуется с обнаруженным методом потенциометрии снижением интенсивности электростатического связывания ДДС ПВПБ в растворах с высоким содержанием органического компонента. Вследствие значительного снижения диэлектрической проницаемости среды усиливается противоионная ассоциация и количество бромид-ионов, переходящих в раствор в ходе электростатического взаимодействия ДДС с полиэлектролитом, уменьшается. Для всех исследованных систем ПЭ – ДДС наблюдаются аналогичные зависимости концентрации противоионов от относительного содержания компонентов в растворе.

Для оценки вклада электростатических взаимодействий в связывание алкилсульфатов натрия катионными ПЭ были получены зависимости электрокинетического потенциала комплекса на основе хитозана и ДДС от соотношения Z (рисунок 5.5) [310]. Точки на оси ординат ($Z=0$) характеризуют заряд макромолекул хитозана в отсутствие ДДС. С увеличением содержания этанола дзета-потенциал макроиона уменьшается от +25 до +8 мВ.

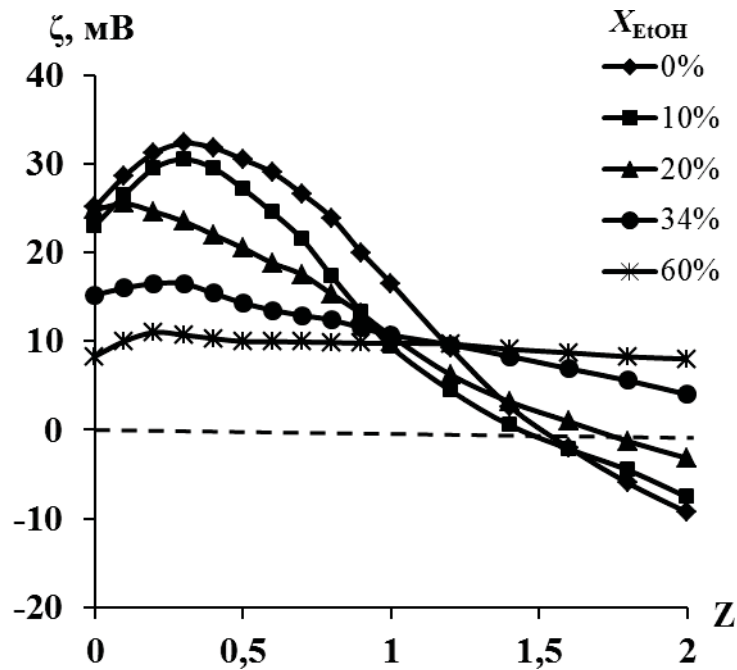


Рисунок 5.5 – Зависимость электрокинетического потенциала комплексов ХТЗ – ДДС от Z при различном содержании этанола

Добавление ДДС в водный раствор хитозана приводит к уменьшению электрокинетического потенциала вплоть до полной нейтрализации заряда. Последующее увеличение концентрации ДДС в растворе сопровождается перезарядкой ассоциата. При содержании этанола в смешанном растворителе 10-20 об. % характер зависимости дзета-потенциала комплексов аналогичен водному раствору. Обращает на себя внимание, что инверсия знака электрокинетического потенциала комплекса в воде и при данном содержании спирта происходит при сверхэквивалентном связывании ДДС хитозаном ($Z \approx 1,5$). Известно, что хитозан проявляет полиэлектролитные

свойства благодаря наличию протонированных аминогрупп в кислых средах при $\text{pH} < 6$ [146]. В наших экспериментах водно-спиртовые растворы хитозана имели pH 4,5 - 5,0. Большое влияние на ионизационное состояние полиэлектролита в растворе оказывает также жесткость цепей хитозана. В присутствии небольших добавок этанола в процессе связывания ДДС хитозаном pH раствора увеличивался до 5,5 - 6,5. По-видимому, жесткость цепей хитозана и изменение pH оказывают влияние на электрокинетические свойства комплекса.

Увеличение концентрации неводного компонента в растворителе приводит к тому, что инверсия знака электрокинетического потенциала комплексов хитозан – ДДС происходит при значительно большем содержании ПАВ в растворе. В системе с содержанием спирта 60 об. % компенсационный характер изменения дзета-потенциала комплексов отсутствует, интенсивность электростатического связывания ПАВ полиэлектролитом снижается. Отсутствие нейтрализации и перезарядки комплексов в водно-спиртовых средах с высоким содержанием неводного компонента (60 об. % и более) обнаружено и для системы ПВПБ – ДДС [311].

Таким образом, усиление комплексообразующих свойств катионных ПЭ по отношению к ДДС в средах с добавками этанола 5-20 об. % не может быть объяснено с позиций вклада электростатических взаимодействий в связывание ПАВ полиэлектролитами. По-видимому, выявленный характер влияния состава растворителя обусловлен повышением интенсивности гидрофобных взаимодействий электростатически связанных с полимером ионов ПАВ и образованием более устойчивых мицеллоподобных агрегатов в объеме макромолекулярного клубка.

В ходе исследования влияния добавок короткоцепочечных алифатических спиртов на мицеллообразование алкилсульфатов натрия в водных растворах нами было установлено, что малые добавки этанола (до 15 об. %) способствуют усилению склонности ДДС к мицеллообразованию. Показано, что влияние обусловлено образованием смешанных мицелл ПАВ–

спирт и усилением сольвофобного эффекта. При увеличении содержания этанола выше 15 об. % наблюдается рост значений ККМ, а в системах с добавками органического компонента более 40 об. % ДДС не проявляет способности к самоассоциации.

По изотермам связывания определены значения ККА ДДС с катионными ПЭ для различных составов водно-этанольных смесей. На рисунке 5.6 в качестве примера демонстрируется зависимость ККА ДДС с ПВПБ от объемной доли этанола [327]. Для сравнения приведена также зависимость ККМ ДДС в индивидуальных растворах. ККА ДДС в водном растворе ПВПБ составляет $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Из рисунка хорошо видно, что процесс ассоциации ДДС с полиэлектролитом начинается при концентрации на несколько порядков ниже ККМ ПАВ. Полученный результат согласуется с литературными данными о снижении ККА ПАВ в присутствии полиэлектролитов по сравнению с ККМ на 1-3 порядка [32-34].

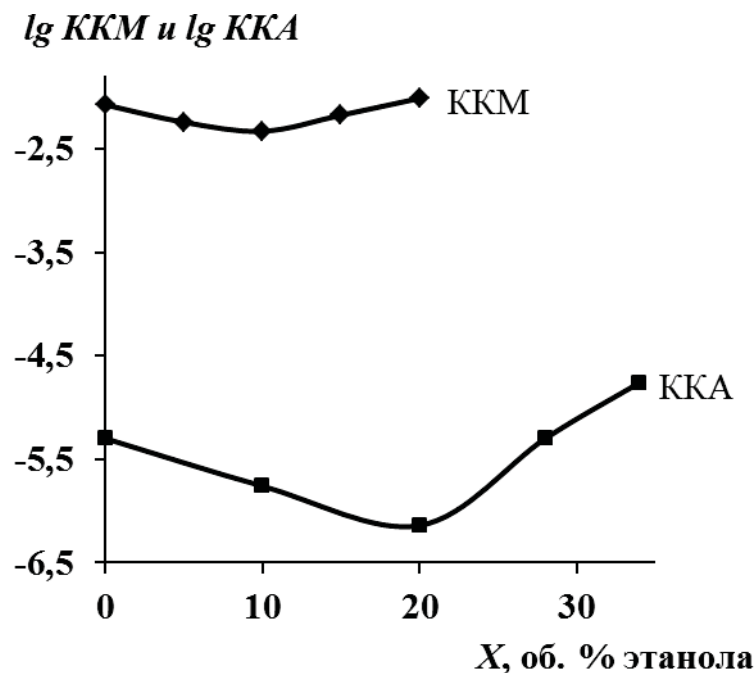


Рисунок 5.6 – Зависимость ККМ ДДС и ККА ДДС с ПВПБ от объемной концентрации этанола в растворителе

Обращает на себя внимание, что зависимости ККА и ККМ от состава водно-спиртовой смеси имеют небольшой минимум при содержании этанола

10-20 об. %. Дальнейшее увеличение содержания спирта сопровождается ростом ККА и КKM до значений, характерных для водного раствора. В средах с высоким содержанием этанола (>30 об. %) ККА ДДС продолжает расти и, следовательно, взаимодействие ПЭ с ПАВ ослабевает. Таким образом, влияние состава растворителя на ККА ДДС в присутствии полиэлектролита коррелирует с изменениями КKM индивидуального ДДС. Аналогичные корреляции КKM и ККА ДДС в водно-спиртовых средах различного состава получены для комплексов ДДС с другими полиэлектролитами (ПДМБАЭМХ и ХТЗ) [319,325].

В таблице 5.1 приведены значения отношения ККА/КKM и свободной энергии ассоциации OG_{acc}^0 для комплексов на основе хитозана и ДДС, сформированных в водно-этанольных средах различного состава:

$$OG_{acc}^0 = RT \ln X_{KKA} . \quad (5.1)$$

По степени снижения ККА по сравнению с КKM можно оценить эффективность взаимодействия ПАВ с полиэлектролитом. Чем меньше отношение ККА/КKM, тем эффективнее процесс комплексообразования в системе. Для жесткоцепного полимера хитозана, как видно из таблицы, ККА меньше КKM ДДС на 2 порядка. Наименьшее отношение ККА/КKM и значение свободной энергии ассоциации отмечается для смешанного растворителя с содержанием этанола 20 об. %.

Таблица 5.1 – ККА, отношение ККА/КKM и свободная энергия ассоциации для комплексов ХТЗ – ДДС в водно-этанольных средах

X , об. % этанола	$-lgKKA$	KKA/KKM	$-OG_{acc}^0$, кДж/моль
0	4,6	0,02	9,98
10	4,8	0,01	11,98
20	5,3	0,007	13,69
34	4,3	0,03	8,55
60	3,8	0,03	8,15

Для проверки предположения о стабилизирующем действии спиртов на процесс формирования мицеллоподобной фазы комплексов ПЭ – ПАВ было исследовано влияние состава растворителя на самоассоциацию алкилсульфатов натрия в присутствии ПЭ методом зондовой флуоресцентной спектроскопии. Рисунок 5.7 демонстрирует зависимости индекса полярности пирена от концентрации ДДС при фиксированной концентрации хитозана в водно-этанольных растворах.

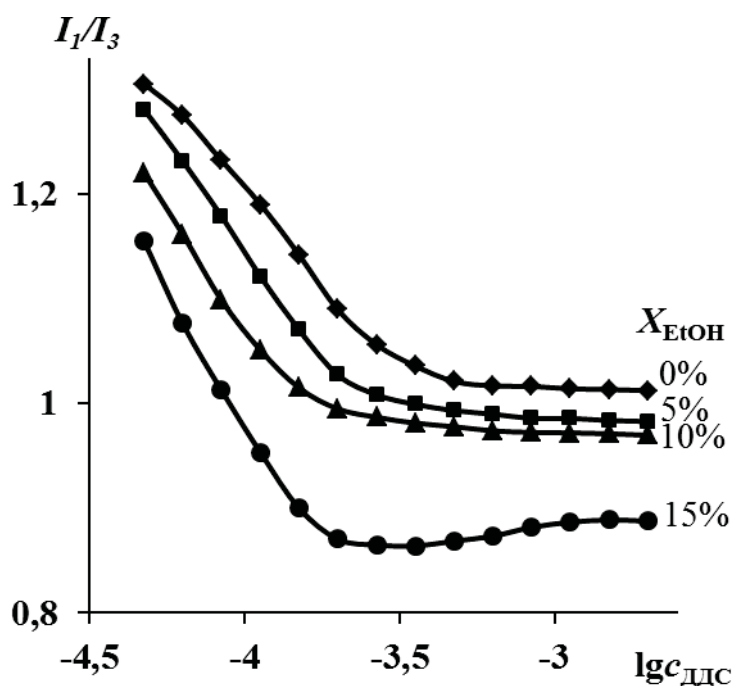


Рисунок 5.7 – Зависимость отношения I_1/I_3 пирена от концентрации ДДС в присутствии хитозана ($c_{\text{ХТЗ}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) при различном содержании этанола

В процессе образования комплекса ХТЗ – ДДС отмечается типичное для растворов ПАВ снижение индекса полярности пирена до 0,9 - 1. Этот факт подтверждает образование мицеллоподобных агрегатов в микрообъеме макромолекулярных клубков хитозана. Как и по данным потенциометрии, концентрация, соответствующая формированию локальных гидрофобных областей, на 2 порядка ниже, чем ККМ ДДС в водно-спиртовых растворах соответствующего состава. Как видно из рисунка, при содержании спирта 5-15 об. % наблюдается сдвиг зависимостей в область более низких

концентраций ДДС по сравнению с водным раствором. Таким образом, обнаруженное для индивидуальных растворов алкилсульфатов натрия усиление склонности к мицеллообразованию в присутствии добавок этанола проявляется и при формировании комплексов.

Для выявления влияния природы спирта на взаимодействие катионных полиэлектролитов с алкилсульфатами натрия в смешанных водно-спиртовых средах были получены изотермы связывания ДДС полиэлектролитами в водно-метанольных, водно-пропанольных и водно-бутанольных средах [311, 328]. На рисунке 5.8 приведены изотермы связывания ДДС ПВПБ в бинарных растворителях «вода–метанол» и «вода–пропанол-2».

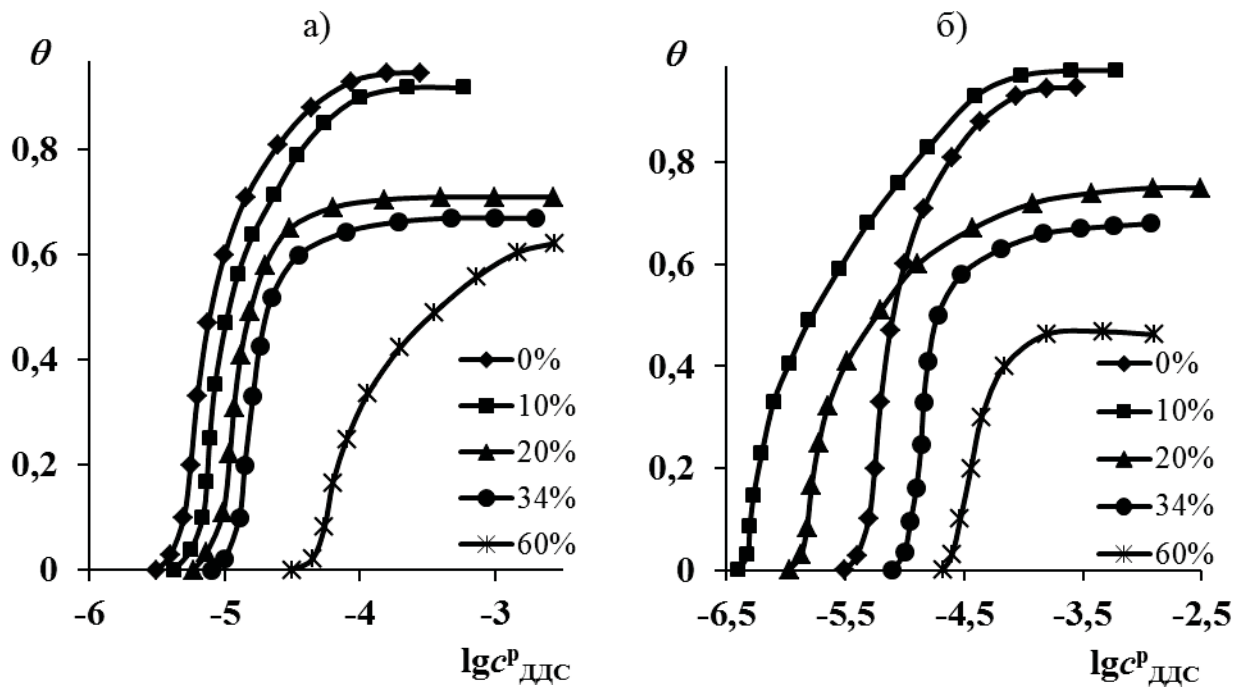


Рисунок 5.8 – Изотермы связывания ПВПБ – ДДС ($\beta = 57\%$, $c_{\text{ПВПБ}} = 3,11 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) при различном содержании метанола (а) и пропанола-2 (б)

Анализ полученных изотерм показывает, что характер влияния пропанола-2 на связывание ДДС полиэлектролитом в общем виде совпадает с описанным выше для этанола. Введение 10-20 об. % пропанола (рисунок 5.8б) приводит к сдвигу изотерм связывания в сторону меньших, по сравнению с водой, значений равновесных концентраций ДДС. Для водно-метанольных растворителей наблюдается иная зависимость – добавление

метанола в раствор вплоть до 30 об. % не приводит к заметному изменению формы и положения изотерм связывания ДДС по сравнению с водным раствором (рисунок 5.8а). При высоких концентрациях метанола и пропанола-2 (40-60 об. %) отмечается значительный сдвиг изотерм связывания в сторону больших концентраций ДДС, уменьшение крутизны изотерм и максимальной степени связывания в области насыщения, что совпадает с влиянием этанола на характер взаимодействия ДДС с ПВПБ в области значительных содержаний спирта в бинарном растворителе.

При переходе от воды к смешанным водно-бутанольным растворителям характер зависимостей $\theta = f(c^p_{\text{ДДС}})$ также меняется (рисунок 5.9). Введение малых добавок бутанола (до 5 об. %) приводит к смещению изотерм связывания ДДС хитозаном в сторону меньших значений равновесных концентраций ПАВ, отмечается и увеличение максимальной степени связывания в области насыщения макромолекул полиэлектролита.

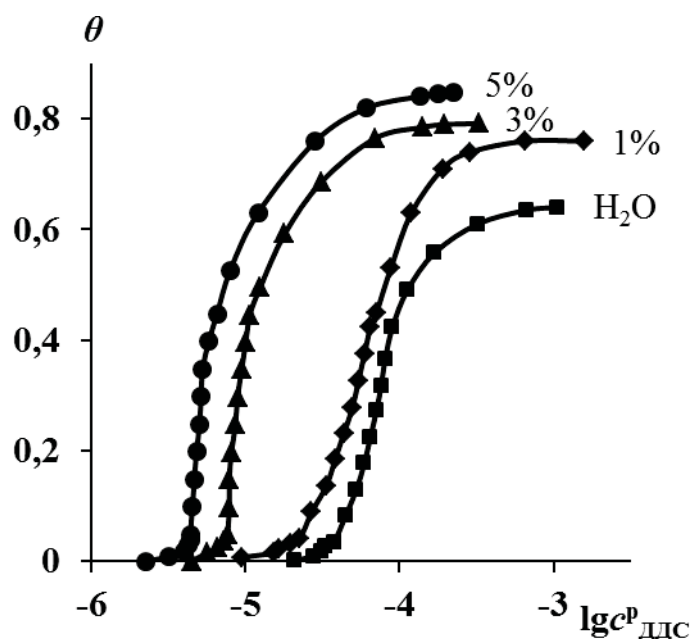


Рисунок 5.9 – Изотермы связывания ХТЗ – ДДС в водных растворах в присутствии добавок бутанола-1

По изотермам связывания найдены значения критической концентрации ассоциации ДДС. Результаты представлены на рисунке 5.10 в виде зависимостей ККА ДДС с ПВПБ от содержания спиртов в смешанном

растворителе [311]. Зависимость ККА для водно-этанольных растворов, как отмечалось выше, имеет минимум при содержании этанола 20 об. %. В случае пропанола минимум выражен более ярко и отмечается при более низкой концентрации спирта (10 об. %). На зависимости, соответствующей водно-метанольным растворам, минимум отсутствует. В средах с преобладающим содержанием всех спиртов критическая концентрация ассоциации ДДС значительно увеличивается и комплексообразующие свойства полиэлектролита и ПАВ постепенно теряются. Следует отметить, что зависимости ККА ДДС от состава смешанного растворителя пересекаются в точке, соответствующей содержанию спиртов 30 об. %. Согласно литературным данным [240], в этой области составов смесей «вода–спирт» наблюдается переход от структуры воды к смешанным водно-спиртовым структурам. Таким образом, влияние природы спирта проявляется только в области структуры воды, а при переходе к смешанным структурам и структуре спирта данное влияние нивелируется.

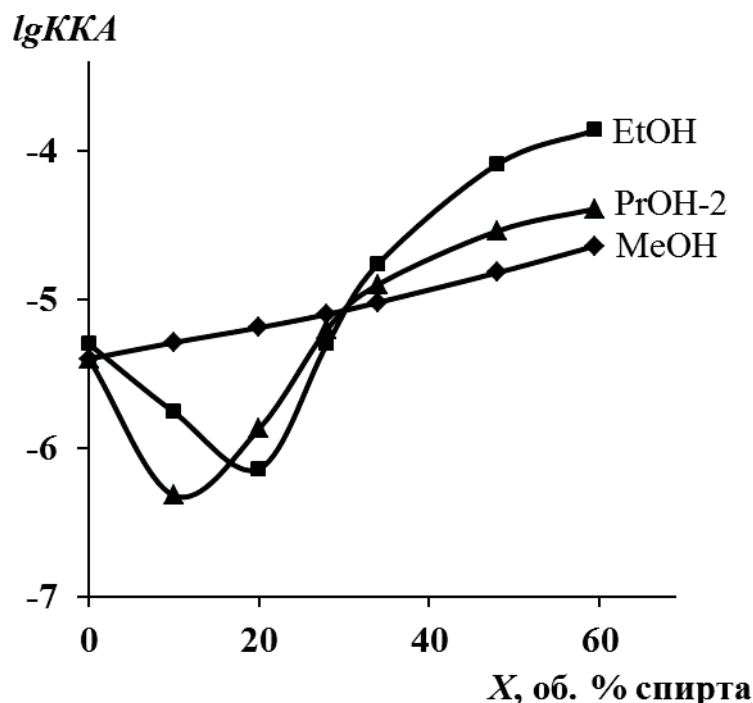


Рисунок 5.10 – Зависимость ККА ДДС с ПВПБ ($\beta = 57\%$, $c_{ПВПБ} = 3,11 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) от объемной концентрации спирта для растворителей вода–метанол, вода–этанол и вода–пропанол-2

Характер зависимостей индекса полярности пирена от концентрации ДДС в водно-пропанольных растворах хитозана (рисунок 5.11) указывает, как и в случае с этанолом, на формирование гидрофобных областей в объеме комплекса и стабилизирующее действие пропанола на внутримолекулярные мицеллы.

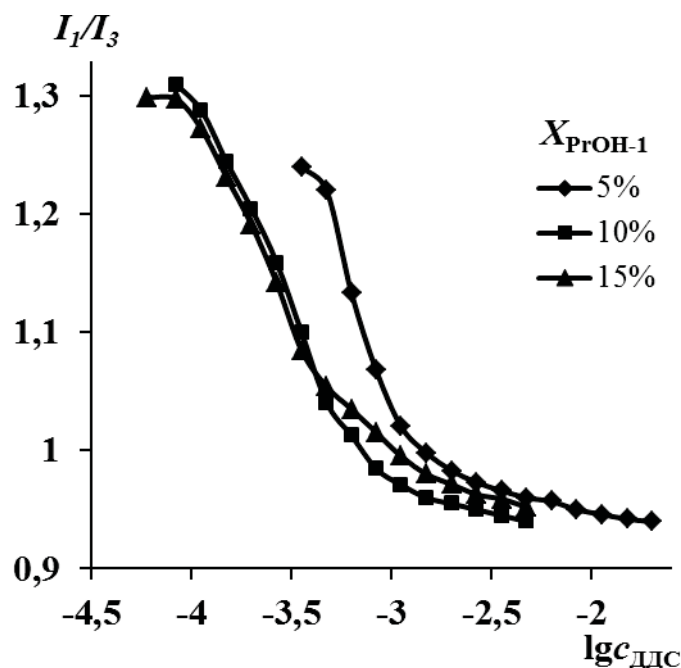


Рисунок 5.11 – Зависимость отношения I_1/I_3 пирена от концентрации ДДС в присутствии хитозана ($c_{\text{ХТЗ}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) при различном содержании пропанола-1

Рисунок 5.12 демонстрирует зависимости электрокинетического потенциала комплексов хитозан – ДДС от соотношения концентраций ПАВ и ПЭ Z в водно-пропанольных растворах. Добавление ДДС в растворы хитозана в присутствии 5-10 об. % пропанола-1 сопровождается постепенным уменьшением дзета-потенциала, что приводит к нейтрализации заряда комплекса и последующей его перезарядке. Характер влияния состава водно-пропанольного растворителя на ξ -потенциал комплексов совпадает с выявленным выше для смесей вода–этанол. С ростом содержания пропанола отмечается постепенное снижение заряда комплекса в

совокупности с отсутствием компенсации положительных зарядов хитозана ДДС-анионами.

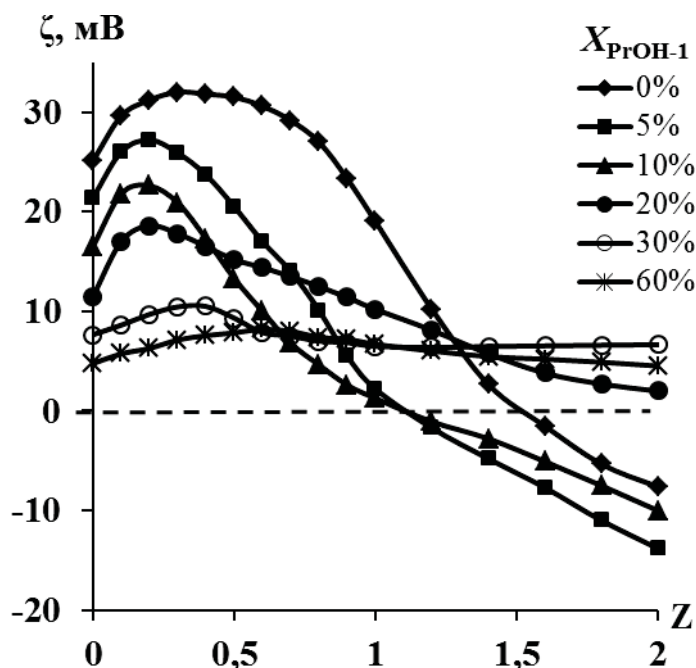


Рисунок 5.12 – Зависимость электрокинетического потенциала комплексов ХТЗ – ДДС от Z при различном содержании пропанола-1

Сравнительный анализ зависимостей ζ -потенциала комплексов ХТЗ – ДДС, сформированных в средах с добавками различных спиртов (рисунок 5.13), показал, что влияние добавки усиливается при переходе от водно-этанольных к водно-пропанольным растворам. В отсутствие ДДС меньшее значение дзета-потенциала макроион имеет в водно-пропанольном растворителе. Перезарядка комплексов, в отличие от водно-этанольных систем, происходит при соотношении ДДС и хитозана в растворе, близком к стехиометрическому ($Z \approx 1$). Характер влияния природы спирта на электрокинетические свойства комплексов согласуется с изменением диэлектрической проницаемости смешанных растворителей.

Вышеизложенное позволяет сделать вывод о том, что немонотонный характер изменения комплексообразующих свойств катионных полиэлектролитов различной химической природы по отношению к додецилсульфат-ионам в исследованных бинарных растворителях является

следствием сольватационных эффектов, определяющих состояние как комплексов, так и индивидуальных компонентов (ПЭ и ПАВ) в смешанных средах.

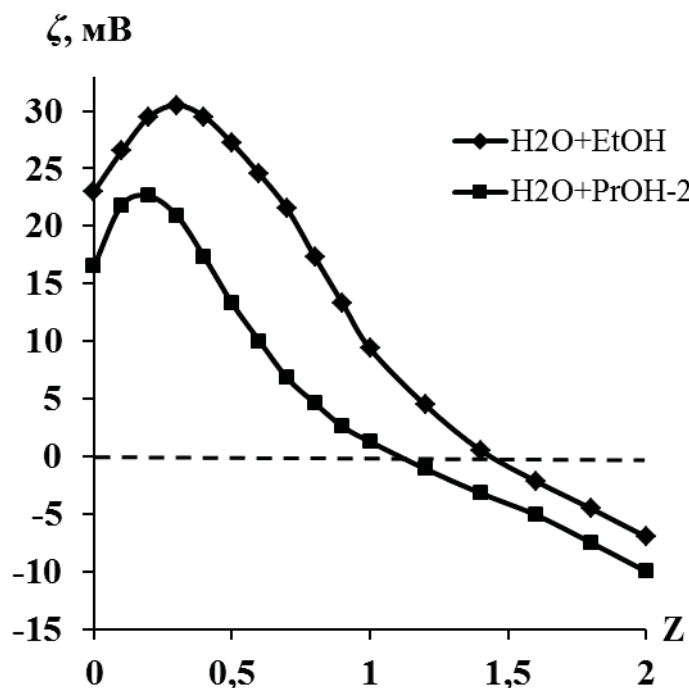


Рисунок 5.13 – Зависимость электрокинетического потенциала комплексов ХТЗ – ДДС от Z при содержании этанола и пропанола-2 10 об. %

Изучение физико-химического состояния катионных ПЭ в водно-спиртовых средах показало, что небольшие добавки этанола (5-20 об. %) и пропанола-2 (5-10 об. %) способствуют некоторому увеличению гидродинамических размеров макромолекулярных клубков полимера по сравнению с водными растворами вследствие усиления эффекта полиэлектролитного набухания. Это делает центры связывания на макроионах более доступными для ПАВ и, следовательно, способствует усилению взаимодействия ПЭ с ПАВ. В средах с содержанием спиртов выше 30 об. % наблюдается увеличение противоионного связывания, размеры макромолекулярных клубков уменьшаются, что делает центры связывания на поликатионах менее доступными для ионов ПАВ.

Мицеллообразование алкилсульфатов натрия, как показано выше, существенно зависит от состава и природы растворителя. Добавки этанола и

пропанола до 15 об. % усиливают склонность алкилсульфатов к самоассоциации. При этом степень снижения ККМ по сравнению с водными растворами ПАВ определяется длиной углеводородного радикала молекулы спирта. При переходе от этанола к пропанолу стабилизирующее действие спирта на мицеллы алкилсульфатов натрия возрастает. В то же время при введении добавок метанола ККМ увеличивается, поскольку метанол не образуют смешанных мицелл с ПАВ.

Данные таблицы 5.2 указывают на то, что наибольшая эффективность связывания ДДС ПВПБ характерна для растворов в присутствии 20 об. % этанола и 10 об. % пропанола, что согласуется с влиянием состава и природы среды на физико-химические свойства индивидуальных компонентов комплекса в водно-спиртовых растворах.

Таблица 5.2 – Отношение ККА/ККМ и свободная энергия ассоциации комплексов ПВПБ – ДДС в водно-спиртовых средах

X, об. % спирта	ККА/ККМ			$-OG_{acc}^0$, кДж/моль		
	<i>MeOH</i>	<i>EtOH</i>	<i>PrOH-2</i>	<i>MeOH</i>	<i>EtOH</i>	<i>PrOH-2</i>
0	0,005	0,005	0,005	13,60	13,60	13,60
10	0,007	0,003	0,001	12,55	15,98	19,40
20	0,008	0,001	0,002	11,98	18,26	15,97
34	0,007	0,02	0,01	11,41	10,28	10,86

Наряду с химической природой компонентов комплекса, природы и состава среды на взаимодействие ПЭ с ПАВ оказывают влияние условия получения комплексов. Варьируя, например, температуру и ионную силу раствора можно регулировать интенсивность электростатических и гидрофобных взаимодействий. Все известные виды межмолекулярных взаимодействий ослабляются с ростом температуры. Специфичность гидрофобных взаимодействий заключается в их эндотермичности [281].

На рисунке 5.14а представлены изотермы связывания ДДС ПВПБ при

трех различных температурах (298, 303 и 313К) и содержании этанола 10 об. % [329]. Увеличение температуры не приводит к изменению ККА ДДС, однако наблюдается уменьшение угла наклона изотерм и максимальной степени связывания в области насыщения θ_{\max} . Наблюдаемый характер влияния обусловлен, по-видимому, дезагрегирующим влиянием теплового движения молекул, приводящим к снижению интенсивности электростатических взаимодействий противоположно заряженных ДДС-ионов и ПВПБ. Как отмечалось выше, увеличение температуры должно приводить к усилению гидрофобных взаимодействий углеводородных радикалов ДДС. Однако, в средах с небольшими добавками спирта преобладающим фактором является дезагрегирующее влияние температуры на формирование комплексов.

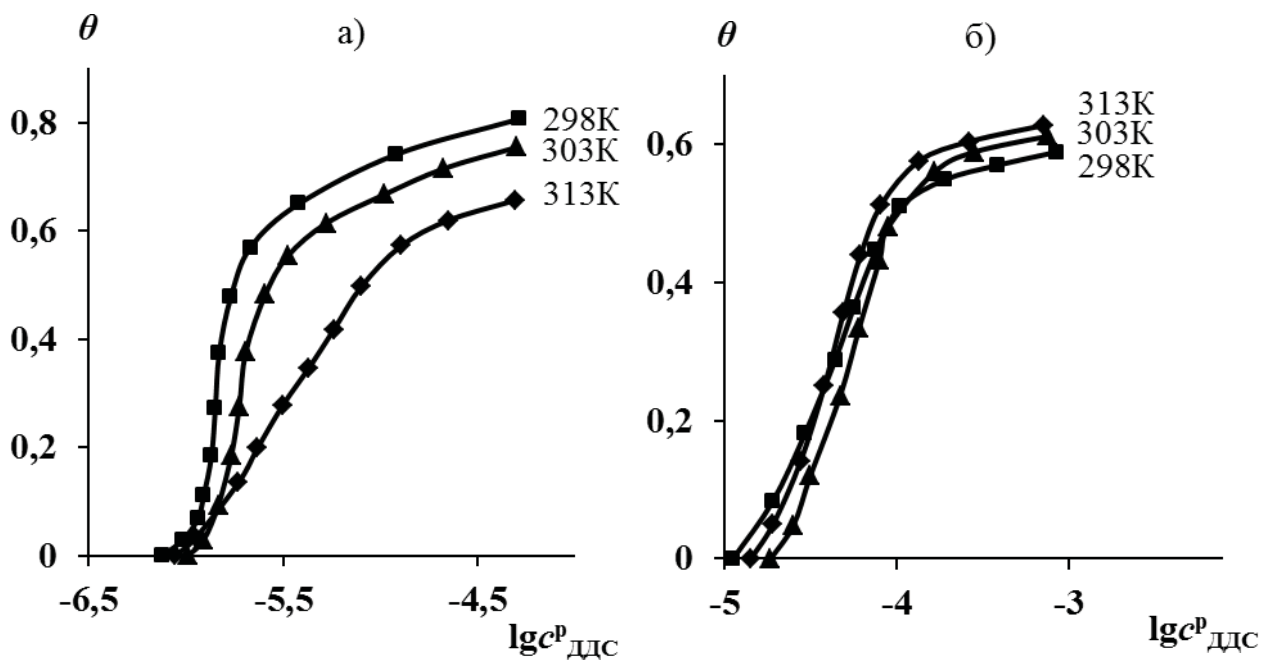


Рисунок 5.14 – Изотермы связывания ДДС – ПВПБ ($c_{\text{ПВПБ}} = 2,8 \cdot 10^{-3}$ основомоль/л) при содержании этанола 10 об. % (а) и 34 об. % (б)

На рисунке 5.14б приведены изотермы связывания ДДС ПВПБ при различных температурах и концентрации этанола в смешанном растворителе 34 об. %. Взаимное расположение изотерм связывания указывает на то, что при данном составе среды температура практически не оказывает влияния на

связывание ДДС ПВПБ. По сравнению с водно-спиртовыми растворами комплексов ПВПБ – ДДС с малыми добавками спирта отмечается ослабление взаимодействия полиэлектролита с ПАВ, увеличение ККА и снижение максимальной степени связывания. Влияние значительных добавок этанола становится определяющим, поэтому влияние температуры не проявляется.

Влияние ионной силы раствора на связывание ПАВ полиэлектролитом в водно-спиртовых средах демонстрирует рисунок 5.15. Сравнительный анализ кривых на рисунке 5.15а позволяет заключить, что в растворителе с содержанием этанола 10 об. % увеличение концентрации низкомолекулярного электролита NaCl приводит к значительному снижению эффективности связывания ДДС хитозаном: увеличению ККА, уменьшению максимальной степени связывания ПАВ в области насыщения макромолекулярного клубка.

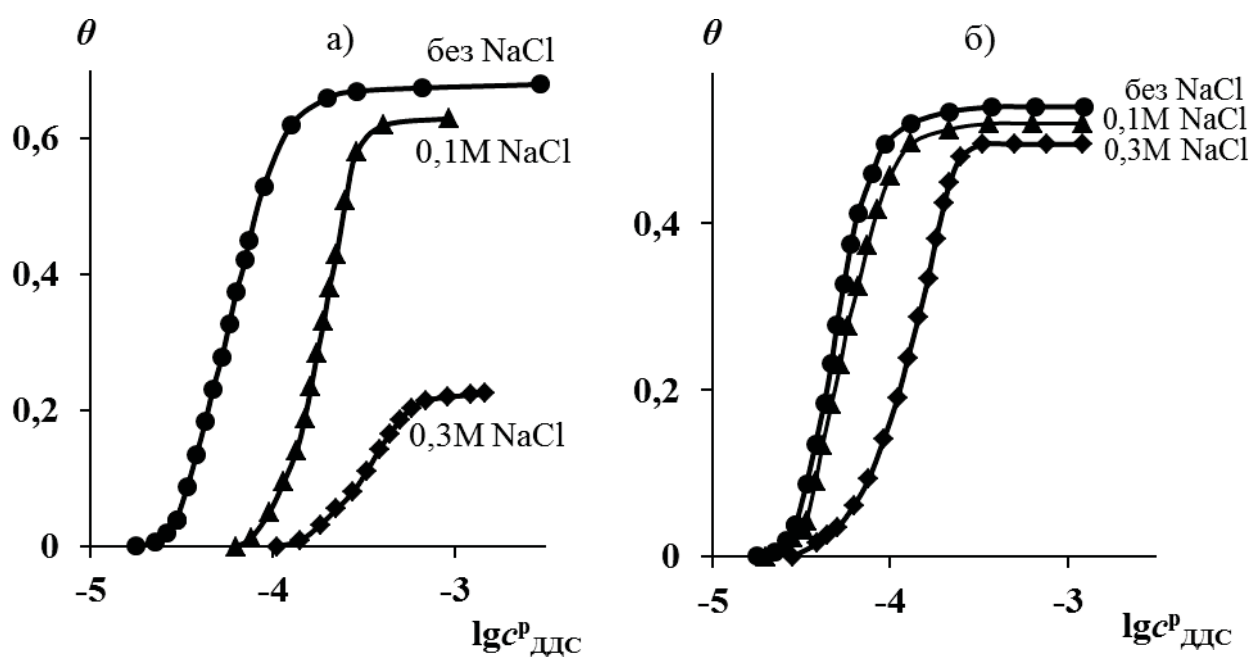


Рисунок 5.15 – Изотермы связывания ДДС – ХТЗ в присутствии NaCl при содержании этанола 10 об. % (а) и 34 об. % (б)

Обнаруженный эффект обусловлен экранированием зарядов на полимерной цепи хитозана и головных группах ДДС и, вследствие этого, снижением электростатического связывания. В водно-спиртовых средах с содержанием спирта выше 30 об. % (рисунок 5.15б) влияние концентрации

низкомолекулярной соли на связывание ДДС становится менее выраженным вследствие значительного снижения диэлектрической проницаемости смешанного растворителя. Количественные характеристики связывания ДДС хитозаном приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Количественные характеристики комплексов ХТЗ – ДДС при различной концентрации NaCl

c_{NaCl} , моль/л	10 об. % EtOH		34 об. % EtOH	
	$\lg KKA$	θ_{\max}	$\lg KKA$	θ_{\max}
0	-4,76	0,68	-4,31	0,54
0,1	-4,28	0,62	-4,10	0,52
0,3	-3,9	0,25	-3,8	0,50

§ 5.2 Устойчивость комплексов полиэлектролит – ПАВ и кооперативность связывания ПАВ полиэлектролитами

Перспективы и эффективность применения комплексов полиэлектролит – ПАВ непосредственно связаны с их устойчивостью в различных средах. Для количественной оценки стабильности комплексов, сформированных в водно-спиртовых средах различного состава и природы, рассчитаны их константы диссоциации [330]. На рисунке 5.16 на примере комплексов ПВПБ – ДДС показано, что при любых соотношениях спирт–вода в бинарном растворителе константа диссоциации комплексов уменьшается с ростом степени связывания, что указывает на повышение устойчивости комплексов в ходе связывания ПАВ. Обнаруженная закономерность объясняется увеличением вклада гидрофобных взаимодействий углеводородных радикалов электростатически связанных ионов ПАВ и подтверждает решающий вклад формирования мицеллоподобной фазы в образование устойчивых комплексов ПЭ – ПАВ. Увеличение устойчивости комплексов с ростом степени связывания отмечается и для комплексов ДДС с ХТЗ, ПДМБАЭМХ и ПЭХГДМА.

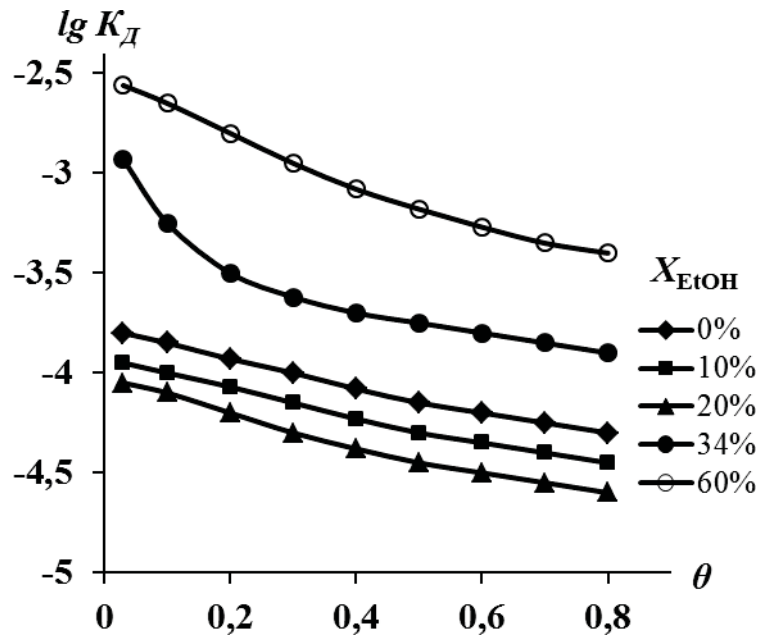


Рисунок 5.16 – Зависимость константы диссоциации $\lg K_D$ комплексов ДДС – ПВПБ ($\beta=46\%$) от степени связывания θ при различном содержании этанола в растворителе

В таблице 5.4 приведены pK_D комплексов ДДС с исследованными катионными ПЭ в широком интервале составов водно-этанольных растворителей [319,325,326]. Анализ представленных данных позволяет заключить, что зависимость устойчивости комплексов ПЭ – ДДС от состава смешанного растворителя имеет сложный вид. Характер зависимости, по-видимому, объясняется изменением как диэлектрической проницаемости среды, так и ее сольватационных свойств. Наибольшая устойчивость комплексов, независимо от химической природы полиэлектролитов, обнаруживается в растворителях с содержанием этанола 10-20 об. %. При более высоком содержании спирта наблюдается значительное уменьшение pK_D , что указывает на резкое снижение устойчивости комплексов и их прогрессирующее разрушение. Характер зависимости устойчивости комплексов от состава смешанного растворителя согласуется с изменением комплексообразующей способности полиэлектролитов по отношению к ДДС-ионам.

Таблица 5.4 – Константы диссоциации комплексов ПЭ – ДДС (pK_d) в бинарных растворителях «вода–этанол»

X, об. % этанола	$pK_d (\theta = 0,03)$		
	ПВПБ ($\lambda=57\%$)	ХТЗ	ПДМБАЭМХ
0	3,45	3,23	4,18
10	4,33	3,15	4,43
20	4,73	3,82	4,03
28	4,40	3,63	3,94
34	4,09	3,51	3,86
40	3,45	2,75	3,14
60	2,53	1,82	2,68

Таким образом, для исследованных нами комплексов ПЭ – ДДС отсутствует корреляция между величинами констант диссоциации и диэлектрической проницаемостью среды, которая является определяющим физическим свойством растворителя в процессах диссоциации (рисунок 5.17). Это свидетельствует о влиянии химической природы растворителя на устойчивость комплексов в смешанных водно-спиртовых средах.

Данные таблицы 5.5 демонстрируют влияние природы спирта в бинарных растворителях на устойчивость комплексов ПВПБ – ДДС [311]. В водно-пропанольных растворителях, как и в случае водно-этанольных, отмечается повышение устойчивости комплексов при переходе от водных к водно-спиртовым средам. Подобная тенденция сохраняется в интервале составов 10-20 об. % пропанола-2. Наибольшую устойчивость комплексы ПВПБ – ДДС проявляют в растворе с содержанием пропанола 10 об. %.

В водно-метанольных средах максимум pK_d , характеризующий наибольшую стабильность комплексов, смещается в область более высоких концентраций спирта в растворителе (28 об. %). При содержании спиртов

выше 30 об. %, независимо от их природы, отмечается значительное уменьшение устойчивости комплексов ПВПБ – ДДС.

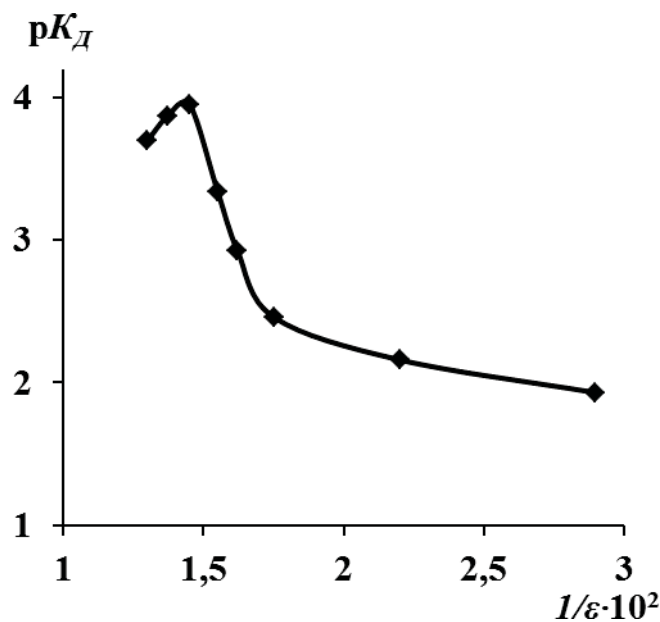


Рисунок 5.17 – Зависимость pK_D комплексов ДДС – ПВПБ ($\beta=46\%$) от величины, обратной диэлектрической проницаемости растворителя $1/\epsilon$

Таблица 5.5 – Константы диссоциации комплексов ДДС – ПВПБ ($\beta=71\%$) в водно-спиртовых растворителях

X, об. % спирта	$pK_D (\theta=0,03)$		
	<i>MeOH</i>	<i>EtOH</i>	<i>PrOH-2</i>
0	4,00	4,00	4,00
10	4,38	4,50	4,80
20	4,55	4,61	4,60
28	4,70	4,30	3,90
34	4,13	3,36	3,55
40	3,30	3,29	3,35
60	3,10	2,84	3,15

Электростатические взаимодействия играют иницирующую роль в связывании ионов ПАВ полиэлектролитами и определяют устойчивость

комплексов ПЭ – ПАВ в области низких значений степени связывания. Как было показано выше, по мере насыщения микрообъема макромолекулы ионами ПАВ и нейтрализации полимерной цепи устойчивость комплексов определяется не столько электростатическими, сколько гидрофобными взаимодействиями алкильных радикалов ПАВ. Рисунок 5.18 отражает изменение констант диссоциации комплексов ПВПБ – ДДС в ходе связывания ПАВ в водном и водно-спиртовых растворах с содержанием неводного компонента 20 об. %.

При переходе от водного к водно-метанольному и водно-пропанольному растворам в области низких степеней связывания ($\theta < 0,3$) устойчивость ассоциатов растет, тогда как в области высоких степеней связывания ($\theta > 0,6$) незначительно снижается. Наблюдается эффект, по-видимому, обусловлен изменением относительного вклада электростатических и гидрофобных взаимодействий в устойчивость комплексов.

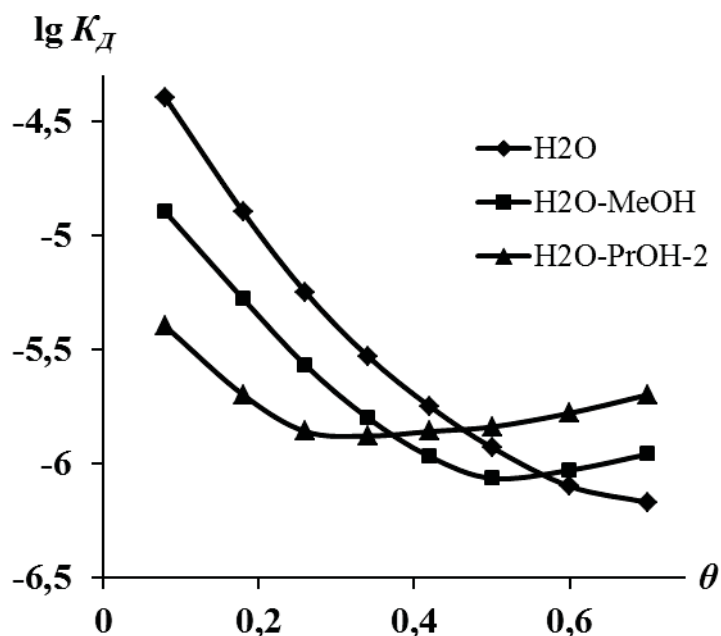


Рисунок 5.18 – Зависимость константы диссоциации $\lg K_D$ комплексов ДДС – ПВПБ ($\beta=71\%$) от степени связывания θ в водных и водно-спиртовых растворителях при содержании спирта 20 об. %

Изменение вклада различных взаимодействий в связывание анионного ПАВ катионными полиэлектролитами подтверждается данными по устойчивости комплексов при различных температурах и ионной силе раствора (таблицы 5.6, 5.7).

С увеличением температуры значения pK_d комплексов ПВПБ – ДДС уменьшаются для всех составов бинарного растворителя. Наибольшая устойчивость комплексов отмечают при содержании этанола 10-20 об. %. При содержании спирта 34 об. % устойчивость комплексов при различных температурах отличается незначительно.

Таблица 5.6 – Константы диссоциации комплексов ПВПБ – ДДС при различных температурах и составах растворителя «вода–этанол»

X, об. % EtOH	$pK_d (\theta=0,03)$		
	T, К		
	298	303	313
0	3,5	3,4	2,9
10	4,3	3,9	3,1
20	4,7	3,3	2,9
34	3,4	2,9	2,8

Данные таблицы 5.7 свидетельствуют о том, что с ростом ионной силы раствора устойчивость комплексов ХТЗ – ДДС в водно-спиртовых средах снижается. В растворителе с содержанием этанола 34 об. % влияние присутствия низкомолекулярного электролита NaCl на устойчивость комплексов выражено слабее.

Таблица 5.7 – Константы диссоциации комплексов ХТЗ – ДДС при различных концентрациях NaCl

c_{NaCl} , моль/л	$pK_d (\theta=0,03)$	
	10 об. % EtOH	34 об. % EtOH
0	3,15	3,00
0,1	2,74	2,71
0,3	2,58	2,64

Гидрофобные взаимодействия алкильных радикалов электростатически связанных ионов ПАВ обуславливают ярко выраженный кооперативный характер их связывания. Кооперативный характер связывания предусматривает взаимную зависимость центров связывания на полимерной цепи и увеличение сродства центра связывания к иону ПАВ при наличии ионов, уже связанных с соседними центрами [6].

В качестве критерия кооперативности связывания алкилсульфатов натрия катионными полиэлектролитами использовали константу кооперативного связывания K_U (формула 1.12) и параметр кооперативности U (формула 1.13), предложенные И. Сатаке и Дж. Янг [4]. Константа K_U характеризует связывание ПАВ в случае установившейся связи между соседними центрами связывания на полимерной цепи. Параметр U описывает характер связывания. Если $U = 1$ процесс является некооперативным, при $U > 1$ – кооперативным. Антикооперативный характер связывания характеризуется значениями $U < 1$.

В таблице 5.8 приведены параметры кооперативного связывания ДДС-ионов ПВПБ в водно-спиртовых растворах различного состава и природы [331]. Значения параметра кооперативности $U > 1$ указывают на кооперативный характер связывания ДДС полиэлектролитом во всех исследованных смешанных растворителях. Однако степень проявления кооперативности связывания ПАВ зависит от состава растворителей. Для всех бинарных растворителей отмечается снижение кооперативности связывания

с ростом содержания спирта. При содержании метанола 60 об. % кооперативный характер связывания алкилсульфата выражен очень слабо. Для водно-этанольного и водно-пропанольного растворителей в средах с высоким содержанием неводного компонента определение параметров кооперативного связывания не проводилось, так как максимальная степень связывания ДДС не достигала значения 0,5.

Таблица 5.8 – Параметры кооперативного связывания K_U и U ДДС – ПВПБ ($\beta=57\%$) в водно-спиртовых растворах

Растворитель	X, об. % спирта	$K_U (\theta = 0,5)$	$U (\theta = 0,5)$	β_{SS}
вода	0	$127 \pm 0,6 (K_0)$	$106 \pm 0,8$	$-4,66 \pm 0,1$
метанол	10	$91 \pm 0,4$	$75 \pm 0,4$	$-4,31 \pm 0,1$
	20	$63 \pm 0,3$	$50 \pm 0,3$	$-3,91 \pm 0,1$
	34	$50 \pm 0,3$	$41 \pm 0,3$	$-3,72 \pm 0,1$
	60	$3 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$	$-0,31 \pm 0,05$
этанол	10	$500 \pm 0,8$	388 ± 2	$-5,96 \pm 0,15$
	20	$250 \pm 0,4$	186 ± 1	$-5,23 \pm 0,15$
	34	$10 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,1$	$-1,69 \pm 0,1$
пропанол-2	10	$556 \pm 0,8$	$357 \pm 1,8$	$-5,88 \pm 0,15$
	20	$167 \pm 0,5$	$102 \pm 0,8$	$-4,63 \pm 0,12$
	34	$53 \pm 0,3$	$45 \pm 0,3$	$-3,81 \pm 0,1$

Влияние природы спирта в растворителе проявляется только при содержании спиртов 10-20 об. %. В водно-метанольных растворителях константы кооперативного связывания и параметры кооперативности меньше, чем в водных средах. Введение в растворитель 10-20 об. % этанола и пропанола-2 сопровождается выраженным усилением кооперативности связывания ДДС по сравнению с водным раствором. Следует также отметить, что стабилизирующее действие пропанола проявляется и в средах с его содержанием 34 об. %, что приводит к сохранению достаточно высоких

значений параметров кооперативного связывания. Для других катионных полиэлектролитов установлен аналогичный характер влияния состава и природы среды на параметры кооперативного связывания ДДС.

В рамках модели кооперативного связывания [40] образование комплекса ПЭ – ПАВ можно представить как процесс взаимодействия незаполненного центра связывания на макроионе (O) и центра, занятого ионами ПАВ (S):



Параметр кооперативности связан с энергией взаимообмена между свободными центрами на полиионе и центрами, занятыми ПАВ [4]:

$$U = \frac{\{2 \beta_{OS} E_{OS} - \frac{1}{2} (E_{OO} + E_{SS})\}}{\exp\left\{\frac{E_{OS}}{kT}\right\}}, \quad (5.2)$$

где k – постоянная Больцмана, E_{ij} – парная энергия взаимодействия между центрами i и j .

Парные энергии взаимодействия для свободных центров E_{OO} и E_{OS} незначительны, тогда:

$$U = \exp\left\{-\frac{E_{SS}}{kT}\right\}. \quad (5.3)$$

В таблице 5.8 приведены значения безразмерного параметра энергии взаимодействия $\beta_{SS} = \frac{E_{SS}}{kT}$, рассчитанного по уравнению (5.3) с использованием значений U . Параметр β_{SS} позволяет оценить парную энергию взаимодействия между связанными ионами ПАВ в присутствии спирта. Отрицательные значения параметра указывают на взаимодействие между связанными полимером ДДС-ионами. Для систем, содержащих 10-20 об. % этанола и 10 об. % пропанола, отмечаются более низкие значения β_{SS} по сравнению с водным раствором. Это подтверждает усиление гидрофобных взаимодействий углеводородных радикалов электростатически связанных с соседними центрами связывания на полиионе ПАВ в присутствии небольших добавок данных спиртов.

Выше было показано, что усиление связывания ДДС катионными полиэлектролитами в средах с добавками спиртов 5-20 об. % во многом объясняется стабилизирующим влиянием спиртов на формирование мицеллоподобной фазы при образовании полимер-коллоидных комплексов. По аналогии с мицеллярными растворами был проведен анализ исследованных систем в рамках модели псевдофазного разделения. Согласно псевдофазной модели мицеллярный раствор рассматривается как совокупность двух фаз: водной и мицеллярной [166]. В случае образования комплексов ПЭ – ПАВ система представляется как совокупность псевдофазы полииона и водной фазы. Псевдофаза полииона содержит два компонента – ПАВ и спирт (сам полиион компонентом не считается). Объемная водная фаза состоит из трех компонентов: вода, спирт и ПАВ, мольные доли которых выражаются как $x_{вода}$, $x_{сп}$ и $x_{ПАВ}$, соответственно.

Авторами работы [74] получено следующее уравнение для системы ПЭ – ПАВ – спирт:

$$\ln x_{сп} + \int_{спирт-вода} = \ln y_{сп} + \int_{ПАВ-спирт} (1 - y_{сп})^2, \quad (5.4)$$

где $x_{сп}$ и $y_{сп}$ – мольные доли спирта в водной фазе и псевдофазе полииона, $\int_{спирт-вода}$ и $\int_{ПАВ-спирт}$ – безразмерные параметры энергии взаимообмена между спиртом и водой в объемной фазе и между ПАВ и спиртом в псевдофазе полииона, соответственно ($\int_{спирт-вода}$ и $\int_{ПАВ-спирт}$ – постоянные и не зависят от содержания спирта).

Из уравнения (5.4) следует, что мольная доля спирта в псевдофазе полииона ($y_{сп}$) зависит только от содержания спирта в объемной водной фазе. Общее содержание спирта в системе намного больше, чем содержание связанного ПАВ, которое отвечает за солюбилизацию спирта в псевдофазе полииона. Поэтому содержание спирта в водной фазе ($x_{сп}$) почти равно общему содержанию спирта и может считаться независимым от степени связывания ПАВ полиионом. Тогда соотношение мольных долей спирта и

ПАВ в псевдофазе полииона $y_{cn}/x_{ПАВ}$ не зависит от степени связывания ПАВ и может быть выражено формулой:

$$r = \frac{y_{cn}}{x_{ПАВ}} = \frac{y_{cn}}{1 - y_{cn}} \quad (5.5)$$

Зависимость константы кооперативного связывания ПАВ полиэлектролитом K_U от мольной доли спирта в псевдофазе полииона (y_{cn}) выражается уравнением [74]:

$$\ln \left\{ \frac{K_0}{K_U} \right\} = \ln(1 - y_{cn}) + J_{ПАВ-спирт} (y_{cn})^2, \quad (5.6)$$

где K_0 и K_U – константы кооперативного связывания ПАВ полиионом в отсутствие и в присутствии спирта.

Мольные доли спирта в водной фазе и псевдофазе полииона, параметры энергии взаимообмена для комплекса ДДС – ПВПБ, рассчитанные с использованием значений K_U (таблица 5.8) на основе совместного решения уравнений (5.4) и (5.6), представлены в таблице 5.9. Таблица содержит также данные по коэффициенту распределения спирта между двумя фазами K и соотношению мольных долей спирта и ПАВ в псевдофазе полииона r . Анализ данных таблицы показывает, что содержание спиртов в псевдофазе полииона в составе мицелл ДДС увеличивается с ростом общей концентрации спирта. Более высокие значения y_{cn} по сравнению с содержанием спирта в объемной фазе x_{cn} указывают на способность ДДС формировать смешанные со спиртом мицеллы в микрообъеме полииона.

Коэффициент распределения K служит для оценки распределения спирта между объемной водной фазой и мицеллами ПАВ в псевдофазе макроиона. Метанол не способен к формированию смешанных мицелл и его содержание в водной фазе и фазе полииона примерно одинаково. С увеличением длины углеводородного радикала молекул спирта их способность к солюбилизации в мицеллоподобных агрегатах увеличивается, что закономерно ведет к росту коэффициента распределения спирта при переходе от водно-этанольных к водно-пропанольным системам.

Таблица 5.9 – Содержание спирта в водной фазе x_{cn} и псевдофазе полииона y_{cn} , коэффициент распределения спирта между двумя фазами K , соотношение мольных долей спирта и ПАВ в псевдофазе полииона r и параметры энергии взаимнообмена для комплекса ДДС – ПВПБ

спирт	c_{cn} , моль/л	мол. доля спирта		$K =$ y_{cn}/x_{cn}	$r =$ $y_{cn}/x_{ПАВ}$	параметр энергии взаимнообмена	
		x_{cn}	y_{cn}			$\int_{ПАВ-спирт}$	$\int_{спирт-вода}$
MeOH	2,46	0,047	0,056	1,2	0,02	-0,16±0,05	0,03±0,005
	4,92	0,100	0,130	1,3	0,03		
	8,36	0,186	0,205	1,1	0,035		
	14,75	0,400	0,28	0,7	0,037		
EtOH	1,71	0,033	0,254	7,7	0,08	-1,51±0,1	1,24±0,1
	3,41	0,071	0,398	5,6	0,11		
	5,80	0,137	0,425	3,1	0,13		
PrOH-2	1,30	0,025	0,845	33,8	0,12	-1,62±0,1	1,78±0,1
	2,60	0,055	1,788	32,5	0,15		
	4,44	0,108	3,391	31,4	0,17		

Полученный результат согласуется с данными по исследованию влияния короткоцепочечных алифатических спиртов на мицеллообразование ряда индивидуальных ПАВ в водных растворах. Коэффициент распределения $K_x = x^M / x^W$ спиртов между мицеллярной (M) и водной (W) фазами для этанола составил 7,8, а для пропанола-1 – 34,1 [230]. Из таблицы следует, что с увеличением общей концентрации спирта коэффициент распределения для всех спиртов уменьшается. Это указывает на то, что избыток спирта в объемной фазе не способствует росту их солюбилизации в мицеллах ДДС в объеме полииона.

Параметры энергии взаимнообмена для объемной фазы всегда положительны и принимают значения больше 2, в том случае, когда

смешение жидкостей невозможно и присутствуют две фазы. В нашем случае для всех короткоцепочечных спиртов $\beta_{\text{спирт-вода}} < 2$, что указывает на их неограниченную растворимость в воде. Самое высокое значение параметра энергии взаимодействия для объемной фазы закономерно имеет водно-пропанольный растворитель.

С другой стороны, параметры энергии взаимодействия между ПАВ и спиртом в псевдофазе полииона $\beta_{\text{ПАВ-спирт}}$ являются отрицательными, что подтверждает взаимодействие между ДДС и спиртами. Известно, что при усилении взаимодействия в смесях ПАВ, параметр β становится более отрицательным и значения ККМ смеси уменьшаются. Так, значения β около -2 характерны для смесей анионных и неионных ПАВ [9]. Самое низкое значение $\beta_{\text{ПАВ-спирт}} = -1,62$ наблюдается для пропанола, что указывает на благоприятные взаимодействия между алкильными радикалами ДДС и спиртом. Графическая интерпретация сравнительного анализа параметров взаимодействия для исследованных спиртов представлена на рисунке 5.19.

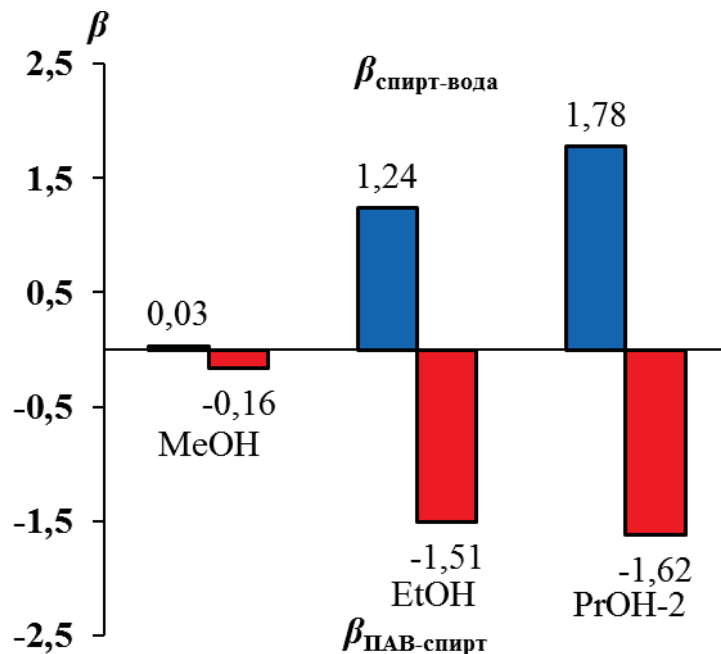


Рисунок 5.19 – Параметры энергии взаимодействия β между ДДС и спиртом ($\beta_{\text{ПАВ-спирт}}$), спиртом и водой ($\beta_{\text{спирт-вода}}$)

§ 5.3 Конформационные превращения катионных полиэлектролитов в процессе формирования комплексов полиэлектролит – ПАВ

В процессе образования комплексов ПЭ – ПАВ проявляется взаимное влияние компонентов системы друг на друга. Наряду с изменением морфологии мицелл ПАВ наблюдаются конформационные превращения макроионов. Электростатическое связывание ПАВ полиэлектролитом и формирование мицелл в объеме макромолекулярного клубка приводит к экранированию центров связывания на полимере, гидрофобизации и сжатию макромолекулярного клубка, что приводит к снижению вязкости растворов комплексов ПЭ – ПАВ [332].

Подтверждением сильных конформационных изменений полиэлектролитов в ходе связывания ПАВ в водно-спиртовых растворах служат зависимости приведенной вязкости $\psi_{y\partial}/c$ растворов комплексов ХТЗ – ДДС от относительного содержания ПАВ и ПЭ в системе Z , так как зависимость между среднеквадратичным расстоянием между концами полимерной цепи $(R^2)^{1,5}$ и $\psi_{y\partial}/c$ симбатная (рисунок 5.20).

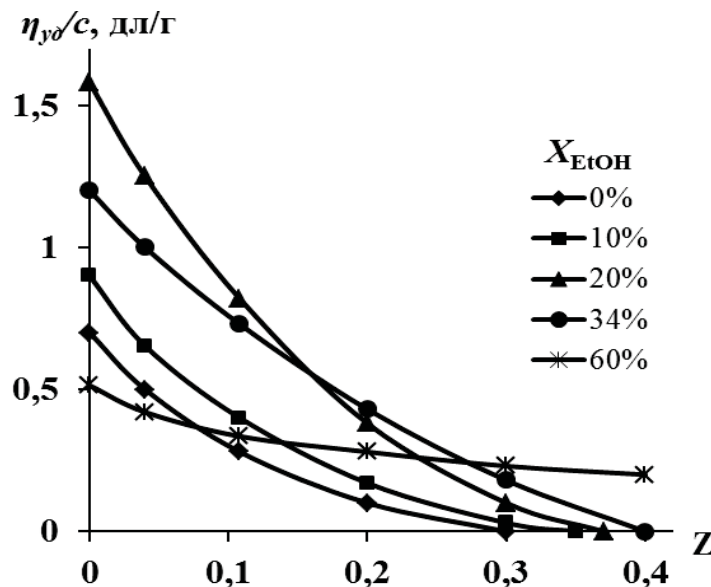


Рисунок 5.20 – Зависимость приведенной вязкости $\psi_{y\partial}/c$ растворов ХТЗ – ДДС ($c_{ХТЗ} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) от Z при различном содержании этанола в растворителе

Точки на оси ординат ($Z=0$) характеризуют конформационное состояние макромолекул хитозана в растворах без добавок ДДС. Как видно из рисунка, при увеличении концентрации ДДС (рост значений Z) отмечается спад вязкости водного раствора комплекса и растворов с содержанием этанола до 40 об. %. В области насыщения микрообъема макромолекулярного клубка ионами ДДС достигаются минимальные значения приведенной вязкости. Падение вязкости растворов до значений, близких по величине к вязкости чистого растворителя, свидетельствует о достижении глобулярной конформации макромолекул хитозана.

Влияние спирта на конформационное состояние макромолекул ПЭ проявляется в том, что переход от конформации статистического клубка к глобуле с увеличением содержания этанола в растворителе до 34 об. % отмечается при более высоких концентрациях ДДС. Для систем, содержащих более 40 об. % спирта, вязкость растворов комплексов понижается незначительно, следовательно, глобулярная конформация макромолекул не достигается даже при высоких концентрациях ДДС в растворе. Данный результат объясняется слабой комплексообразующей способностью хитозана по отношению к ионам ДДС в средах с высоким содержанием неводного компонента.

На рисунке 5.21 приведены зависимости приведенной вязкости ψ_{sp}/c от относительного содержания ДДС и ПВПБ (а), ДДС и ПДМБАЭМХ (б) при варьируемом содержании этанола в растворителе [324,325]. Обращает на себя внимание, что при переходе от хитозана к ПВПБ и ПДМБАЭМХ существенных различий в зависимостях приведенной вязкости от соотношения Z и содержания этанола не отмечается. Однако, глобулизация макромолекулярных клубков ПВПБ и ПДМБАЭМХ отмечается в средах с меньшим по сравнению с хитозаном содержанием этанола (до 30 об. %). Для систем с более высоким содержанием спирта переход макромолекул данных полиэлектролитов к глобулярной конформации не происходит.

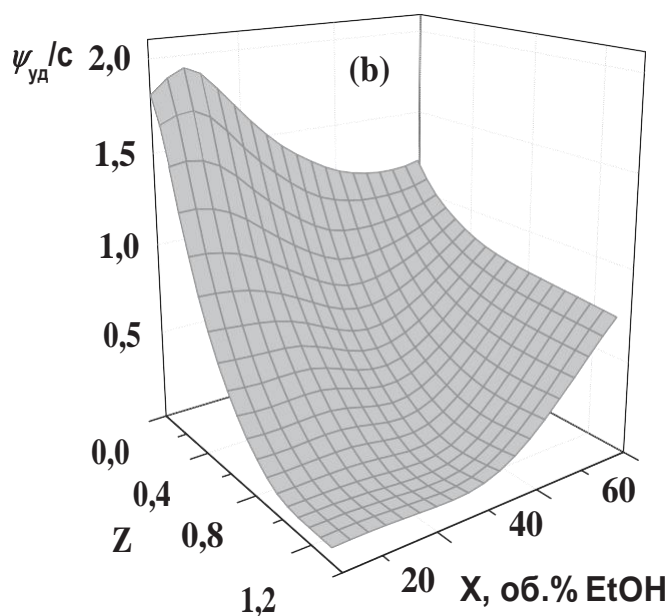
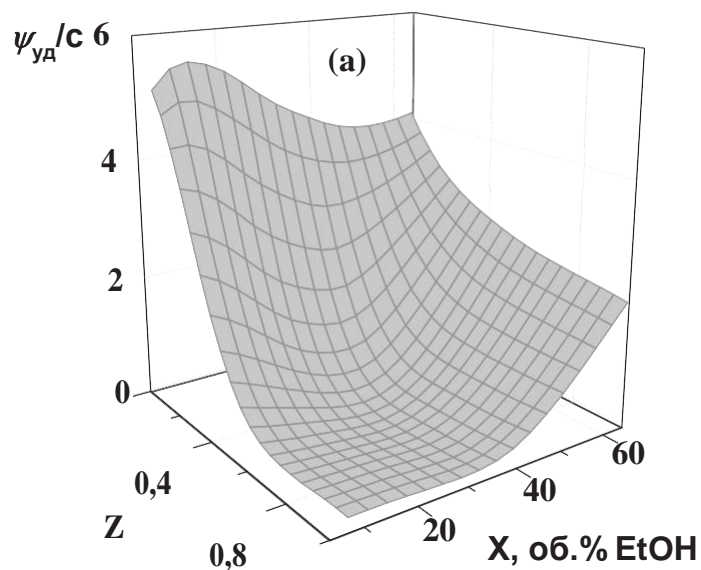


Рисунок 5.21 – Зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ растворов комплексов ПВПБ–ДДС (а) и ПДМБАЭМХ–ДДС (б) от соотношения Z ($c_{\text{ПВПБ}} = 2,8 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л, $c_{\text{ПДМБАЭМХ}} = 1 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л)

Для установления характера влияния природы спирта в смешанном растворителе на конформационное состояние макромолекул ПЭ в составе комплекса, получены зависимости приведенной вязкости от Z для водно-метанольных и водно-пропанольных растворов комплексов ПВПБ – ДДС. Установлено, что при добавлении в растворитель 5-20 об. % пропанола-2, а

метанола в любых соотношениях характер изменения конформационных свойств комплексов, обнаруженный для водных растворов, сохраняется.

Рисунок 5.22 демонстрирует изменение приведенной вязкости растворов ПВПБ в процессе связывания ДДС в водно-спиртовых растворителях с высоким содержанием спирта (60 об. %) [311]. Для данного состава растворителя выше было отмечено сильное падение приведенной вязкости растворов полиэлектролитов в отсутствие ПАВ. При увеличении концентрации ДДС вязкость водно-этанольных и водно-пропанольных растворов комплексов снижается незначительно, переход макромолекул к глобулярной конформации не наблюдается.

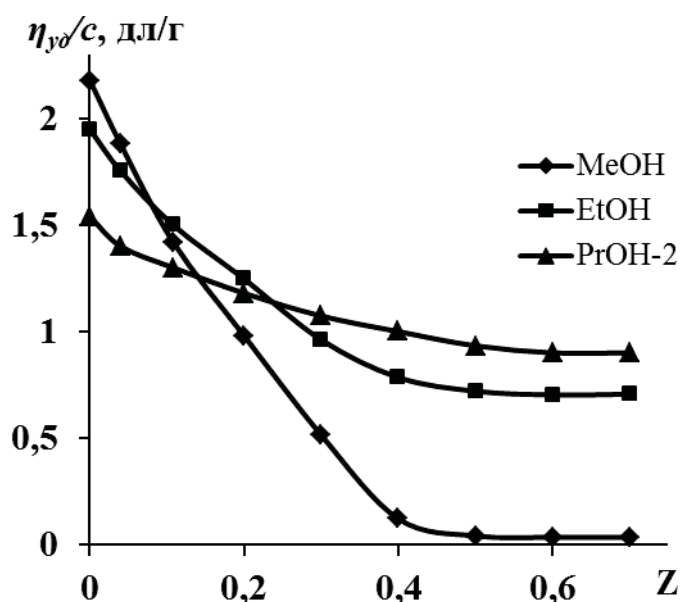


Рисунок 5.22 – Зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c растворов ДДС – ПВПБ ($\beta=57\%$, $c_{\text{ПВПБ}} = 3,11 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) от Z для водно-спиртовых растворителей при $X_{\text{спирт}}=60$ об. %

§ 5.4 Фазовое состояние и структура комплексов полиэлектролит – ПАВ

В зависимости от лиофильно-лиофобного баланса комплексов ПЭ – ПАВ, определяемого химической природой компонентов и условиями их получения, комплексы могут быть как растворимыми, так и нерастворимыми в водных средах. Наиболее привлекательным для применения в практических

целях является способность полимер-коллоидных комплексов претерпевать фазовое разделение в узких, контролируемых диапазонах изменения различных параметров. Состав и природу среды можно рассматривать как дополнительный фактор, определяющий фазовое поведение систем полиэлектролит – ПАВ.

Фазообразование в смешанных растворах катионных ПЭ и ДДС сопровождается изменением оптических свойств их растворов. Для определения концентрационных областей существования растворимых и нерастворимых комплексов получены зависимости оптической плотности водных и водно-этанольных растворов ХТЗ – ДДС, ПВПБ – ДДС и ПДМБАЭМХ – ДДС от Z (рисунок 5.23) [319,326,333]. В воде уже при малых концентрациях ДДС в ходе комплексообразования с полиэлектролитами наблюдается фазовое разделение, связанное с образованием нерастворимых комплексов стехиометрического состава. Связывание ДДС полимерами приводит к такой гидрофобизации комплексов, при которой свободные участки полимерных цепей не могут удерживать их в растворе. Последующее возрастание оптической плотности отражает процесс укрупнения частиц комплекса. При некотором соотношении концентраций ДДС и ПЭ (предельный состав системы $Z_{\text{пред}}$) на зависимостях достигается максимум оптической плотности A . Затем отмечается снижение оптической плотности, обусловленное выпадением стехиометрического комплекса в осадок.

Для систем ХТЗ – ДДС и ПВПБ – ДДС полного выделения комплексов в осадок не наблюдается и при $Z > Z_{\text{пред}}$ эти системы представляют собой устойчивые дисперсии комплексов. Незначительное снижение оптической плотности в области макрофазного разделения указывает на то, что образование комплексов в водно-этанольных средах сопровождается явлением диспропорционирования, т.е. формированием комплексов различного состава.

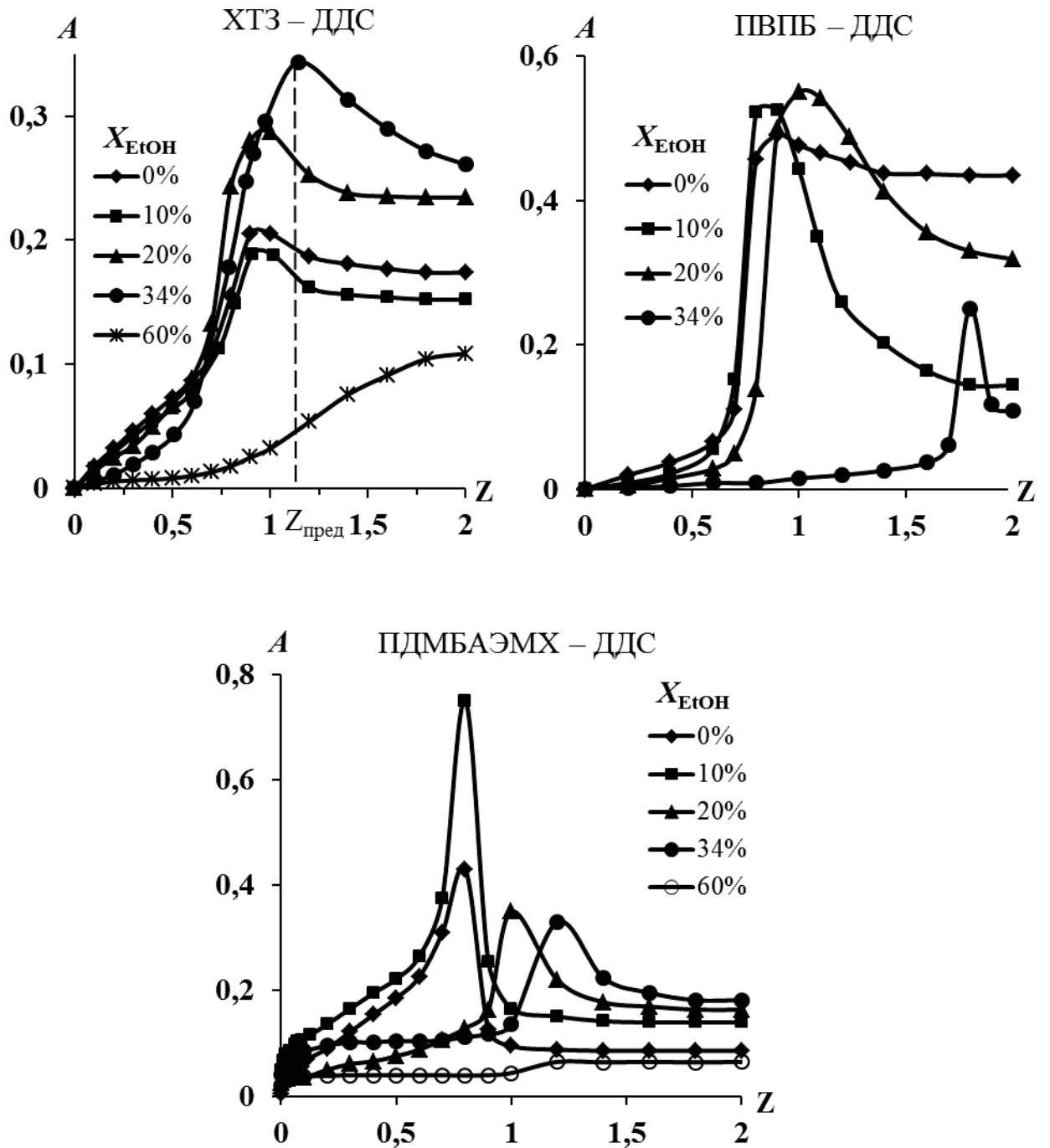


Рисунок 5.23 – Зависимости оптической плотности систем ПЭ – ДДС – вода – этанол от Z

Фазообразование в водных растворах ПДМБАЭМХ – ДДС (полиэлектролит характеризуется более высоким содержанием ионогенных групп по сравнению с ХТЗ и ПВПБ) отличается от фазового поведения комплексов ХТЗ – ДДС и ПВПБ – ДДС. При относительном содержании компонентов $Z_{\text{пред}}$ отмечается практически полное осаждение

стехиометрического комплекса и осветление надосадочной жидкости. Процесс макрофазного разделения носит лавинообразный характер, т.е. протекает в узком интервале соотношения концентраций ДДС и ПДМБАЭМХ.

Особенности структуры хитозана (жесткость цепи, склонность к образованию водородных связей, способность к формированию макромолекулярных ассоциатов) накладывают отпечаток на фазовое состояние комплексов на его основе. В процессе связывания ДДС отмечается достижение меньших значений оптической плотности растворов по сравнению с комплексами, образованными более гибкоцепными полимерами ПВПБ и ПДМБАЭМХ.

Анализ зависимостей, приведенных на рисунке 5.23, позволяет заключить, что характер влияния смешанного водно-этанольного растворителя на фазовое поведение систем ПЭ – ДДС определяется его составом. Введение в водный раствор 10 об. % неводного соразтворителя не приводит к существенным изменениям зависимости оптической плотности от Z . Появление опалесценции наблюдается, как и в водной среде, при незначительных добавках ДДС. Выпадение стехиометрического комплекса в осадок начинается при таком же относительном содержании ДДС и ПЭ $Z_{\text{пред}}$, как в водных системах. В водно-этанольных растворах ПВПБ – ДДС в отличие от водного раствора после достижения максимума оптической плотности отмечается ее резкое уменьшение, обусловленное выпадением комплекса в осадок. В системах с содержанием этанола 20-34 об. % образование нерастворимых комплексов и последующее макрофазное разделение наблюдаются при более высоких концентрациях ДДС по сравнению с растворами комплексов в воде и смешанных растворителях с добавками этанола 10 об. % (см. значения $Z_{\text{пред}}$ в таблице 5.10).

Обращает на себя внимание то, что при определенном содержании этанола в бинарном растворителе высота максимумов оптической плотности увеличивается по сравнению с водными растворами комплексов. При

содержании этанола в смешанном растворителе 10 об. % для системы ПДМБАЭМХ – ДДС, 20 об. % для ПВПБ – ДДС и 34 об. % для ХТЗ – ДДС достигается самое высокое положение максимума на кривой турбидиметрического титрования, что указывает на формирование наиболее крупных нерастворимых в смешанных растворителях агрегатов.

Таблица 5.10 – Предельный состав $Z_{\text{пред}}$ комплексов ПЭ – ДДС

X, об. % EtOH	$Z_{\text{пред}}$		
	<i>ХТЗ – ДДС</i>	<i>ПВПБ – ДДС</i>	<i>ПДМБАЭМХ – ДДС</i>
0	0,9	0,9	0,8
10	0,9	0,9	0,9
20	0,9	1,0	1,1
34	1,1	1,8	1,4

При содержании этанола в системе 60 об. % наблюдается иная картина. На изотермах оптической плотности отсутствуют характерные участки, отражающие изменение фазового состояния системы в ходе связывания ПАВ катионными полиэлектролитами. Обнаруженное изменение фазового поведения комплексов коррелирует с уменьшением комплексообразующих свойств полиэлектролитов по отношению к ионам ДДС с ростом содержания этанола в смешанном растворителе.

Несмотря на некоторые различия в расположении и форме зависимостей оптической плотности водно-этанольных растворов комплексов ДДС с ХТЗ, ПВПБ и ПДМБАЭМХ, следует отметить сходное влияние состава среды на фазовое поведение комплексов ДДС с полиэлектролитами различной химической природы.

Методом элементного анализа определен состав φ нерастворимых в водно-этанольных средах комплексов ПДМБАЭМХ – ДДС, выделившихся в осадок (таблица 5.11) [326]. В воде и при добавках этанола 10 - 20 об. %

отмечается выпадение в осадок комплексов по составу, близких к стехиометрическому ($\varphi \approx 1$). При увеличении содержания этанола до 34 об. % значение φ возрастает до 1,49. Составы нерастворимых комплексов практически совпадают со значениями предельного состава системы $Z_{\text{пред}}$, при которых выше отмечалось макрофазное разделение в системе ПДМБАЭМХ – ДДС (см. таблицу 5.10).

Таблица 5.11 – Состав φ нерастворимых комплексов ПДМБАЭМХ – ДДС

X , об. % EtOH	S , % масс.	N , % масс.	S/N	φ
0	7,30	3,65	2,00	0,88
10	8,20	3,60	2,28	1,00
20	9,10	3,40	2,68	1,17
34	11,40	3,35	3,40	1,49

Таким образом, процесс фазового разделения в системах ПЭ – ДДС – растворитель происходит в контролируемом диапазоне соотношения концентраций ПАВ и полиэлектролита и может регулироваться путем варьирования состава среды. Закономерно ожидать, что на фазовое поведение исследуемых систем будет оказывать влияние и природа растворителя. Влияние природы спирта на фазообразование в растворах ПВПБ – ДДС демонстрирует рисунок 5.24 [311]. Кривые описывают изменение оптической плотности растворов в ходе связывания ДДС ПВПБ в водно-этанольных и водно-пропанольных средах при содержании спирта 10 об. %, для которого выше установлено усиление связывания ДДС по сравнению с водным раствором. Зависимость оптической плотности водного раствора комплекса ПВПБ – ДДС приведена для наглядного сравнения.

Введение пропанола-2 в растворитель, как и этанола приводит к изменению фазового состояния комплексов ПВПБ – ДДС. Во-первых, в отличие от водного раствора, после достижения максимума оптической

плотности отмечается ее резкое уменьшение, обусловленное выпадением комплекса в осадок. Во-вторых, положение максимума на кривых турбидиметрического титрования ($Z_{\text{пред}}$) зависит от природы спирта. В присутствии этанола максимум оптической плотности наблюдается, как и для воды, при $Z_{\text{пред}} = 0,9$. В водно-пропанольных системах максимум заметно смещен в сторону более высоких концентраций ДДС ($Z_{\text{пред}} \approx 1,8$). В-третьих, высота максимума также зависит от природы растворителя и наибольшая наблюдается для водно-пропанольного, что указывает на формирование наиболее крупных агрегатов. При высоком содержании пропанола-2, как выявлено и для этанола, фазовое состояние системы в ходе ассоциации ДДС с ПВПБ не изменяется, вследствие ослабления связывания ПАВ и лучшей растворимости компонентов комплекса в таких средах.

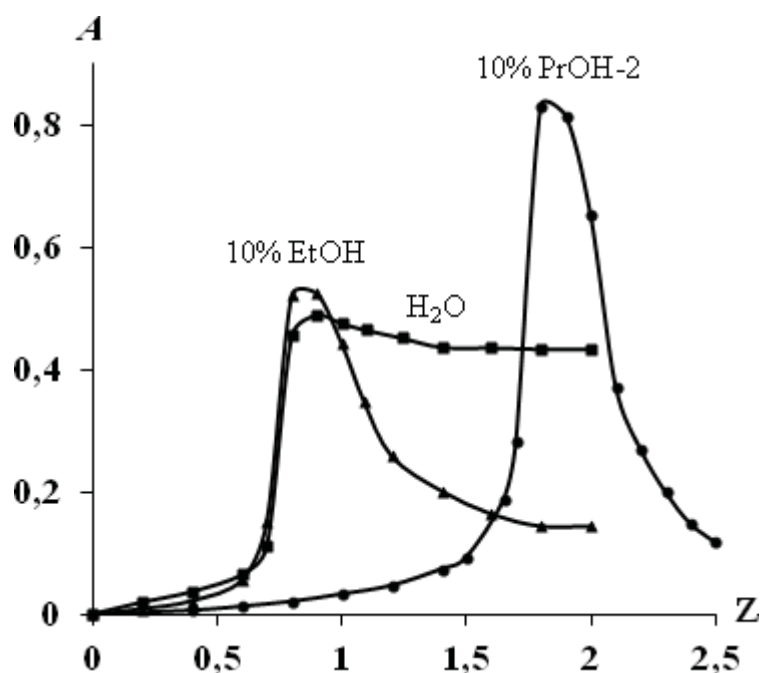


Рисунок 5.24 – Зависимость оптической плотности A водного и водно-спиртовых растворов ПВПБ – ДДС ($\lambda=57\%$) от Z

Малые добавки бутанола-1 (1-5 об. %) также оказывают влияние на фазовое состояние систем ПЭ – ДДС – вода – спирт (рисунки 5.25). Фазовое разделение в водно-бутанольных растворах хитозана и ДДС наблюдается, как и в водном растворе, при $Z_{\text{пред}} = 0,9$. Однако по сравнению с водным

раствором отмечается резкое снижение высоты максимума оптической плотности, отражающее формирование меньших по размеру агрегатов ХТЗ – ДДС.

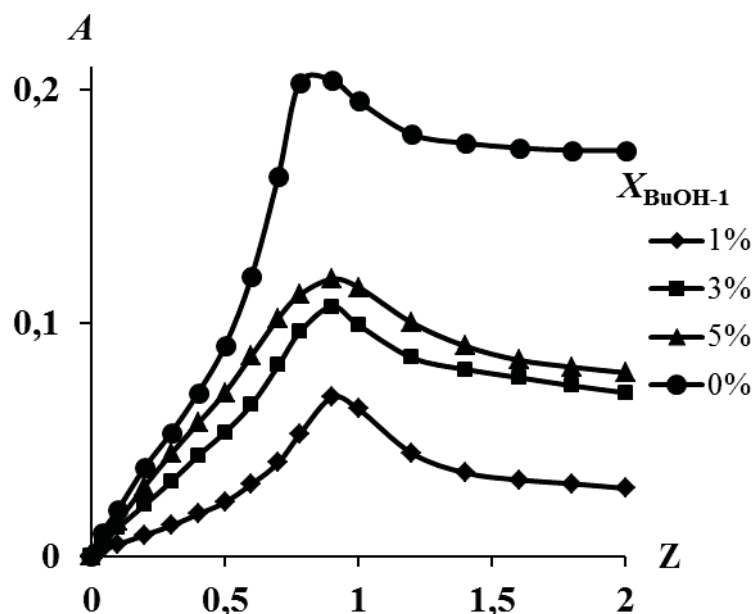


Рисунок 5.25 – Зависимость оптической плотности A водно-бутанольных растворов ХТЗ – ДДС от Z

Изменение фазового состояния систем ПЭ – ДДС – смешанный растворитель обусловлено гидрофобизацией макромолекулярных цепей ПЭ в ходе связывания ДДС и последующей агрегацией комплексов, что приводит к изменению размеров формирующихся в системе агрегатов. На рисунке 5.26 на примере системы ХТЗ – ДДС – вода – бутанол-1 продемонстрировано изменение гидродинамических радиусов агрегатов комплексов в ходе связывания ПАВ. При последовательном введении в раствор хитозана ДДС (увеличение Z от 0,2 до 0,5) отмечается рост радиуса агрегатов, что подтверждает факт образования комплексов ПЭ – ПАВ.

Данные, представленные на рисунке 5.27, позволяют проанализировать влияние состава смешанного водно-этанольного растворителя на размер агрегатов ХТХ – ДДС. В системах обнаруживаются агрегаты с размером до 100 нм. При увеличении содержания этанола в растворителе до 34 об. % включительно наблюдается рост размеров агрегатов. Наиболее крупные

частицы комплексов ХТХ – ДДС формируются при содержании этанола 34 об. % [334].

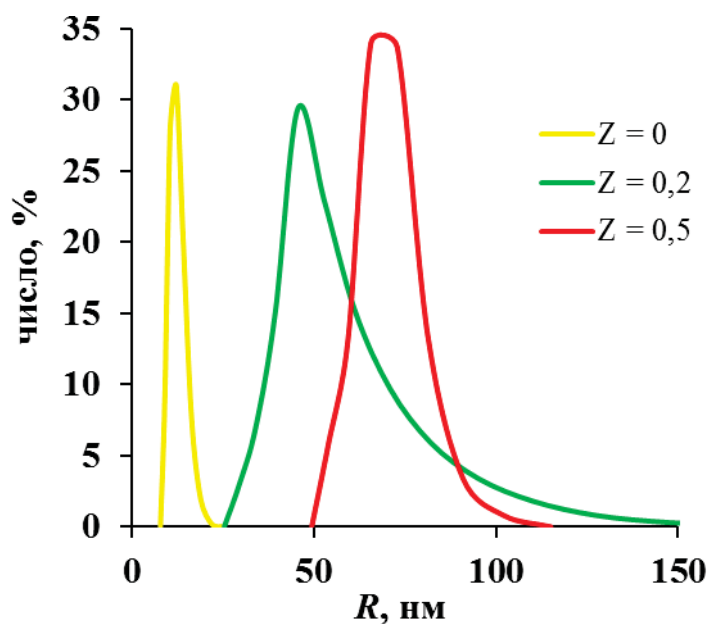


Рисунок 5.26 – Распределение агрегатов комплекса ХТЗ – ДДС по размеру в водно-бутанольных средах ($X_{\text{BuOH-1}} = 5\%$, $c_{\text{NaCl}} = 0,05$ моль/л)

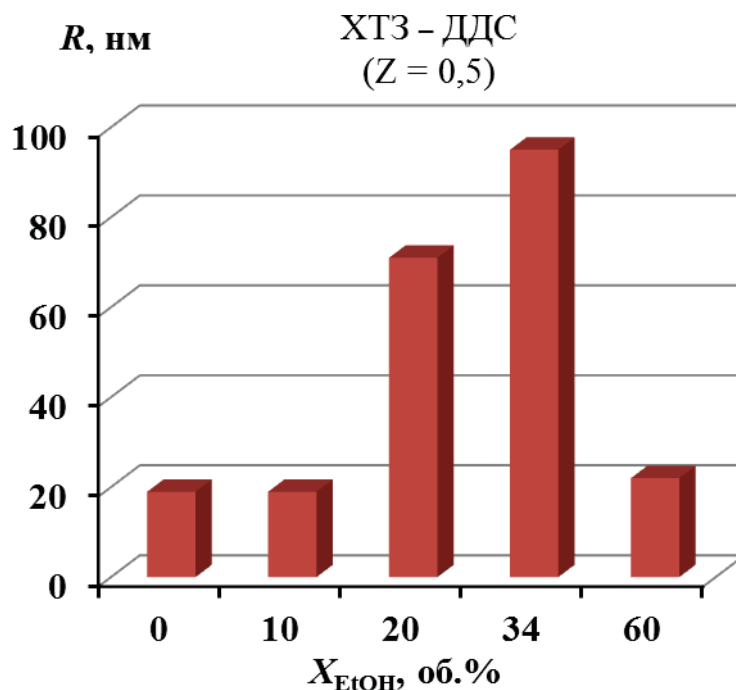


Рисунок 5.27 – Гидродинамические радиусы комплексов ХТЗ – ДДС в водно-этанольных средах ($c_{\text{NaCl}} = 0,05$ моль/л)

Комплексы ПВПБ – ДДС характеризуются большими размерами агрегатов по сравнению с комплексами на основе хитозана, при содержании этанола в растворителе до 30 об. % (рисунок 5.28). Гидродинамический радиус агрегатов лежит в пределах 100-200 нм [312]. Увеличение концентрации этанола в данном интервале также сопровождается ростом размеров агрегатов комплексов ПВПБ – ДДС. Однако для системы с содержанием неводного компонента 34 об. % отмечается резкое снижение гидродинамических радиусов агрегатов до 45 нм. При высоком содержании этанола связывание ДДС и хитозаном, и ПВПБ сильно подавлено и присутствующие в системе агрегаты имеют гидродинамический радиус, практически совпадающий с размером исходных макромолекул.

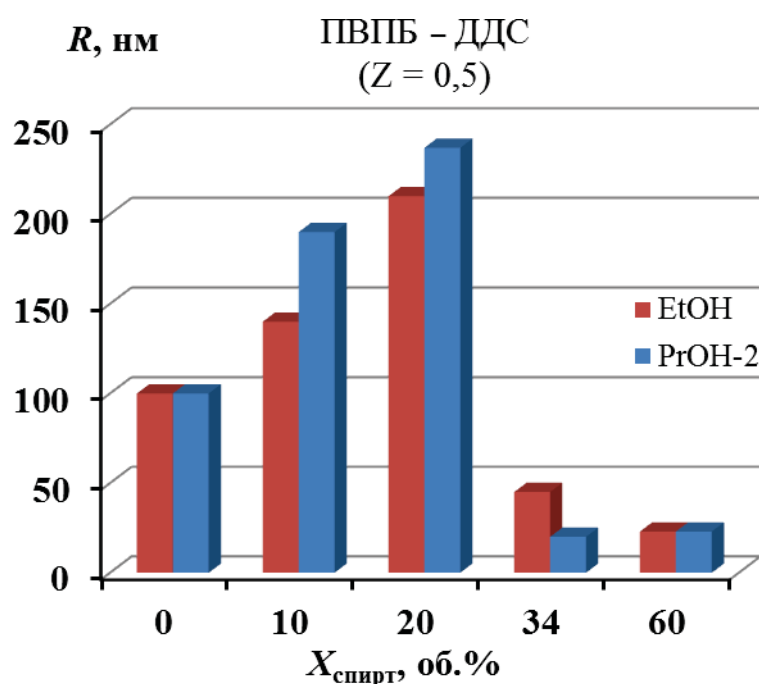


Рисунок 5.28 – Гидродинамические радиусы комплексов ПВПБ – ДДС в водно-спиртовых средах ($c_{\text{NaBr}} = 0,05$ моль/л)

Для обоих полиэлектролитов максимальный размер агрегатов наблюдается для тех же составов водно-этанольного растворителя, для которых выше отмечено самое высокое положение максимума на кривых турбидиметрического титрования.

Природа спирта в смешанном растворителе также оказывает влияние на фазообразование в исследуемых системах. Рисунок 5.28 демонстрирует сравнительный анализ эффективных гидродинамических радиусов агрегатов комплексов ПВПБ – ДДС, образованных в водно-этанольных и водно-пропанольных растворах. При переходе от этанола к пропанолу-2 наблюдается увеличение размеров агрегатов. Однако эффект проявляется только в присутствии 10-20 об. % спирта. При более высоком содержании неводного компонента в системе влияние природы спирта не проявляется.

Молекулярно-массовые характеристики комплексов ПВПБ – ДДС и ХТЗ – ДДС, рассчитанные по данным динамического светорассеяния, приведены в таблицах 5.12 и 5.13. В результате связывания ДДС ПВПБ в воде и в средах с содержанием этанола до 34 об. % формируются высоко агрегированные частицы, которые включают более 100 полиэлектролитных цепей. Ассоциация макромолекул хитозана в присутствии ДДС усиливается и проявляется даже при более высоком содержании неводного компонента в системе по сравнению с комплексами ДДС с ПВПБ. При содержании этанола в растворителе 60 об. % агрегация комплексов практически отсутствует, например, комплекс ПВПБ – ДДС формируется в пределах одной макромолекулы.

Таблица 5.12 – Молекулярно-массовые характеристики комплексов ПВПБ – ДДС и ХТЗ – ДДС (молекулярная масса M и среднее число макромолекул в агрегате N) в водно-этанольных средах при $Z = 0,5$

X, об. % EtOH	ПВПБ – ДДС		ХТЗ – ДДС	
	$M \times 10^{-6}$	N	$M \times 10^{-6}$	N
0	12	112	0,30	5
10	34	308	0,30	5
20	115	1038	15,46	239
34	1,1	10	37,03	573
60	0,1	1	0,46	7

Как видно из таблицы 5.13, в водно-бутанольных системах агрегаты ХТЗ – ДДС также образованы большим числом макромолекул, т.е. комплексы демонстрирует высокую склонность к агрегации.

Таблица 5.13 – Молекулярно-массовые характеристики комплексов ХТЗ – ДДС в водно-бутанольных средах при $Z = 0,2$

Х, об. % BuOH	$M \times 10^{-6}$	N
1	4,20	86
3	90,58	1845
5	94,90	1933

Нерастворимые комплексы хитозан – ДДС были исследованы методом ИК-спектроскопии с целью подтверждения формирования комплексов. На рисунке 5.29а приведен ИК-спектр порошкообразного хитозана. Анализ спектра позволяет выделить следующие полосы поглощения:

Область 3700-2800 см^{-1}

В спектре образца имеется широкая полоса в области 3700 – 3100 см^{-1} с максимумом при 3418 см^{-1} , которая отвечает валентным колебаниям О–Н- и N–Н-связей. Положение и ширина полос указывают на существование межмолекулярных водородных связей с участием данных функциональных групп. Уширенная полоса в области 2930-2860 см^{-1} с максимумом при 2891 см^{-1} соответствует валентным колебаниям С–Н-связей метиленовой группы.

Область 1700-1300 см^{-1}

Полоса 1629 см^{-1} принадлежит деформационным колебаниям NH_2 -группы. Известно [335], что полосы поглощения 1650-1610 и 1550-1485 см^{-1} соответствуют ассиметричным деформационным колебаниям групп $-\text{NH}_3^+$, а полосы в интервале частот 1370-1320 см^{-1} – симметричным деформационным колебаниям группы. Катионная форма исходного образца хитозана, обусловленная присутствием NH_3^+ -групп, подтверждается наличием полос

поглощения 1518 см^{-1} и 1318 см^{-1} . Полоса 1383 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям O–H-связи.

Область $1250\text{--}1000\text{ см}^{-1}$

Для данной области спектра характерна интенсивная полоса, на которой можно выделить три пика с частотами 1250 см^{-1} , 1156 см^{-1} и 1083 см^{-1} , которые принадлежат валентным колебаниям C–O- и C–O–C- и C–N-связей скелета молекулы хитозана [336].

Область $900\text{--}500\text{ см}^{-1}$

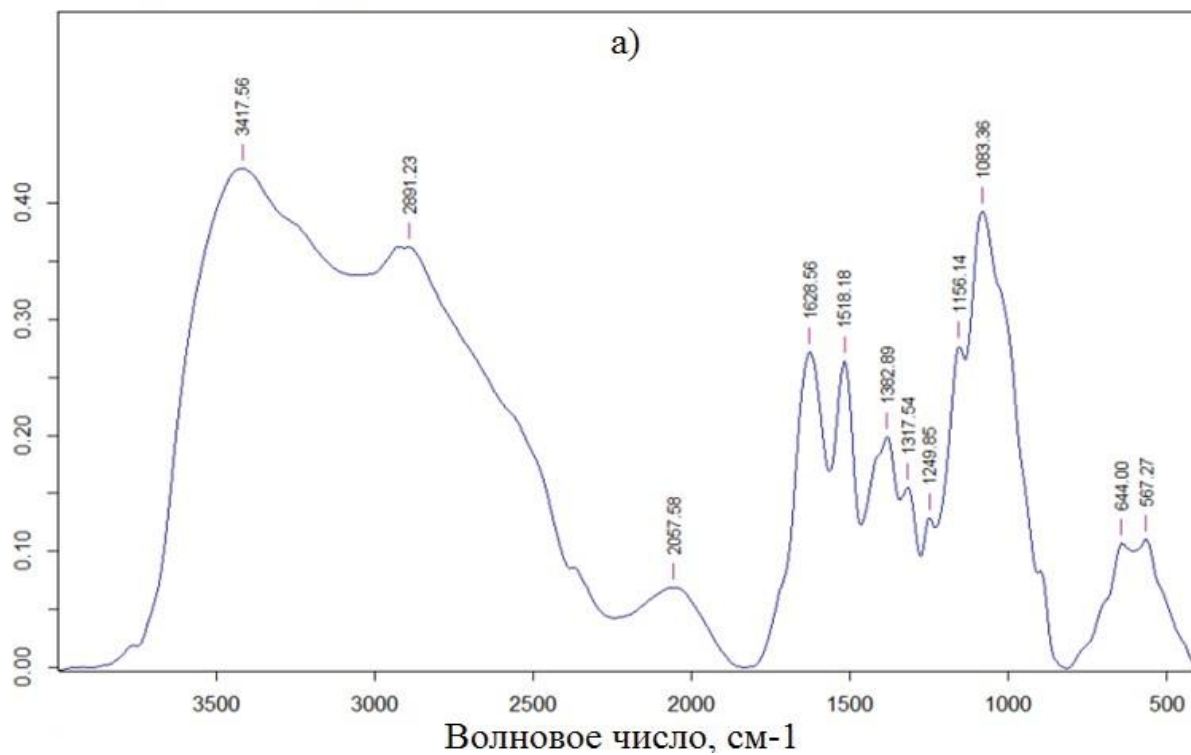
Полосы поглощения в этой области можно отнести к маятниковым колебаниям NH_3^+ -групп.

На рисунке 5.29б представлен спектр комбинационного рассеяния (КР) порошкообразного хитозана. В области валентных колебаний C–H-связей присутствует полоса с максимумом при 2903 см^{-1} . Полоса 1598 см^{-1} относится к деформационным колебаниям N–H-связи в свободной аминогруппе. Деформационные колебания C–H-связей метиленовой группы проявляются в виде полосы 1462 см^{-1} . Полоса 1389 см^{-1} , вероятно, относится к деформационным колебаниям CH_2 -группы или плоским деформационным колебаниям OH-группы. Полосы с частотами 1261 см^{-1} , 1128 см^{-1} и 952 см^{-1} принадлежат к скелетным колебаниям хитозана (C–O-, C–O–C-, C–C-связи). Полосу 894 см^{-1} можно приписать к колебанию 6-членного пиранозного кольца молекулы хитозана.

Сравнение ИК- и КР-спектров исходного порошкообразного хитозана позволяет заключить, что положение полос функциональных групп не выходит за рамки характеристических частот и доказывает присутствие группы NH_3^+ , обеспечивающей катионные свойства хитозана в растворе.

На рисунке 5.30 приведены ИК- и КР-спектры комплекса хитозан – ДДС, выделенного из водного раствора. Сравнительный анализ спектров исходного хитозана и комплекса ХТЗ – ДДС свидетельствует об их значительных отличиях. Наблюдается как изменение интенсивности и смещение полос, так и возникновение новых полос поглощения.

Поглощение, отн. ед.



Интенсивность, отн. ед.

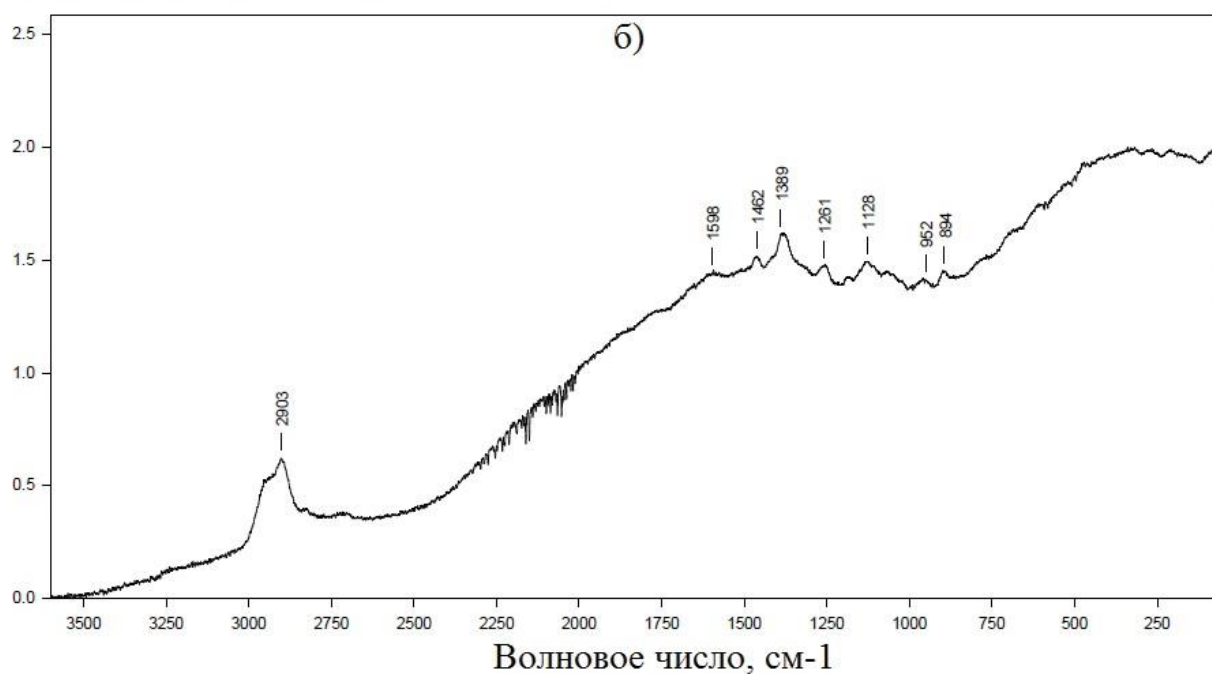
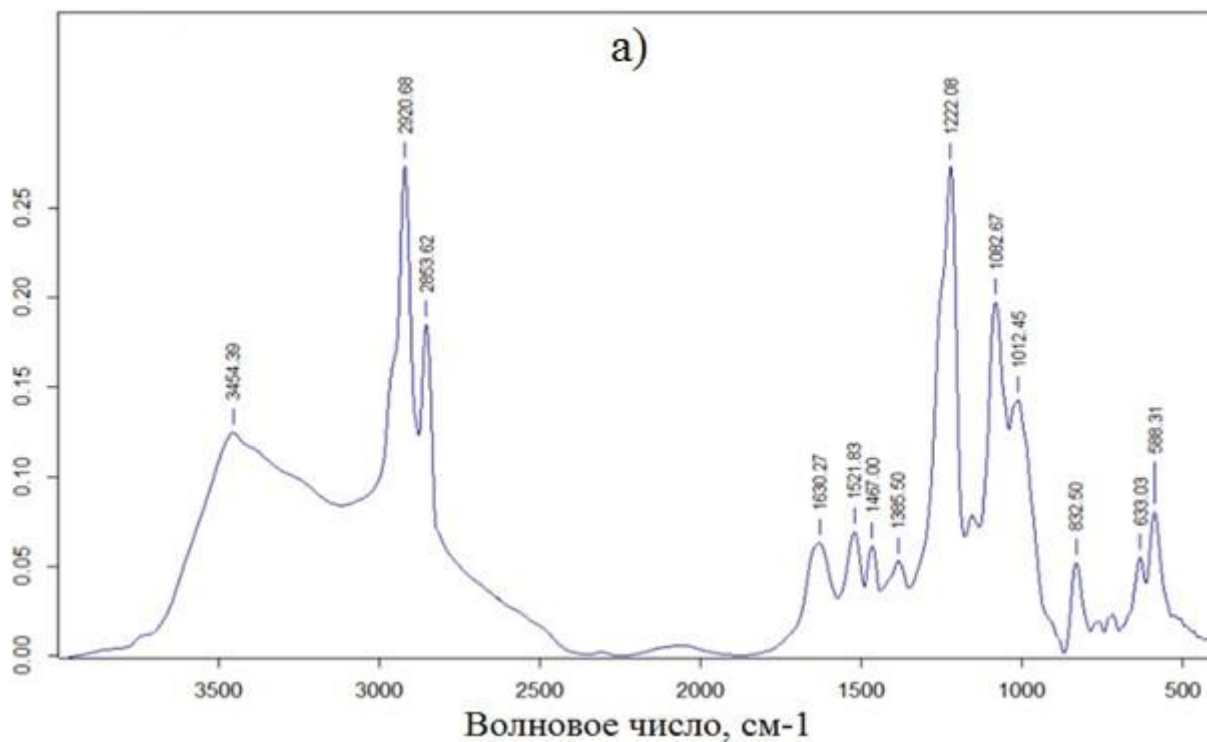


Рисунок 5.29 – ИК- (а) и КР-спектры (б) порошкообразного хитозана

Поглощение, отн. ед.



Интенсивность, отн. ед.

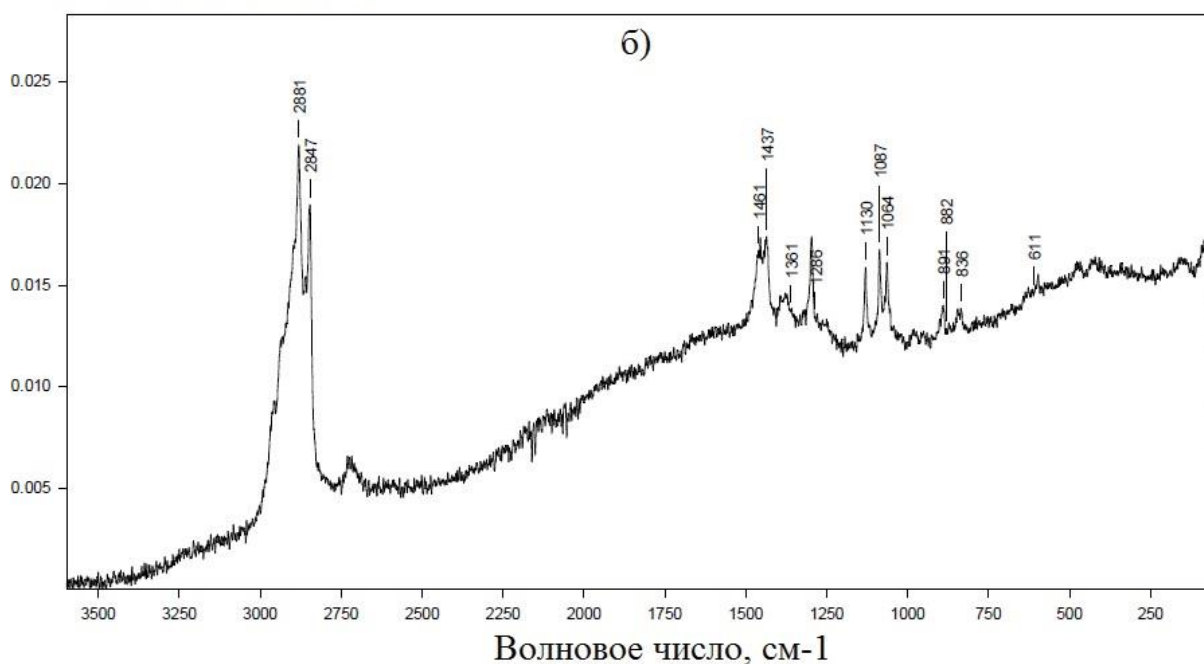


Рисунок 5.30 – ИК-(а) и КР-спектры (б) комплекса ХТЗ – ДДС, выделенного из водного раствора

В ИК-спектре комплекса (рисунок 5.30а) зарегистрированы интенсивные полосы, соответствующие асимметричным (2921 см^{-1}) и симметричным (2854 см^{-1}) валентным колебаниям С–Н-связей метиленовой

группы. Полоса в области 3000-2800 см^{-1} характерна для всех типов алифатических углеводородов, а ее интенсивность определяется количеством CH_2 -групп в молекуле. Увеличение интенсивности данной полосы по сравнению со спектром исходного хитозана свидетельствует о накоплении CH_2 -групп и относится к протяженному алкильному радикалу ДДС ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ -). Новая полоса поглощения при 1467 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям С–Н-связей метиленовых групп. Полоса поглощения 1083 см^{-1} относится, по-видимому, к сульфатной группе додецилсульфата натрия.

В спектре комплекса исчезает полоса 1318 см^{-1} , соответствующая симметричным деформационным колебаниям NH_3^+ -группы. Одновременно происходит небольшое смещение полос, принадлежащих ассиметричным деформационным колебаниям свободных аминогрупп в C_2 положении глюкозаминного звена хитозана до 1630 см^{-1} и 1522 см^{-1} , соответственно. Отмечается также снижение интенсивности этих полос. Согласно литературным данным [337], процессы комплексообразования приводят к смещению деформационных и маятниковых колебаний NH_3^+ -группы в область более высоких частот. Следовательно, изменение в спектре при переходе к комплексу свидетельствует об участии групп NH_3^+ в электростатическом взаимодействии с сульфатными группами ДДС.

Наиболее чувствительными к эффектам комплексообразования являются маятниковые колебания NH_3^+ -группы [335]. Действительно, в спектре комплекса хитозан – ДДС отмечается увеличение интенсивности полосы 833 см^{-1} , отвечающей за маятниковые колебания протонированной аминогруппы. По-видимому, увеличение интенсивности данной полосы также свидетельствует об образовании ионных пар в процессе комплексообразования поликатиона хитозана с додецилсульфат-ионами.

В КР-спектре комплекса (рисунок 5.30б) наблюдаются схожие изменения по сравнению со спектром хитозана. Отмечается увеличение интенсивности полос, принадлежащих ассиметричным (2881 см^{-1}) и симметричным (2847 см^{-1}) валентным колебаниям С–Н-связей в CH_2 -

группах. Полоса 1598 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям свободных аминогрупп, исчезает, но появляется полоса 836 см^{-1} (маятниковые колебания NH_3^+ -группы). Исчезновение полосы 1598 см^{-1} и возникновение полосы 836 см^{-1} в КР-спектре, как и в случае ИК-спектров, указывает на существование ионных связей между протонированными аминогруппами хитозана и отрицательно заряженными ДДС-ионами и подтверждает факт комплексообразования.

На рисунке 5.31 представлен ИК-спектр комплекса хитозан – ДДС, выделенного из водно-этанольного раствора с содержанием спирта 20 об. %. Изменение частот характеристических полос в спектре комплекса при переходе от водного к водно-спиртовому раствору очень малы. Это согласуется с литературными сведениями [337] и указывают на то, что природа межмолекулярных взаимодействий ПЭ и ПАВ в водно-этанольных средах не изменяется.

Поглощение, отн. ед.

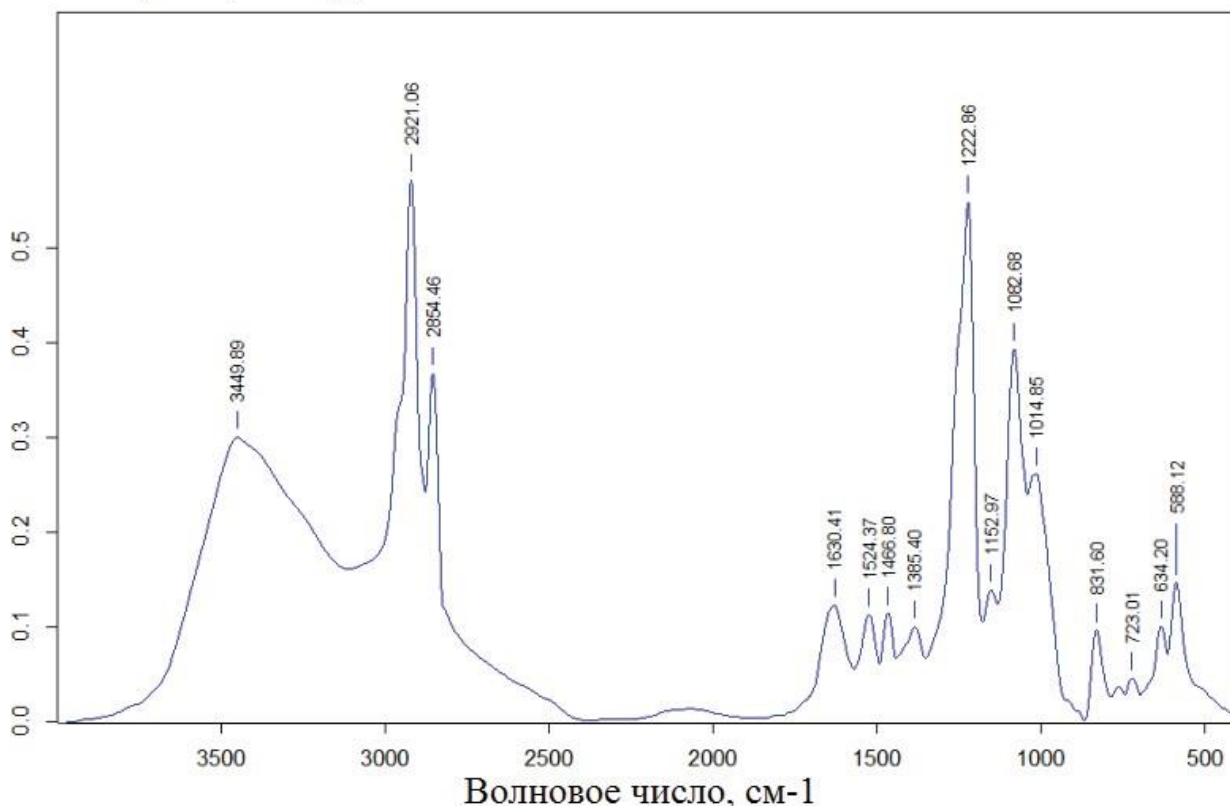


Рисунок 5.31 – ИК-спектр комплекса ХТЗ – ДДС, выделенного из водно-этанольного раствора с содержанием спирта 20 об. %

В ходе работы проведено квантово-химическое моделирование равновесной геометрии, энергетических характеристик комплексообразования и гидратации, а также колебательного спектра комплекса хитозана с додецилсульфат-ионом. Расчеты проводились методом теории функционала плотности B3LYP с набором базисных функций 6-31G(d,p) для мономерного звена протонированного хитозана (ХТЗ⁺). Для нейтрализации заряда хитозана в ходе расчета к протонированной группе NH₃⁺ был присоединен хлорид-ион.

Термодинамические характеристики комплексообразования между протонированным мономерным звеном ХТЗ и ДДС-ионом определяли как разность между суммой энтальпии и энергии Гиббса комплекса [ХТЗ⁺·C₁₂H₂₅OSO₃⁻], NaCl и суммой энергетических характеристик изолированных [ХТЗ⁺Cl⁻], C₁₂H₂₅OSO₃⁻. Рассчитанные значения энтальпии и энергии Гиббса комплексообразования являются отрицательными величинами ($OH_{298}^0 = -140,8$ кДж/моль, $OG_{298}^0 = -153,3$ кДж/моль), что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса. Энергия образования $OE_{комп}^0$ комплекса [ХТЗ⁺·C₁₂H₂₅OSO₃⁻] составляет -140,7 кДж/моль. Термодинамические параметры комплексообразования, полученные по расчету без учета влияния гидратации, оказались завышенными: $OH_{298}^0 = -705,3$ кДж/моль, $OG_{298}^0 = -705,5$ кДж/моль, $OE_{комп}^0 = -715,3$ кДж/моль. Данный результат свидетельствует о необходимости учета влияния растворителя на процесс комплексообразования ХТЗ и ПАВ.

Структура модельного комплекса протонированного мономера ХТЗ с ДДС-ионом представлена на рисунке 5.32. Критерием образования водородной связи являются определенные геометрические параметры: расстояние между атомами O...N не более 2.5 Å и угол (O-H...O) более 140°. Поиск оптимальной равновесной геометрии комплекса [ХТЗ⁺·C₁₂H₂₅OSO₃⁻] показал образование водородных связей между атомом кислорода ДДС-иона

О9 и атомом водорода Н13 протонированной молекулы ХТЗ⁺, атомами О6 и Н8.

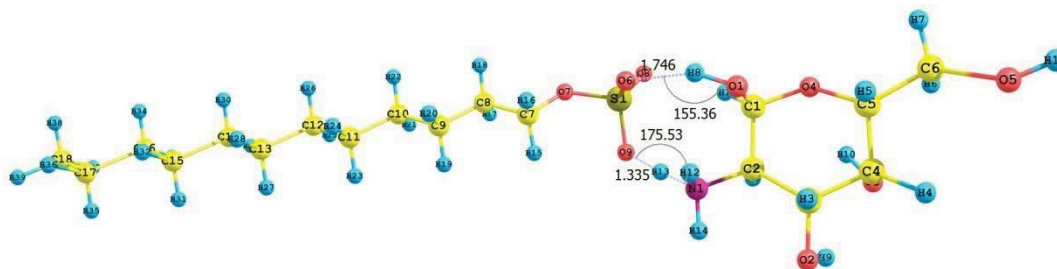


Рисунок 5.32 – Оптимизированная геометрия комплекса [ХТЗ⁺·С₁₂Н₂₅ОSО₃⁻] (длины связей в Å, углы в градусах)

При расчете свободной энергии гидратации комплекса (E_c) учитывали вклад различных типов взаимодействий:

$$E_c = E_{эл} + E_{неэл} = E_{эл} + E_{кав} + E_{дисп} + E_{отт}, \quad (5.7)$$

где $E_{эл}$ и $E_{неэл}$ – энергия электростатического и неэлектростатического взаимодействия между зарядами комплекса и молекулами растворителя; $E_{кав}$ – энергия кавитации, необходимая для образования полости в растворителе; $E_{дисп}$ – дисперсионная составляющая энергии взаимодействия; $E_{отт}$ – энергия отталкивания.

Энергетические характеристики гидратации комплекса [ХТЗ⁺·С₁₂Н₂₅ОSО₃⁻] составили:

$$\begin{aligned} -E_c &= 132,8 \text{ кДж/моль} & -E_{эл} &= 134,8 \text{ кДж/моль} \\ E_{неэл} &= 2,0 \text{ кДж/моль} & E_{кав} &= 20,9 \text{ кДж/моль} \\ -E_{дисп} &= 21,9 \text{ кДж/моль} & E_{отт} &= 3,0 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Согласно расчетам наибольший вклад в свободную энергию гидратации вносит энергия электростатического взаимодействия между ионогенными функциональными группами компонентов комплекса и молекулами воды.

Расчет колебательного спектра комплекса [ХТЗ⁺·С₁₂Н₂₅ОSО₃⁻] показал, что полоса 838 см⁻¹ обусловлена колебаниями группы Н-Н и свидетельствует о комплексообразовании хитозана с ДДС. Расчетный спектр совпадает с экспериментальным ИК-спектром комплекса (рисунок 5.33).

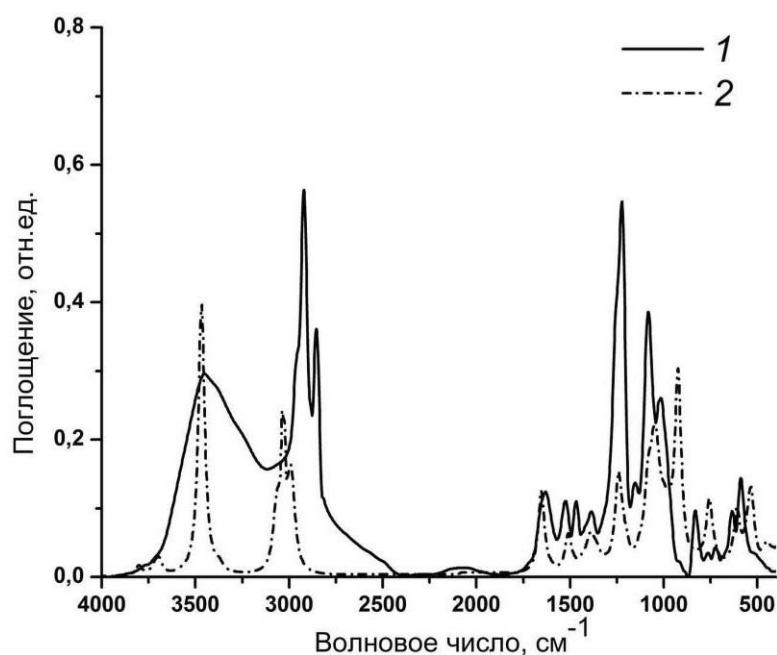


Рисунок 5.33 – Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) ИК-спектры комплекса $[\text{XT3}^+ \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-]$

Результаты квантово-химических расчетов показали, что помимо электростатического взаимодействия между определенными атомами ХТЗ и ДДС возникают сильные водородные связи и продемонстрировали необходимость учета влияния растворителя на комплексообразование в исследуемой системе.

Таким образом, состав и природа среды являются эффективным средством регулирования процесса формирования комплексов синтетических и природных катионных полиэлектролитов с мицеллообразующим противоположно заряженным ПАВ. Характер влияния на параметры связывания ДДС, устойчивость, конформационное состояние комплексов и фазовое разделение в системе зависит от состава смесей вода–спирт. Малые добавки этанола, пропанола (10-20 об. %) и бутанола (1-5 об. %) приводят к интенсификации взаимодействия катионных полиэлектролитов с ДДС: снижению критической концентрации ассоциации, росту степени связывания и устойчивости комплексов по сравнению с водными растворами. Обнаруженные эффекты обусловлены усилением склонности анионного ПАВ к мицеллообразованию как в отсутствие, так и присутствии

полиэлектролитов при введении в состав растворителя малых добавок этих спиртов. Добавление в растворитель метанола до 30 об. % не приводит к заметному изменению характера связывания ДДС полиэлектролитами по сравнению с водным раствором. В средах с содержанием спиртов более 30 об. % наблюдается иной эффект. Отмечается снижение интенсивности взаимодействия ПЭ – ДДС и устойчивости комплексов. Концентрационные пределы, соответствующие началу ассоциации и связанными с ней конформационными и фазовыми изменениями, смещаются в область более высоких концентраций ПАВ. При концентрациях спирта выше 60 об. % взаимодействие катионных полиэлектролитов с ДДС сильно ослаблено вследствие снижения диэлектрической проницаемости среды и увеличения сродства водно-спиртовых растворителей к неполярным фрагментам полимерной цепи и ПАВ.

Выявленный характер влияния состава и природы спиртов на связывание ДДС полиэлектролитами является отражением структурных перестроек смешанного растворителя. Межчастичные взаимодействия в системе полиэлектролит – ДДС усиливаются в области сохранения структуры воды (до 30 об. % метанола, 20 об. % этанола и 10 об. % пропанола). В области средних и высоких концентраций спиртов преобладающим становится дестабилизирующее влияние спирта на комплексообразование в системе полиэлектролит – ДДС.

ГЛАВА 6. Влияние природы полиэлектролитов и ПАВ на формирование комплексов в водно-спиртовых средах

§ 6.1 Влияние плотности ионогенных групп катионных полиэлектролитов

Выше было показано, что определяющее влияние на конформационное и ионизационное состояние катионных ПЭ в водно-спиртовых растворах оказывает плотность ионогенных групп на полимерной цепи. Безусловно, влияние данного фактора будет проявляться и при формировании комплексов ПЭ – ПАВ. Влияние плотности заряда вдоль макромолекулярной цепи катионных полиэлектролитов на связывание алкилсульфатов изучено на примере образцов ПВПБ, имеющих различную степень кватернизации β . На рисунке 6.1 приведены изотермы связывания ДДС ПВПБ в водно-этанольном растворителе с содержанием спирта 10 об. %.

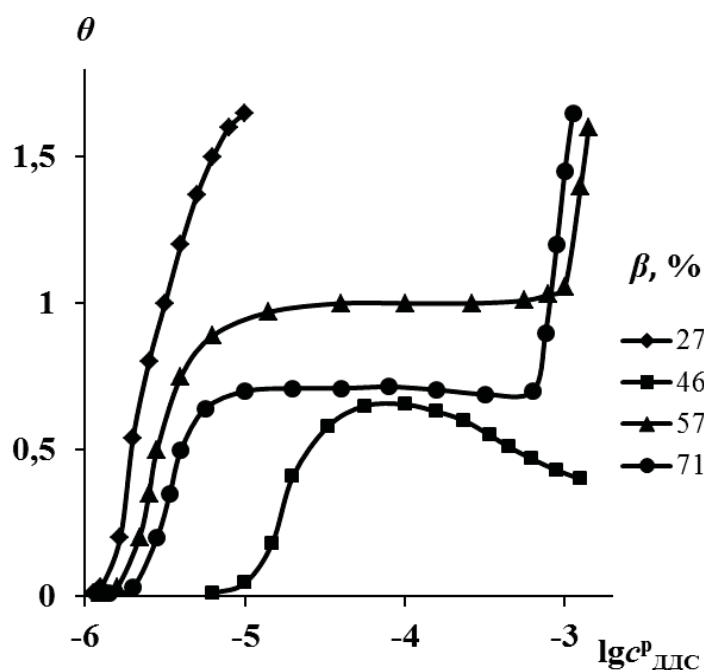


Рисунок 6.1 – Изотермы связывания ДДС образцами ПВПБ с различной степенью кватернизации β в водно-этанольном растворителе ($X_{\text{EtOH}}=10$ об. %)

Из сравнительного анализа кривых видно, что все изотермы имеют вид, характерный для кооперативного связывания, но отмечается изменение в

расположении и форме кривых. Для ПВПБ с примерно одинаковым количеством ионогенных и неионогенных звеньев в полимерной цепи (степень кватернизации $\beta=46\%$) наблюдается выраженный сдвиг начала интенсивного связывания ДДС в сторону больших равновесных концентраций ПАВ по сравнению с остальными образцами.

Особенно ярко влияние плотности ионогенных групп ПВПБ проявляется в области насыщения макромолекулярных клубков ДДС-ионами. На рисунке 6.2 показано изменение степени связывания ДДС при достижении постоянства равновесной концентрации ПАВ в зависимости от степени кватернизации.

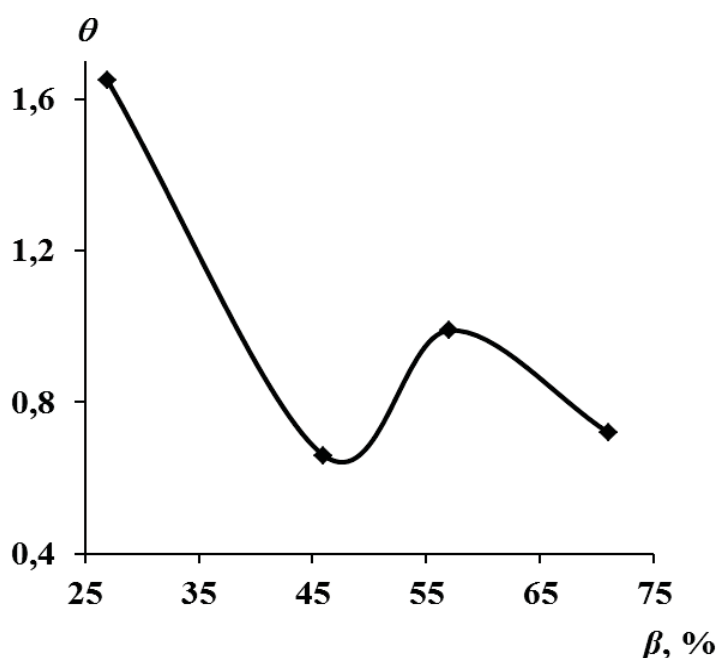


Рисунок 6.2 – Зависимость степени связывания θ ДДС от степени кватернизации β ПВПБ при $Z = 0,5$ и содержании этанола 10 об. %

Как следует из рисунка, насыщение макромолекулярных клубков образцов, отличающихся плотностью ионогенных групп, достигается при разных степенях заполнения полимерной цепи. Наибольшую степень связывания ДДС в области насыщения демонстрируют комплексы, образованные ПВПБ с самым низким содержанием ионогенных групп ($\beta=27\%$). Так как связывание ионов ДДС полиэлектролитами может

осуществляться как за счет электростатического взаимодействия заряженных частиц, так и гидрофобного взаимодействия с неполярными фрагментами полимерной цепи, обнаруженное увеличение степени связывания для полиэлектролита с протяженными неионогенными участками, по-видимому, объясняется ростом ионов ДДС, связанных с полимером по гидрофобному механизму. Сверхэквивалентное связывание ДДС ($\theta > 1$), которое не выявлено для остальных образцов, подтверждает выдвинутое предположение. Из образцов с высокой плотностью ионогенных групп наибольшую степень связывания ДДС проявляет полиэлектролит с $\beta = 57\%$, что может быть обусловлено высокой интенсивностью электростатического связывания, инициирующего комплексобразование ДДС с ПВПБ.

Отмеченные изменения в характере связывания ДДС коррелируют с результатами исследований физико-химического состояния ПВПБ в водно-этанольных средах. Для образцов с плотностью ионогенных групп $\beta = 27\%$ и 46% в средах с содержанием 5-10 об. % этанола отмечается некоторое увеличение приведенной вязкости по сравнению с водным раствором. В этом же интервале составов смешанного растворителя вода–этанол на зависимостях приведенной вязкости от плотности ионогенных групп обнаруживается максимум при $\beta = 57\%$. Одновременно установлено, что образец с $\beta = 27\%$ в отсутствие ДДС находится в наиболее диссоциированном состоянии, тогда как ПВПБ с самой высокой плотностью заряда ($\beta = 71\%$) является самым высокоассоциированным в водно-этанольных растворах.

Следовательно, для ПВПБ с $\beta = 27\%$ складываются наиболее оптимальные условия для взаимодействия с ДДС-ионами. Увеличение размеров макромолекулярных клубков за счет достаточно полной диссоциации ионогенных групп делает центры связывания на полиионе наиболее доступными для ДДС. Протяженные неионогенные фрагменты цепи создают возможность для гидрофобного взаимодействия с алкильными радикалами ДДС-ионов. В целом, это приводит к повышению эффективности электростатического взаимодействия и последующего кооперативного связывания ПАВ.

Для ПВПБ с $\beta > 46\%$ связывание ДДС в большей степени зависит от изменения диэлектрической проницаемости среды при увеличении содержания неводного компонента в растворителе, так как это приводит к закономерному подавлению диссоциации ионогенных групп полиэлектролита и уменьшению размеров макромолекулярных клубков. Компактизация может приводить к изоляции части ионогенных групп внутри гидрофобных областей макроклубков, что будет сопровождаться снижением степени связывания ДДС в ходе образования комплексов. Влияние плотности ионогенных групп на связывание ДДС при высоком содержании спирта в смешанном растворителе (40 об. %) демонстрирует рисунок 6.3.

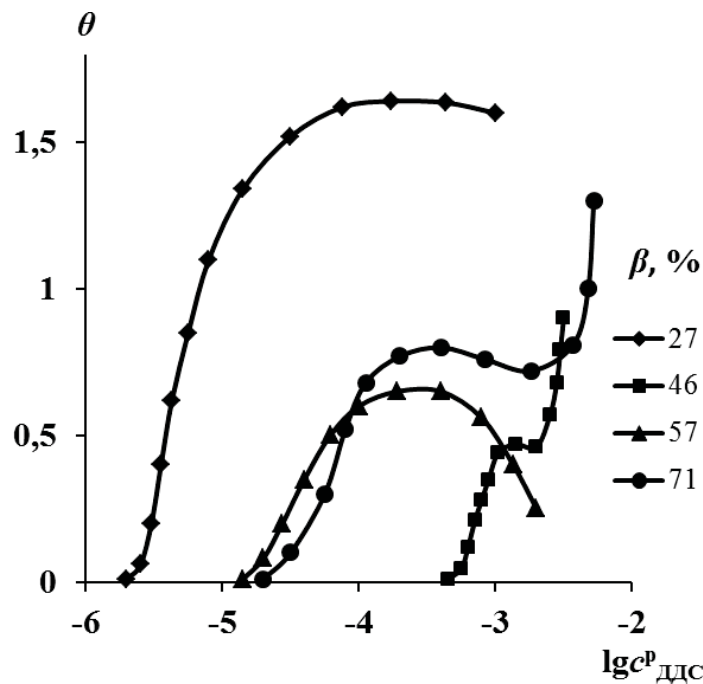


Рисунок 6.3 – Изотермы связывания ДДС ПВПБ в водно-этанольном растворителе ($X_{\text{EtOH}}=30$ об. %)

Изотермы связывания ДДС ПВПБ с высокой плотностью ионогенных групп резко смещаются в сторону больших равновесных концентраций алкилсульфата. Особенно ярко эффект проявляется для ПВПБ с $\beta=46\%$. Поскольку для образцов с высокой протяженностью ионогенных фрагментов в полимерной цепи определяющий вклад в комплексообразование вносят электростатические взаимодействия с противоположно заряженными ДДС-

ионами, обнаруженная закономерность свидетельствует, в первую очередь, о снижении эффективности электростатического связывания. Взаимодействие ДДС – ПВПБ с $\beta=27\%$ начинается, как и при содержании этанола 10 об. %, при более низких концентрациях ПАВ по сравнению с другими образцами. Связывание носит выраженный кооперативный характер и в меньшей степени реагирует на снижение диэлектрической проницаемости смешанного растворителя.

Изменение относительного вклада электростатических и гидрофобных взаимодействий в связывании ДДС частично кватернизованными производными поли-4-винилпиридина находит свое отражение в устойчивости образующихся комплексов (таблица 6.1) [302]. Как отмечалось выше, состав смешанного растворителя оказывает сложное влияние на устойчивость комплексов ПЭ – ДДС. Наибольшая устойчивость комплексов ДДС с ПВПБ, имеющим степень кватернизации $\beta \geq 46\%$ проявляется в средах с содержанием этанола 10-20 об. %. Комплексы ДДС – ПВПБ ($\beta=27\%$), для которых выше отмечался высокий вклад гидрофобных взаимодействий в связывание ПАВ, в меньшей степени подвержены потере устойчивости под действием добавок этанола. Минимум K_d (максимум устойчивости) для этих комплексов смещен в сторону больших концентраций спирта ($X=28$ об. %).

Анализ данных таблицы позволяет заключить, что зависимость устойчивости комплексов ДДС – ПВПБ от плотности ионогенных групп полиэлектролита в смешанных средах носит экстремальный характер. В исследованном интервале составов смесей «вода–спирт» самой высокой устойчивостью обладают комплексы, образованные ПВПБ с минимальной плотностью заряда $\beta=27\%$, самой низкой – с $\beta=46\%$. При переходе к образцам с $\beta > 46\%$ влияние плотности заряда нивелируется – значения констант диссоциации комплексов ДДС с полиэлектролитами, несущими более высокий заряд на полимерной цепи ($\beta=57\%$ и 71%), примерно одинаковы.

Таблица 6.1 – Константы диссоциации pK_d и параметры кооперативности U комплексов ДДС – ПВПБ с различной степенью кватернизации β в водно-этанольных средах

X, об. % EtOH	$\beta = 27\%$		$\beta = 46\%$		$\beta = 57\%$		$\beta = 71\%$	
	pK_d	U	pK_d	U	pK_d	U	pK_d	U
0	4,62	970	3,35	480	3,45	106	4,00	690
10	4,83	1370	3,80	760	4,33	388	4,15	1570
20	5,12	230	3,95	214	4,73	186	4,61	130
28	5,94	160	3,34	101	4,40	73	4,30	80
34	4,43	40	2,93	10,2	3,09	5,4	3,36	4,2
60	3,58	1	2,16	0,7	2,53	0,5	2,84	1

Кооперативное связывание предусматривает взаимную зависимость центров связывания на полимерной цепи. Ожидалось, что кооперативный характер связывания ДДС в большей степени должен проявляться для ПВПБ с протяженными неионогенными фрагментами. Действительно, данные таблицы 6.1 указывают на высокую кооперативность связывания ДДС образцом с $\beta=27\%$. Однако снижения значений параметра кооперативности U при переходе к полиэлектролитам с высокой плотностью ионогенных групп не отмечается. По-видимому, параметр кооперативности U нельзя рассматривать как исчерпывающий критерий гидрофобного взаимодействия в исследуемой системе, но можно использовать для оценки изменения сродства центров связывания на макроионе к ионам ПАВ без уточнения причин.

Состав среды оказывает схожее влияние на кооперативность связывания ДДС различными кватернизованными производными П4ВП. Наиболее выраженный кооперативный характер связывания проявляется в смешанном растворителе с содержанием этанола 10 об. %. В средах с подавляющим содержанием неводного компонента для всех комплексов ДДС – ПВПБ $U \leq 1$, связывание носит антикооперативный характер.

Выше отмечалось, что электростатическое связывание ДДС катионными полиэлектролитами сопровождается компактизацией макромолекулярного клубка. На рисунке 6.4 показано влияние плотности ионогенных групп полиэлектролитов на вязкостные свойства комплексов ДДС – ПВПБ в водно-этанольном растворителе. В отсутствие ПАВ (точки на оси ординат) самую развернутую конформацию имеет полиэлектролит с $\beta=57\%$, тогда как образец с $\beta=27\%$ – наименее развернутую (конформационное состояние ПВПБ с различной степенью кватернизации в водно-спиртовых средах подробно обсуждалось в главе 3).

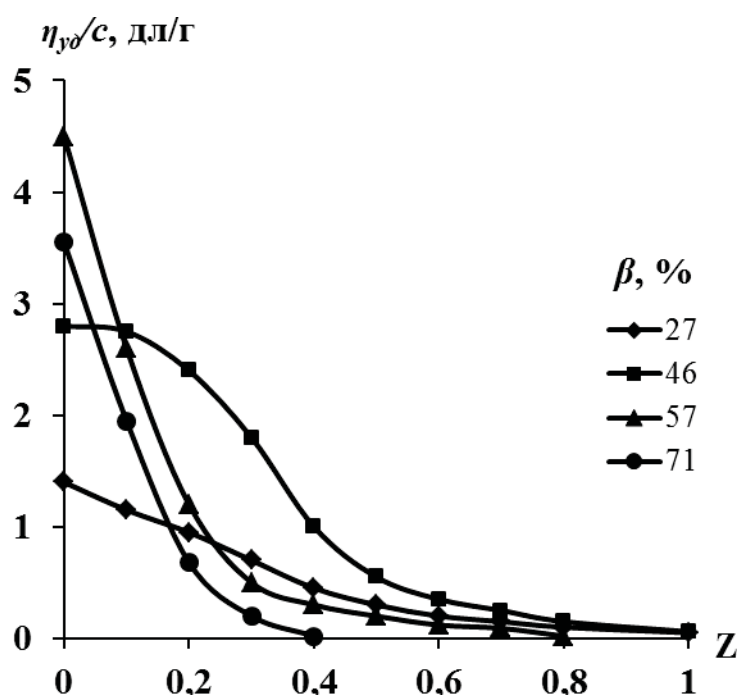


Рисунок 6.4 – Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/с$ растворов ДДС – ПВПБ от Z ($X_{EtOH}=10\%$)

В процессе связывания ДДС наблюдается конформационная «инверсия»: макроионы с высокой плотностью заряда ($\beta=57\%$ и 71%) компактизируются более эффективно, чем полиэлектролиты с менее протяженными ионогенными фрагментами ($\beta=27\%$ и 46%). Конформационные изменения находятся в согласии с концепцией «инициирующей» роли электростатических взаимодействий в образовании комплексов ПЭ – ПАВ и подтверждают большой вклад гидрофобных

взаимодействий в связывание ДДС полиэлектролитами с низкой плотностью ионогенных групп. Характер влияния плотности заряда сохраняется в интервале составов смешанного растворителя 0-40 об. % этанола, при дальнейшем увеличении содержания спирта – не проявляется.

Таким образом, варьирование плотности заряда вдоль полимерной цепи приводит к изменению конкурентоспособности полярных и неполярных участков макромолекул к связыванию дифильных ионов ДДС, что сопровождается изменением относительного вклада электростатических и гидрофобных взаимодействий в образование устойчивых полимер-коллоидных комплексов.

§ 6.2 Влияние молекулярной массы катионных полиэлектролитов

Влияние молекулярной массы катионных полиэлектролитов на связывание анионных ПАВ в водных растворах изучено на примере системы поли-N,N-диметил,N-бензиламмонийэтилметакрилат (ПДМБАЭМХ) – ДДС, в водно-спиртовых средах – на примере системы хитозан – ДДС.

На рисунке 6.5 представлены изотермы связывания ДДС образцами ПДМБАЭМХ, различающимися по молекулярной массе, в водных растворах [338]. Все кривые имеют S-образную форму, характерную для кооперативного связывания.

Молекулярная масса полимера не оказывает существенного влияния на расположение изотерм. Критическая концентрация ассоциации ДДС со всеми образцами ПДМБАЭМХ находится вблизи значений $c_{\text{ДДС}} = 5,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Однако в области выхода изотерм связывания ДДС на плато для образцов разной молекулярной массы отмечаются различия. С ростом молекулярной массы полиэлектролита насыщение микрообъема макромолекулярного клубка (θ_{max}) достигается при меньших значениях степени связывания (таблица 6.2). Наблюдаемый эффект может быть обусловлен частичным экранированием центров связывания на полиионе с большей молекулярной массой.

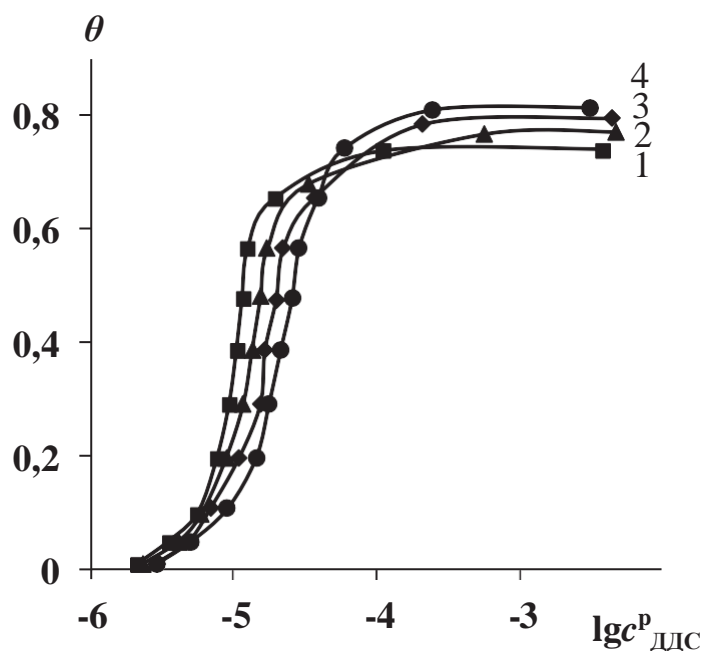


Рисунок 6.5 – Изотермы связывания θ ДДС образцами ПДМБАЭМХ ($c_{\text{ПЭ}}=1 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л). Здесь и на рисунках 6.6, 6.7 молекулярная масса $M \cdot 10^{-6}$: 1 – 2,41; 2 – 1,60; 3 – 0,91; 4 – 0,13

Основные количественные характеристики связывания ДДС ПДМБАЭМХ приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Основные характеристики комплексов ПДМБАЭМХ – ДДС в водных растворах ($c_{\text{ПЭ}}=1 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л)

Образец ПЭ	$M \cdot 10^{-6}$	θ_{max}	$-\lg K_{\text{д}} (\theta=0,03)$	U
1	2,41	0,74	6,06	140
2	1,60	0,77	5,98	142
3	0,91	0,79	5,86	131
4	0,13	0,81	5,80	130

Увеличение молекулярной массы полимера способствует росту устойчивости комплексов. Наибольшая устойчивость характерна для комплексов, образованных ПДМБАЭМХ с максимальной величиной

молекулярной массы $M=2,41 \cdot 10^6$. На параметр кооперативности U молекулярная масса полиэлектролита не оказывает существенного влияния.

Для исследования влияния молекулярной массы полиэлектролита на фазовое состояние комплексов ПЭ – ПАВ получены зависимости оптической плотности растворов ПДМБАЭМХ – ДДС от соотношения концентраций ПАВ и ПЭ в водном растворе Z (рисунок 6.6). При $Z_{\text{пред}}=0,7$ достигается максимум оптической плотности. Положение максимума на кривых турбидиметрического титрования не зависит от молекулярной массы ПДМБАЭМХ. По мере дальнейшего увеличения содержания ДДС наблюдается значительный спад оптической плотности, связанный с выделением стехиометрического комплекса в осадок. Высота максимума на зависимостях A с увеличением молекулярной массы уменьшается. Это указывает на снижение интенсивности взаимодействия ДДС с ПДМБАЭМХ и согласуется с изменением максимальной степени связывания ПАВ в области насыщения макромолекулярных клубков.

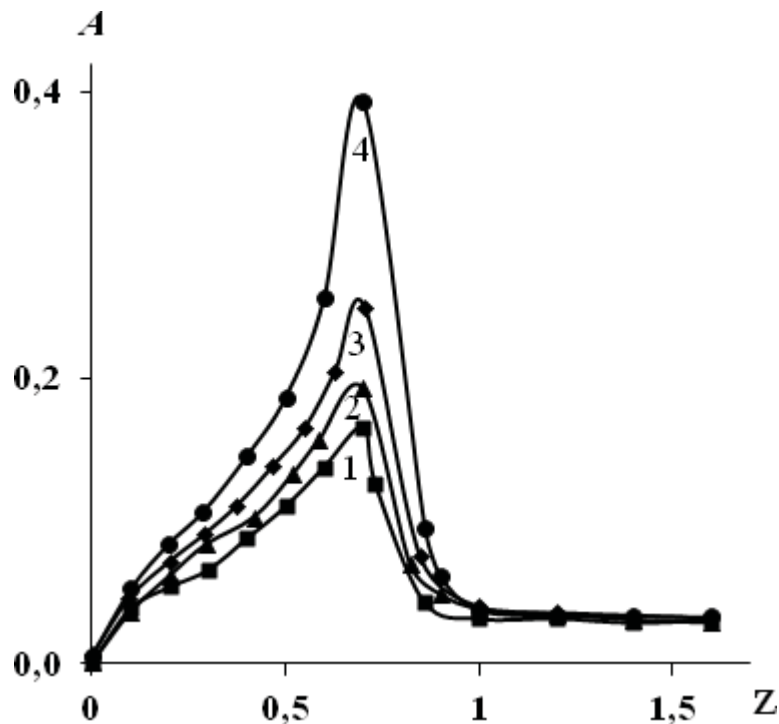


Рисунок 6.6 – Зависимость оптической плотности A водных растворов ПДМБАЭМХ – ДДС от Z

Молекулярная масса полиэлектролита оказывает влияние на гидродинамические свойства комплексов ПДМБАЭМХ – ДДС (рисунок 6.7). Точки на оси ординат характеризуют конформационное состояние образцов ПДМБАЭМХ без добавок ДДС. В главе 3 было показано, что наибольшие гидродинамические размеры макромолекулярных клубков характерны для высокомолекулярных образцов 1 и 2. Добавки ДДС к растворам всех образцов ПДМБАЭМХ приводят к уменьшению приведенной вязкости.

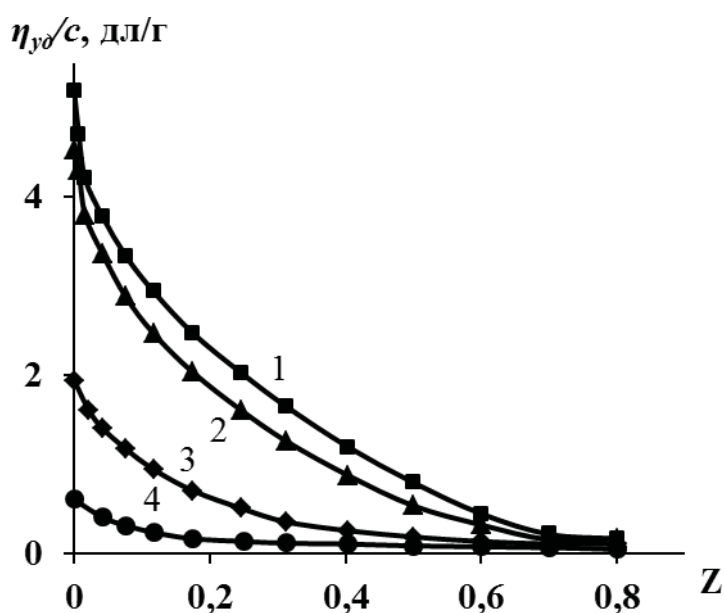


Рисунок 6.7 – Зависимости чисел вязкости η_{sp}/c водных растворов ПДМБАЭМХ – ДДС от Z

Однако, молекулярная масса полиэлектролита вносит различия в зависимости приведенной вязкости от содержания ДДС. Во-первых, угол наклона изотерм вязкости, который характеризует степень сжатия макромолекулярного клубка, с увеличением молекулярной массы возрастает. Во-вторых, чем больше молекулярная масса полиэлектролита (соответственно больше первоначальные размеры макромолекулярного клубка), тем большее количество ДДС необходимо для конформационного перехода клубок-глобула. Для высокомолекулярных образцов ПДМБАЭМХ 1 и 2 достижение глобулярной конформации макромолекулярных клубков наблюдается в

области фазового разделения (при $Z=0,7$), для образца 3 с $M=0,91 \cdot 10^6$ – при $Z=0,5$ и для самого низкомолекулярного образца 4 – уже при $Z=0,2$.

Исследование влияния молекулярной массы катионного полиэлектролита на связывание противоположно заряженных ионов ПАВ, проведенное на примере образования комплексов хитозан – ДДС, выявило иные закономерности [339]. Рисунок 6.8 демонстрирует изотермы связывания ДДС-ионов хитозаном с различной молекулярной массой.

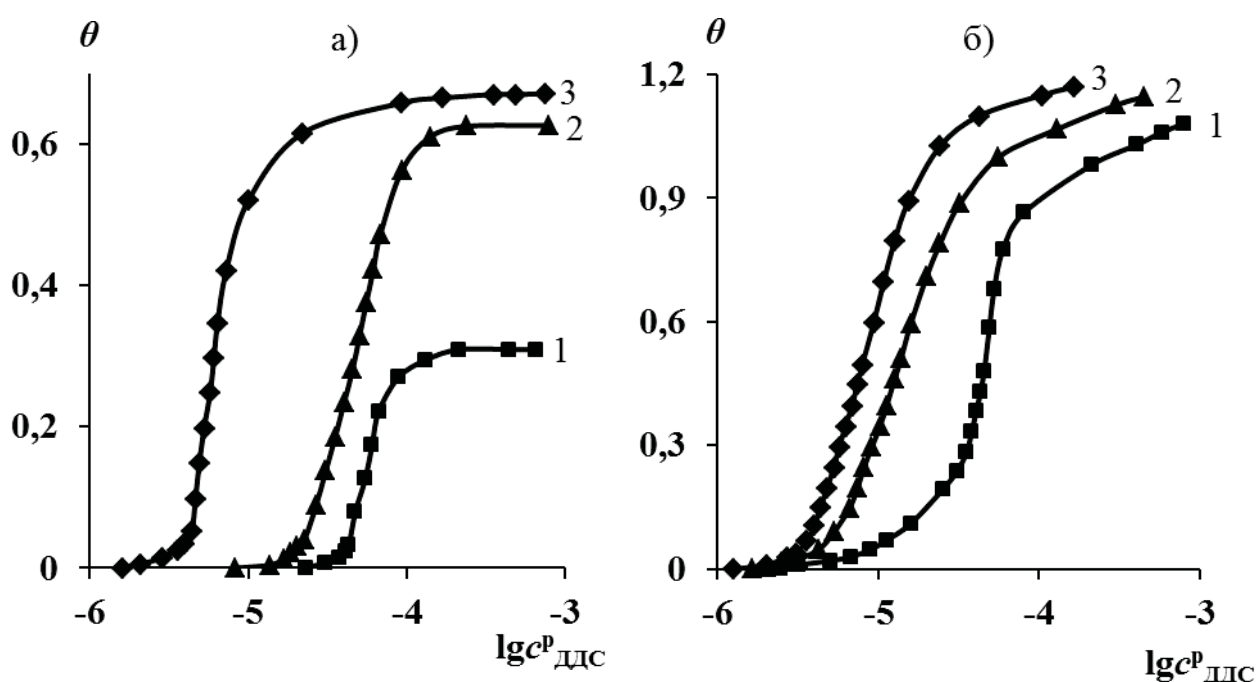


Рисунок 6.8 – Зависимость степени связывания ДДС хитозаном θ от равновесной концентрации ПАВ в водном растворе (а) и в водно-этанольном растворе с содержанием спирта 10 об. % (б). Молекулярная масса $M \cdot 10^{-3}$: 1 – 9,7; 2 – 15,0; 3 – 20,0

В водном растворе (рисунок 6.8а) с увеличением молекулярной массы хитозана ККА ДДС уменьшается, что указывает на усиление комплексообразования. Влияние молекулярной массы хитозана проявляется также и в области насыщения макромолекулярных клубков ионами ПАВ. В отличие от ПДМБАЭМХ, с ростом молекулярной массы хитозана насыщение микрообъема макромолекул (θ_{\max}) достигается при больших степенях связывания. При переходе от водных растворов к водно-этанольным

(рисунок 6.8б) характер влияния молекулярной массы полимера на ККА и максимальную степень связывания в области насыщения сохраняется. Обращает на себя внимание, что в водно-спиртовых средах для всех исследованных образцов хитозана наблюдается сдвиг изотерм связывания в сторону меньших концентраций ДДС и увеличение θ_{\max} по сравнению с водными растворами. Найденные по изотермам связывания значения ККА, констант диссоциации комплексов и параметров кооперативности приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Критическая концентрация ассоциации, константы диссоциации и параметр кооперативности U комплексов ХТЗ – ДДС с различной молекулярной массой хитозана

Образец ХТЗ	$M \cdot 10^{-3}$	lg ККА	pK_d ($\theta = 0,03$)	U
<i>H₂O</i>				
1	9,7	-4,41	3,92	-
2	15,0	-4,63	3,20	256
3	20,0	-5,40	2,88	551
<i>10 об. % EtOH</i>				
1	9,7	-4,59	4,10	71
2	15,0	-5,24	4,04	151
3	20,0	-5,43	3,76	240

Анализ данных таблицы показывает, что в водных растворах устойчивость комплексов ХТЗ – ДДС увеличивается, а кооперативность связывания усиливается с ростом молекулярной массы полиэлектролита и достигают своего максимума для образца с $M = 20,0 \cdot 10^3$. В водно-этанольном растворителе характер влияния молекулярной массы хитозана на устойчивость формирующихся комплексов совпадает, однако наиболее

выраженный кооперативный характер связывания проявляется для самого низкомолекулярного образца.

Таким образом, выявлен сложный характер влияния молекулярной массы катионных полиэлектролитов на связывание анионного ПАВ, который определяется диапазоном изменения молекулярной массы. Критическая концентрация ассоциации ДДС с поли-N-бензил-N,N,N-диметилметакрилоилоксиэтиламмоний хлоридом не зависит от молекулярной массы, с хитозаном – уменьшается с ее ростом. Отмечено повышение устойчивости комплексов ПЭ – ДДС с увеличением молекулярной массы полиэлектролитов. Показано, что значительное влияние молекулярная масса ПДМБАЭМХ оказывает на его конформационное состояние в присутствии ДДС в водных растворах.

§ 6.3 Влияние длины алкильного радикала анионных ПАВ

В образовании устойчивых полимер-коллоидных комплексов важнейшую роль играют гидрофобные взаимодействия алкильных радикалов ПАВ, приводящие к формированию мицеллоподобных агрегатов в объеме макромолекулярного клубка. Интенсивность гидрофобных взаимодействий в исследуемой системе можно регулировать, изменяя как химическую природу компонентов (прежде всего ПАВ), так и природу среды.

В главе 4 было показано, что с увеличением длины углеводородного радикала алкилсульфатов натрия их мицеллообразующая способность в смешанных водно-спиртовых средах увеличивается. Влияние протяженности гидрофобного фрагмента в молекуле ПАВ должно отразиться и на формировании мицеллоподобной фазы в присутствии полиэлектролитов.

На рисунке 6.9 приведены изотермы связывания алкилсульфатов натрия, различающихся длиной углеводородного радикала, образцами ПВПБ [340] и хитозана [319] при содержании этанола 20 об. %. Увеличение длины алкильного радикала ПАВ при переходе от децил-(ДС) к додецил-(ДДС) и тетрадецилсульфату натрия (ТДС) приводит к сдвигу изотерм в область

более низких равновесных концентраций ПАВ. Отмечается также рост максимальной степени связывания полиэлектролитами.

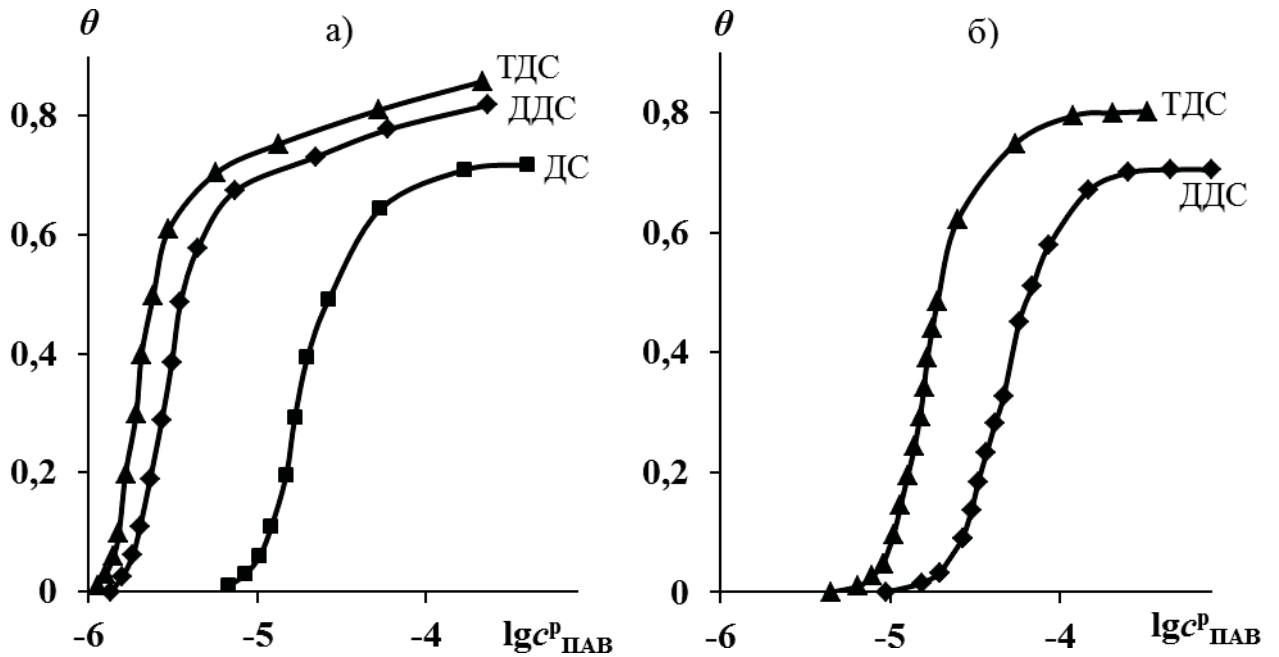


Рисунок 6.9 – Изотермы связывания алкилсульфатов натрия ПВПБ ($\beta=57\%$) (а) и ХТЗ (б) при содержании этанола 20 об. %

Характер взаимного расположения изотерм связывания алкилсульфатов натрия ПВПБ и хитозаном сохраняется в водно-этанольных растворителях с содержанием спирта 0-34 об. %. В области средних и высоких концентраций этанола (40 об. % и выше) электростатическое связывание ДС, ДДС и ТДС полиэлектролитами сильно ослаблено. Влияние длины углеводородного радикала ПАВ на формирование комплексов не проявляется и определяющим фактором в связывании анионных ПАВ становится состав среды.

Рисунок 6.10 демонстрирует влияние состава смешанного растворителя на ККА алкилсульфатов натрия с ПВПБ. В изученном интервале составов водно-этанольного растворителя при переходе от ДС к алкилсульфатам с более протяженными углеводородными радикалами наблюдается уменьшение ККА. Зависимости ККА от состава растворителя имеют нелинейный вид и характеризуются наличием пологого минимума при содержании этанола 10

об. %. В средах с содержанием этанола 5-15 об. % значения ККА ниже по сравнению с водными растворами. Увеличение содержания неводного компонента в растворителе выше 30 об. % сопровождается значительным ростом ККА. Экстремальные зависимости ККА алкилсульфатов натрия с различной длиной углеводородного радикала от состава водно-этанольного растворителя получены и для комплексов с хитозаном. Отмеченный характер изменения ККА коррелирует с описанным выше усилением ассоциативных взаимодействий ПВПБ и хитозана с ДДС при введении в растворитель 10-20 об. % этанола и изменением ККА алкилсульфатов натрия в отсутствие полиэлектролитов.

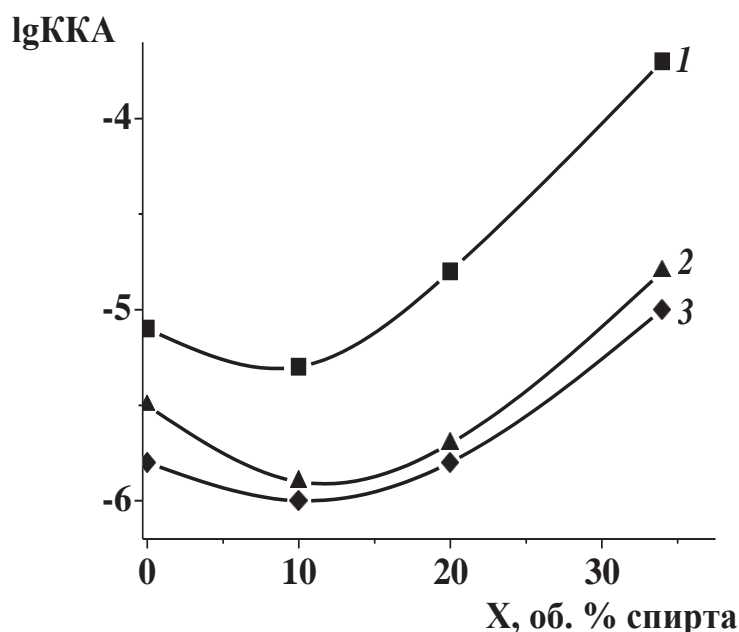


Рисунок 6.10 – Зависимость ККА алкилсульфатов натрия с ПВПБ от содержания спирта в растворителе «вода–этанол»: 1 – ДС, 2 – ДДС, 3 – ТДС

По-видимому, повышение склонности алкилсульфатов натрия к комплексообразованию с катионными полиэлектролитами с увеличением длины углеводородного радикала обусловлено усилением гидрофобных взаимодействий электростатически связанных с полимерами ионов ПАВ и формированием более устойчивой мицеллоподобных фазы.

Для проверки этого предположения исследовано влияние длины алкильного радикала ПАВ и состава среды на ассоциацию алкилсульфатов натрия с полиэлектролитами методом флуоресцентной спектроскопии. На рисунке 6.11 представлены зависимости индекса полярности пирена I_1/I_3 от концентрации ДДС и ТДС в присутствии фиксированной концентрации хитозана. Снижение I_1/I_3 до 0,9-1 подтверждает факт формирования мицеллоподобной фазы в объеме макромолекулярных клубков полимера. Обнаруженное в главе 4 усиление склонности алкилсульфатов к мицеллообразованию в индивидуальных растворах при увеличении протяженности алкильного радикала в молекуле ПАВ, проявляется и при образовании комплексов ПЭ – ПАВ. Увеличение мицеллообразующей способности алкилсульфатов натрия в присутствии хитозана в ряду ДС<ДДС<ТДС наблюдается в смешанном растворителе с содержанием этанола 5-30 об. %.

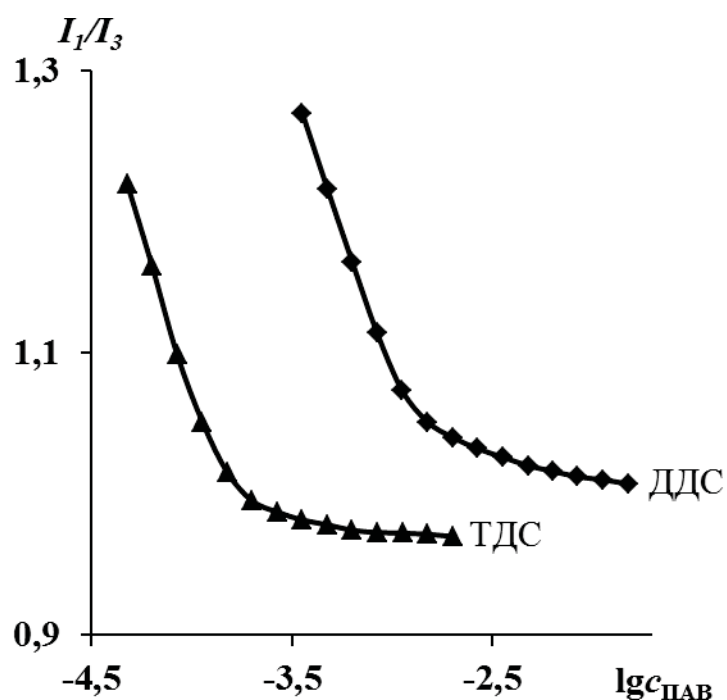


Рисунок 6.11 – Зависимость отношения I_1/I_3 пирена от концентрации ДДС и ТДС в присутствии хитозана ($c_{\text{ХТЗ}}=2,4 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) при содержании этанола 10 об. %

полиэлектролитами с ростом длины углеводородного радикала подтверждается данными по кооперативности связывания ПАВ и устойчивости комплексов ПВПБ – ПАВ (таблица 6.4) [312].

Таблица 6.4 – Константы диссоциации комплексов ПВПБ – алкилсульфаты натрия pK_D и параметры кооперативности U в водно-этанольных растворителях

X, об. % EtOH	ДС		ДДС		ТДС	
	pK_D	U	pK_D	U	pK_D	U
0	3,4	69	3,5	106	4,1	112
10	3,7	81	4,3	116	4,6	139
20	3,6	33	4,7	75	4,8	75
34	2,9	5	3,4	13	3,6	16

Анализ данных таблицы указывает на то, что с ростом длины углеводородного радикала ПАВ константа диссоциации K_D уменьшается, то есть устойчивость комплексов возрастает. Значения параметра кооперативности U увеличиваются в ряду ДС<ДДС<ТДС, что указывает на усиление кооперативности процесса связывания.

Влияние состава смешанного растворителя на устойчивость комплексов и кооперативность связывания аналогично для комплексов ПВПБ со всеми изученными алкилсульфатами: при 10-20 об. % этанола наблюдаются максимальные значения pK_D и U , соответствующие наибольшей устойчивости комплексов и кооперативности связывания ПАВ полиэлектролитом. Дальнейшее увеличение содержания этанола в растворителе приводит к уменьшению значений pK_D и U . Следует отметить, что снижение устойчивости комплексов и параметра кооперативности происходит независимо от длины углеводородного радикала ПАВ. Однако чем больше протяженность неполярного фрагмента в молекуле

алкилсульфата, тем меньшее разрушающее влияние оказывает спирт на комплексы с ПВПБ.

Увеличение длины углеводородного радикала алкилсульфатов натрия ведет к изменению гидрофильно-липофильного баланса комплексов и, следовательно, их растворимости в водно-спиртовых средах. Выше было показано, что связывание додецилсульфата натрия катионными полиэлектролитами приводит к образованию нерастворимых комплексов.

На рисунке 6.12 представлены зависимости оптической плотности водно-спиртовых растворов ПВПБ с алкилсульфатами натрия от Z при содержании этанола 20 об. %. С увеличением длины алкильного радикала ПАВ достижение максимума оптической плотности, соответствующее макрофазному разделению, происходит при более низких концентрациях ПАВ. Если для растворов комплексов ПВПБ – ТДС $Z_{\text{пред}}=0,8$, то при переходе к ДДС и ДС значение $Z_{\text{пред}}$ увеличивается до 1,0 и 2,1, соответственно.

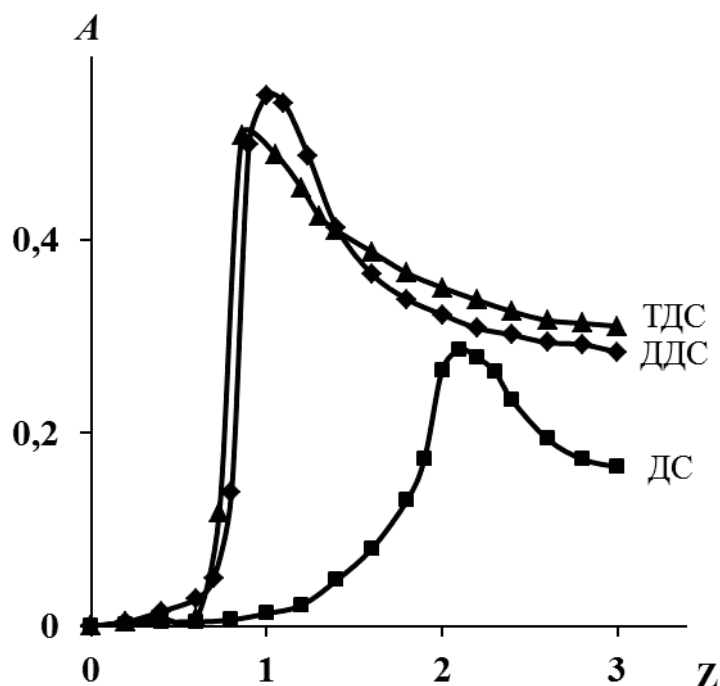


Рисунок 6.12 – Зависимость оптической плотности растворов комплексов ПВПБ с алкилсульфатами натрия от Z при содержании этанола 20 об. %

При переходе от ДС к ДДС и ТДС отмечается также увеличение высоты максимума за зависимостях оптической плотности. Это указывает на

интенсификацию процесса фазообразования в водно-этанольных растворах комплексов при увеличении длины углеводородного радикала ПАВ.

Результаты турбидиметрического исследования влияния длины углеводородного радикала ПАВ и состава среды на границы макрофазного разделения в исследуемых системах обобщены на рисунке 6.13. Точки на зависимостях соответствуют предельному соотношению концентраций компонентов $Z_{\text{пред}}$ в растворах комплексов ПВПБ с алкилсульфатами при определенном содержании этанола.

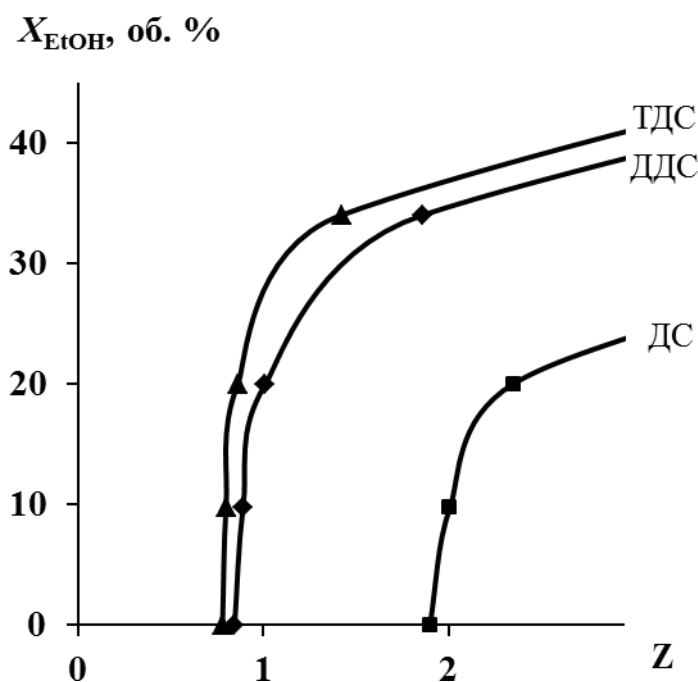


Рисунок 6.13 – Границы макрофазного разделения в водно-этанольных растворах комплексов ПВПБ с алкилсульфатами натрия

Анализ расположения кривых показал, что увеличение протяженности неполярного фрагмента в молекулах ПАВ сопровождается смещением границы макрофазного разделения в системе ПВПБ – ПАВ – вода – этанол в область более низких концентраций алкилсульфатов. Критическое содержание этанола в смешанном растворителе, при котором наблюдается формирование нерастворимых комплексов, увеличивается с ростом длины углеводородного радикала ПАВ. При содержании этанола более 40 об. % влияние природы ПАВ на фазообразование в растворах ПВПБ с

алкилсульфатами натрия не проявляется и макрофазное разделение в системе не происходит даже при высоком содержании ПАВ в растворах.

Рисунок 6.14 отражает совместное влияние длины углеводородного радикала ПАВ и состава среды на гидродинамические радиусы комплексов ПВПБ с алкилсульфатами натрия в водно-этанольных средах. Связывание анионных ПАВ полиэлектролитом ($Z=0,2$) сопровождается увеличением размеров частиц комплексов ПВПБ – ПАВ. Если в исследованном интервале концентраций этанола в растворителе гидродинамический радиус исходных макромолекулярных клубков ПВПБ составляет около 20 нм (см. главу 3), то размер агрегатов, образованных комплексами, лежит в пределах 100-230 нм.

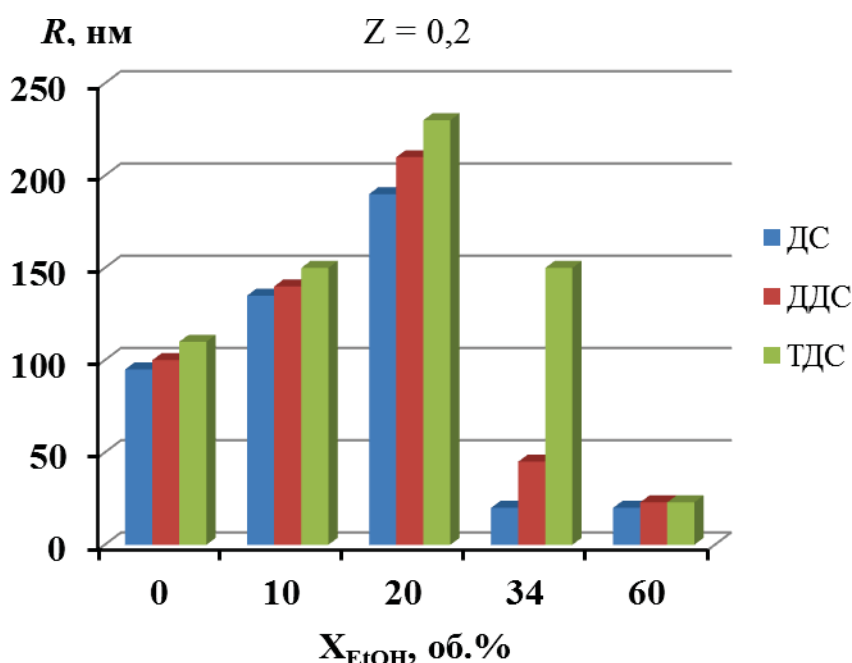


Рисунок 6.14 – Гидродинамические размеры комплексов ПВПБ с алкилсульфатами натрия в водно-этанольных средах ($c_{\text{NaBr}} = 0,05$ моль/л)

Как видно из рисунка, увеличение длины углеводородного радикала алкилсульфатов сопровождается ростом размера агрегатов комплексов. Это, по-видимому, обусловлено сильной гидрофобизацией макромолекул в ходе связывания ионов ПАВ с большей длиной алкильного радикала и увеличением их склонности к агрегированию. Наиболее крупные частицы формируются при образовании комплекса с ТДС в смешанном растворителе

с содержанием этанола 20 об. %. Следует отметить, что влияние размера неполярной части молекул ПАВ проявляется в средах с содержанием неводного компонента до 34 об. %.

В системах с содержанием этанола 34 об. % наблюдается, как отмечалось выше, разрушающее действие спирта на комплексы ПЭ – ПАВ. Размер комплексов ПВПБ – ДС при данном содержании этанола совпадает с размером исходных макромолекул ПЭ. Однако в растворах комплексов ПВПБ – ДДС и ПВПБ – ТДС радиус сформированных частиц составляет, соответственно, 45 и 150 нм. При 60 об. % спирта в растворе влияние длины алкильного радикала ПАВ не проявляется и в системе обнаруживаются только агрегаты с размерами, практически совпадающими с размером исходных макромолекул ПВПБ (≈ 20 нм).

Молекулярно-массовые характеристики комплексов ПВПБ – ПАВ, приведены в таблице 6.6. В результате связывания алкилсульфатов полиэлектролитом в воде и в растворителях с содержанием этанола до 34 об. % образуются частицы, представляющие собой агрегированные комплексы из более 100 полимерных цепей. При содержании спирта в смешанном растворителе 60 об. % комплексы ПВПБ со всеми алкилсульфатами образованы в пределах одной макромолекулы.

Анализ результатов по влиянию длины алкильного радикала анионных ПАВ на связывание катионными полиэлектролитами показал определяющее влияние гидрофобных взаимодействий на формирование устойчивых комплексов. В воде и в смешанных растворителях с содержанием этанола 10-30 об. % увеличение протяженности неполярного фрагмента в молекуле ПАВ приводит к усилению взаимодействия полиэлектролитов с алкилсульфатами натрия, что выражается в снижении критической концентрации ассоциации, росте степени связывания и устойчивости комплексов, увеличении глубины фазового разделения. В средах с содержанием этанола 34-60 об. % влияние длины алкильного радикала ПАВ на формирование комплексов с ПВПБ и ХТЗ значительно ослабляется.

Таблица 6.6 – Молекулярно-массовые характеристики комплексов ПВПБ с алкилсульфатами натрия ($Z = 0,2$) в водно-этанольных средах ($c_{\text{NaBr}} = 0,05$ моль/л)

X, об. % EtOH	ДС		ДДС		ТДС	
	$M \cdot 10^{-6}$	$N_{\text{ПЭ}}$	$M \cdot 10^{-6}$	$N_{\text{ПЭ}}$	$M \cdot 10^{-6}$	$N_{\text{ПЭ}}$
0	11	96	12	112	16	149
10	30	276	34	308	42	378
20	85	769	115	1038	150	1364
34	0,1	1	1,1	10	42	378
60	0,1	1	0,1	1	0,1	1

Таким образом, в смешанных водно-спиртовых растворителях процесс формирования комплексов ПЭ – ПАВ определяется химической природой полиэлектролита (плотность ионогенных групп, молекулярная масса) и ПАВ (длина углеводородного радикала в молекуле). Характер влияния перечисленных факторов сохраняется в смешанных средах с содержанием этанола 10-30 об. %. В системах с концентрацией спирта выше 34 об. % влияние природы полиэлектролита и ПАВ нивелируется и определяющее действие оказывает состав растворителя. Данный эффект наблюдается на фоне значительного снижения интенсивности взаимодействия исследованных алкилсульфатов натрия с катионными полиэлектролитами и устойчивости комплексов вследствие снижения диэлектрической проницаемости среды.

ГЛАВА 7. Свойства комплексов катионных полиэлектролитов и анионных ПАВ в водно-спиртовых средах

Для расширения областей применения комплексов полиэлектролит – ПАВ необходимо иметь представление об их коллоидно-химических свойствах в растворах и уметь управлять этими свойствами для достижения оптимального эффекта. С этой целью были изучены солюбилизирующие, поверхностные и стабилизирующие по отношению к дисперсным системам свойства комплексов алкилсульфатов натрия с катионными полиэлектролитами в водно-спиртовых средах.

§ 7.1 Солюбилизирующие свойства комплексов полиэлектролит – ПАВ

Важнейшее направление использования смесей полиэлектролитов и ПАВ обусловлено их способностью к формированию в растворе локальных гидрофобных областей, в которых могут солюбилизоваться плохо растворимые в воде вещества (красители, углеводороды, фенол и т.д.) [76].

Образование гидрофобных областей в водно-спиртовых растворах при ассоциации катионных полиэлектролитов с алкилсульфатами натрия подтверждается исследованиями солюбилизации красителя «Судан-III». На рисунке 7.1 показаны зависимости оптической плотности водных растворов ДДС и комплекса ПВПБ – ДДС с солюбилизованным красителем от концентрации ПАВ. Усиление интенсивности окраски раствора и соответствующее увеличение оптической плотности обусловлено ростом концентрации солюбилизованного красителя. Сравнительный анализ кривых указывает на то, что в присутствии ПВПБ зависимость оптической плотности сдвинута в сторону более низких концентраций ДДС. Из рисунка видно, что и для ДДС, и для комплекса ПВПБ – ДДС при определенной концентрации ПАВ наблюдается резкое увеличение оптической плотности раствора и, следовательно, количества коллоидно-растворенного красителя. Это связано с достижением концентрации, при которой в растворе

формируются мицеллы, в углеводородном ядре которых и солюбилизируется «Судан-III» [341].

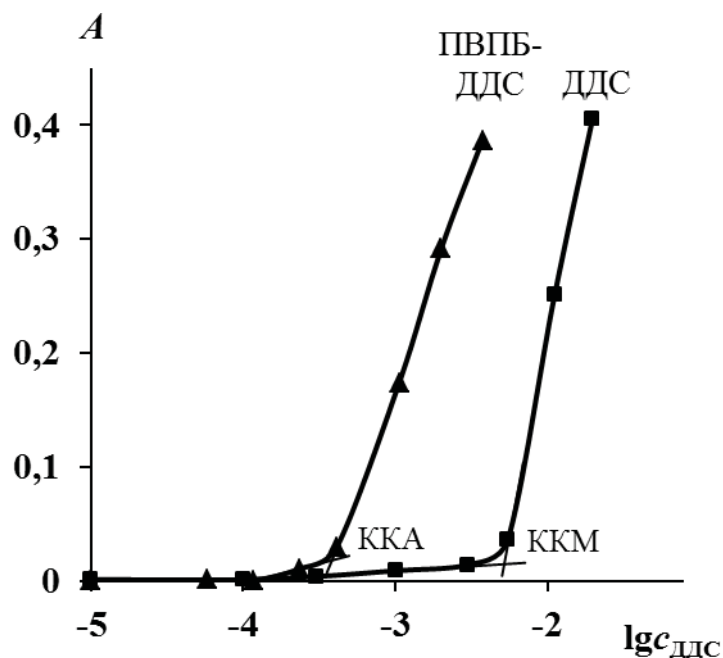


Рисунок 7.1 – Зависимость оптической плотности водных растворов ДДС и комплекса ПВПБ – ДДС ($\beta=57\%$) с солюбилизированным красителем от концентрации ДДС

По аналогии с ККМ, определяемой по излому на концентрационной зависимости оптической плотности раствора с солюбилизированным красителем, найдена критическая концентрация ассоциации ДДС с ПВПБ. ККА ДДС в водном растворе ПВПБ составила $8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Следовательно, критическая концентрация, при которой в растворе комплекса ПВПБ – ДДС начинают формироваться локальные гидрофобные области, на порядок меньше по сравнению с ККМ ДДС в отсутствие полимера.

Обращает на себя внимание, что значение ККА ДДС с ПВПБ в водном растворе, определенное по изотерме связывания на основании данных потенциометрии (рисунок 5.6), меньше на два порядка. Различие в значениях ККА связано, по-видимому, с коллоидно-химическими основами данных методов. Критическая концентрация ассоциации, найденная по изотерме

связывания, соответствует переходу к кооперативному характеру связывания ДДС полиэлектролитом и, следовательно, началу формирования внутримолекулярных мицелл. Значение ККА, определенное по методу солюбилизации красителя, отвечает формированию в растворе гидрофобных областей, т.е. достижению мицеллами определенной емкости, достаточной для размещения солюбилизата.

Рисунок 7.2 демонстрирует влияние добавок этанола на способность комплексов ПВПБ – ДДС к солюбилизации. Характер зависимости количества солюбилизированного красителя от концентрации ПАВ в водно-этанольных растворах совпадает с водным раствором. Однако присутствие спирта оказывает влияние на относительное расположение кривых.

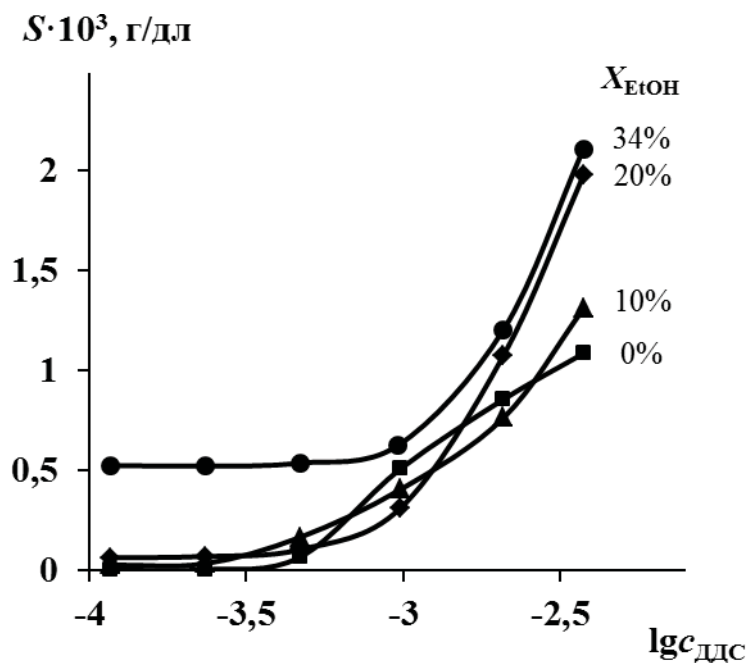


Рисунок 7.2 – Зависимость количества красителя, солюбилизированного комплексом ПВПБ – ДДС, от концентрации ПАВ

Определенные по зависимостям значения критической концентрации ассоциации ДДС и предельной емкости солюбилизации приведены в таблице 7.1. Небольшие добавки этанола (5-10 об. %) приводят к уменьшению ККА ДДС по сравнению с водным раствором. При содержании спирта 20 об. % ККА соответствует критической концентрации ассоциации ДДС с ПВПБ в

воде. При последующем увеличении содержания этанола в растворителе значения ККА продолжают расти. Таким образом, характер влияния состава смешанного растворителя «вода–этанол» на ККА ДДС с ПВПБ совпадает с результатами потенциометрического метода.

Таблица 7.1 – Критическая концентрация ассоциации ДДС с ПВПБ и предельная емкость солубилизации комплексов в водно-этанольных средах

X , об. % EtOH	ККА · 10 ⁴ , моль/л	$S_{\infty} \cdot 10^3$, г/дл ($c_{\text{ДДС}} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)
0	8,0	0,53
10	4,5	0,56
20	8,0	0,75
34	10,0	1,07

Предельная емкость солубилизации комплекса с ростом содержания этанола в растворителе увеличивается, достигая своего максимального значения при высоких концентрациях спирта. Однако следует отметить, что краситель «Судан-III» частично растворяется в спиртах. Поэтому увеличение емкости солубилизации комплекса ПВПБ – ДДС в растворителях с высоким содержанием этанола следует отнести не только к солубилизации красителя в мицеллоподобных агрегатах, но и его растворению в объеме раствора.

Исследование влияния природы спирта в бинарных растворителях на солубилизирующую способность комплексов ПЭ – ПАВ показало, что характер влияния пропанола-2 и бутанола-1 аналогичен выявленному для водно-этанольных растворителей. Так, при введении добавок пропанола-2 до 20 об. % наблюдается усиление солубилизирующей способности комплексов ПВПБ – ДДС и, соответственно, увеличение количества солубилизованного красителя (рисунок 7.3) [342]. Дальнейшее

возрастание содержания пропанола в растворителе сопровождается снижением способности комплекса к солюбилизации красителя.

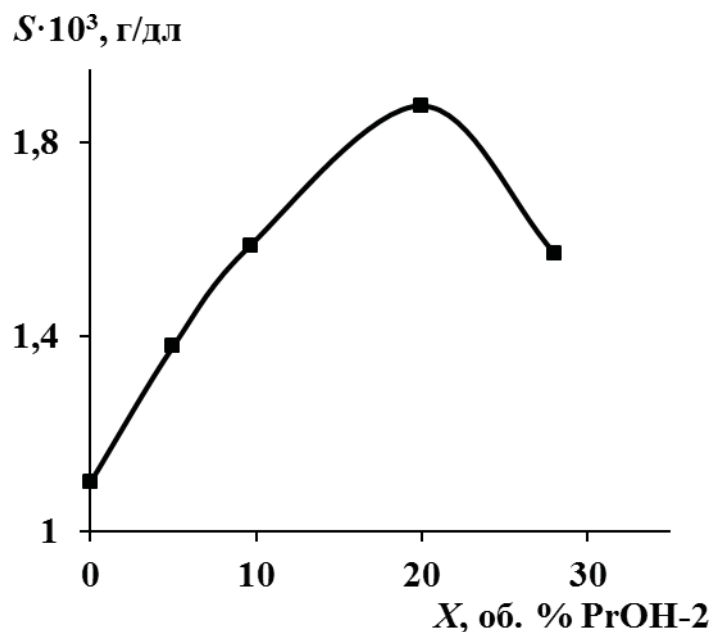


Рисунок 7.3 – Зависимость количества красителя Судан-III, солюбилизированного комплексом ПВПБ – ДДС ($Z = 0,2$), от содержания пропанола-2 в растворе

Комплексы алкилсульфатов натрия с хитозаном также демонстрируют высокую солюбилизующую способность в водно-спиртовых растворах (таблицы 7.2 и 7.3).

Таблица 7.2 – Критическая концентрация ассоциации ДДС и ТДС с хитозаном в водно-пропанольных средах

X, об. % PrOH-1	ККА · 10 ⁴ , моль/л	
	ДДС	ТДС
0	3,98	0,18
5	1,26	0,27
10	0,78	0,21
15	0,64	0,20

В водно-пропанольных и водно-бутанольных растворах комплекса ХТЗ – ПАВ образование локальных гидрофобных областей отмечается при меньших концентрациях алкилсульфатов натрия, чем в водных растворах. При переходе от ДДС к ТДС наблюдается уменьшение значений ККА, что согласуется с вышеописанным характером влияния природы ПАВ и состава растворителя на связывание алкилсульфатов натрия хитозаном.

Таблица 7.3 – Критическая концентрация ассоциации ДДС с хитозаном и предельная емкость солюбилизации комплексов в водно-бутанольных растворах

X , об. % BuOH-1	$KKA \cdot 10^3$, моль/л	$S_{\infty} \cdot 10^3$, г/дл ($c_{ДДС} = 2,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л)
0	2,82	0,05
1	1,41	0,49
3	0,66	0,99
5	0,66	1,47

§ 7.2 Поверхностная активность комплексов полиэлектролит – ПАВ

С целью установления характера влияния добавок катионных полиэлектролитов и спиртов на поверхностные свойства алкилсульфатов натрия получены изотермы поверхностного натяжения растворов на границе с воздухом. На рисунке 7.4 представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов хитозана, ДДС и комплекса ХТЗ – ДДС [322].

Как видно из рисунка, хитозан проявляет низкую поверхностную активность во всем исследованном интервале концентраций. В присутствии ДДС при его концентрации 1 ммоль/л поверхностное натяжение воды уменьшается на 22 мН/м. В смешанных водных растворах хитозана и ДДС состава $Z=0,01$ при той же концентрации ПАВ поверхностное натяжение воды снижается на 26 мН/м, что свидетельствует о формировании комплекса

с высокой поверхностной активностью. Синергетический эффект в понижении поверхностного натяжения воды в присутствии комплекса ПЭ – ПАВ по сравнению с образующими его компонентами можно объяснить существенным увеличением гидрофобности комплекса ХТЗ – ДДС в результате электростатического связывания противоположно заряженных ионогенных групп полиэлектролита и ПАВ.

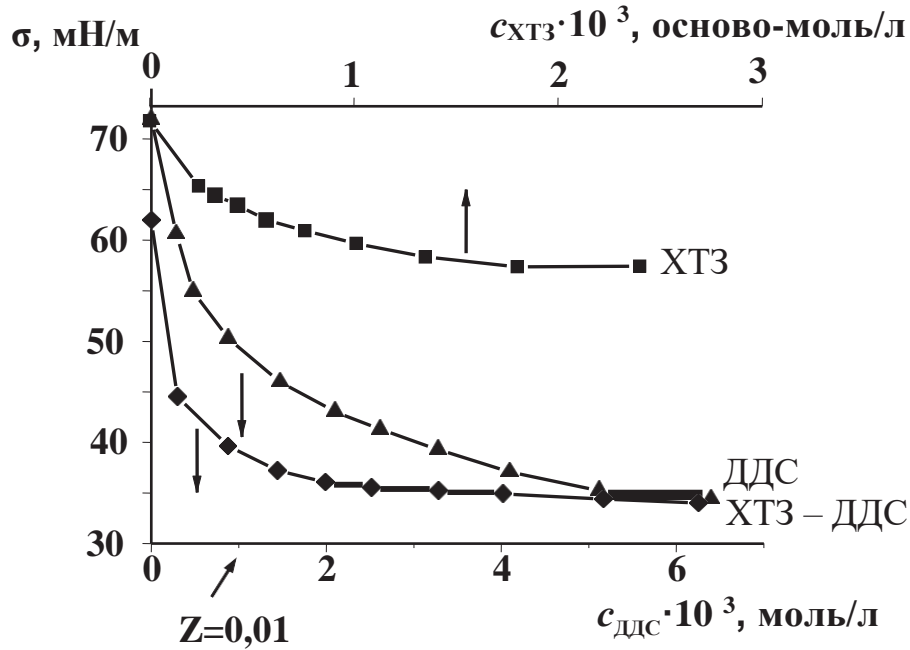


Рисунок 7.4 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов хитозана, ДДС и комплекса ХТЗ – ДДС на границе с воздухом

Рисунок 7.5 демонстрирует влияние добавок этанола на поверхностные свойства комплексов ХТЗ – ДДС на границе раствор-воздух. Следует отметить, что интерпретация полученных экспериментальных данных затрудняется тем, что этанол проявляет свойства неионогенного ПАВ ($\sigma_{\text{EtOH}}=22$ мН/м).

Известно, что в присутствии в системе более одного растворенного вещества, на поверхности преимущественно адсорбируется компонент с более низким поверхностным натяжением и поверхностный слой обогащается данным компонентом [9]. Поэтому введение в растворитель добавок спирта приводит к значительному уменьшению поверхностного

натяжения бинарного растворителя вода–этанол.

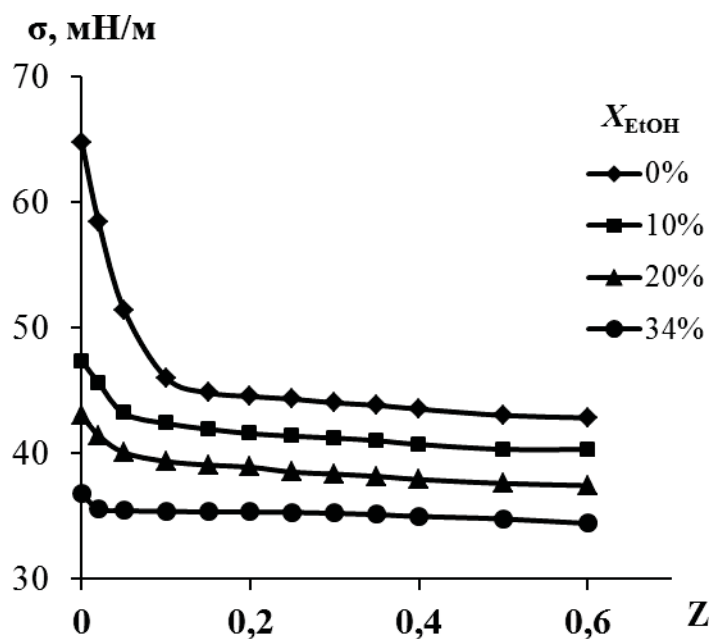


Рисунок 7.5 – Изотермы поверхностного натяжения водно-этанольных растворов комплекса ХТЗ – ДДС на границе с воздухом при различном содержании этанола

Точки на оси ординат изотерм соответствуют поверхностному натяжению водно-этанольных растворов хитозана без добавок ДДС. При переходе к растворителям с более высоким содержанием спирта поверхностное натяжение растворов хитозана снижается. Анализ изотерм поверхностного натяжения показывает, что поверхностная активность комплекса ХТЗ – ДДС зависит от соотношения концентраций компонентов и состава растворителя. В отличие от водных растворов, для которых наблюдается значительное снижение поверхностного натяжения, при образовании комплексов в водно-этанольных средах поверхностное натяжение раствора уменьшается незначительно. Это, по-видимому, обусловлено преимущественной адсорбцией молекул этанола на границе раствор-воздух и улучшением сродства растворителя к компонентам системы.

По изотермам поверхностного натяжения рассчитаны поверхностная активность ДДС, хитозана и комплекса ХТЗ – ДДС при относительном содержании ДДС и хитозана $Z \rightarrow 0$ и параметры адсорбционного слоя (таблица 7.4). Самой высокой поверхностной активностью, превышающей активность индивидуальных компонентов комплекса, характеризуется комплекс ХТЗ – ДДС в водном растворе. Предельная адсорбция Γ_{∞} при переходе от ДДС к комплексу снижается от $5,2 \cdot 10^{-6}$ до $2,2 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Площадь, приходящаяся на одну молекулу ДДС в максимально насыщенном адсорбционном слое, при этом возрастает с 0,3 до 0,7 нм². Авторы работы [36] высказали предположение о том, что при адсорбции комплекса ПЭ – ПАВ площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ в адсорбционном слое, определяется средним расстоянием между ионогенными группами адсорбированных макромолекул, электростатически связанных с противоположно заряженными ионами ПАВ, а не геометрическим размером самих молекул ПАВ.

Таблица 7.4 – Поверхностная активность ДДС, хитозана, комплекса ХТЗ – ДДС и параметры адсорбционного слоя

Компонент	$G \cdot 10^3$, Дж·м/ моль	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²	s_0 , нм ²	δ , нм	$\Delta G^0_{\text{адс}}$, кДж/моль
ХТЗ	26,8	1,6	1,1	1,1	-10,8
ДДС	37,2	5,2	0,3	3,7	-23,0
ХТЗ – ДДС Н ₂ О	133,2	2,2	0,7	1,6	-37,4
ХТЗ – ДДС 10 об. % EtOH	36,7	0,7	2,3	0,5	-21,6
ХТЗ – ДДС 20 об. % EtOH	33,6	0,5	3,6	0,3	-15,7
ХТЗ – ДДС 34 об. % EtOH	2,57	0,06	27,2	0,04	-3,6

При переходе к водно-этанольным растворам поверхностная активность комплексов снижается, отмечается увеличение площади, занимаемой одной молекулой ДДС, и уменьшение толщины адсорбционного слоя. Это связано, как отмечалось выше, с адсорбцией этанола на границе раздела фаз, а также более наклонной ориентацией неполярных фрагментов молекул ПАВ в адсорбционном слое по сравнению с индивидуальным раствором ДДС.

Влияние природы спирта в бинарном растворителе на поверхностные свойства исследуемых систем изучено на примере комплексов ДДС с ПВПБ. На рисунке 7.6 показаны изотермы поверхностного натяжения комплексов ПВПБ – ДДС при варьируемом содержании этанола (а) и пропанола-2 (б).

Добавки пропанола приводят к большему уменьшению поверхностного натяжения смешанного растворителя по сравнению с добавками этанола. Более сильное влияние пропанола обусловлено увеличением длины неполярного фрагмента в молекуле спирта при переходе от этанола к пропанолу и, соответственно, усилением его склонности к адсорбции на границе раствор-воздух ($\sigma_{\text{PrOH}}=20$ мН/м).

Введение ДДС в водно-спиртовые растворы ПВПБ сопровождается снижением поверхностного натяжения. Однако в средах с высоким содержанием и этанола, и пропанола добавление ДДС не приводит к значительному изменению поверхностного натяжения растворов полиэлектролита. Таким образом, характер влияния обоих исследованных спиртов на поверхностную активность комплексов ПВПБ – ДДС совпадает и определяется прежде всего их способностью к адсорбции на межфазной границе.

В таблице 7.5 представлены значения поверхностной активности и предельной адсорбции комплексов ПВПБ – ДДС в водно-этанольных и водно-пропанольных средах. С увеличением содержания спиртов поверхностная активность и предельная адсорбция комплексов уменьшаются

и более интенсивно тенденция к снижению проявляется в водно-пропанольных растворах комплексов.

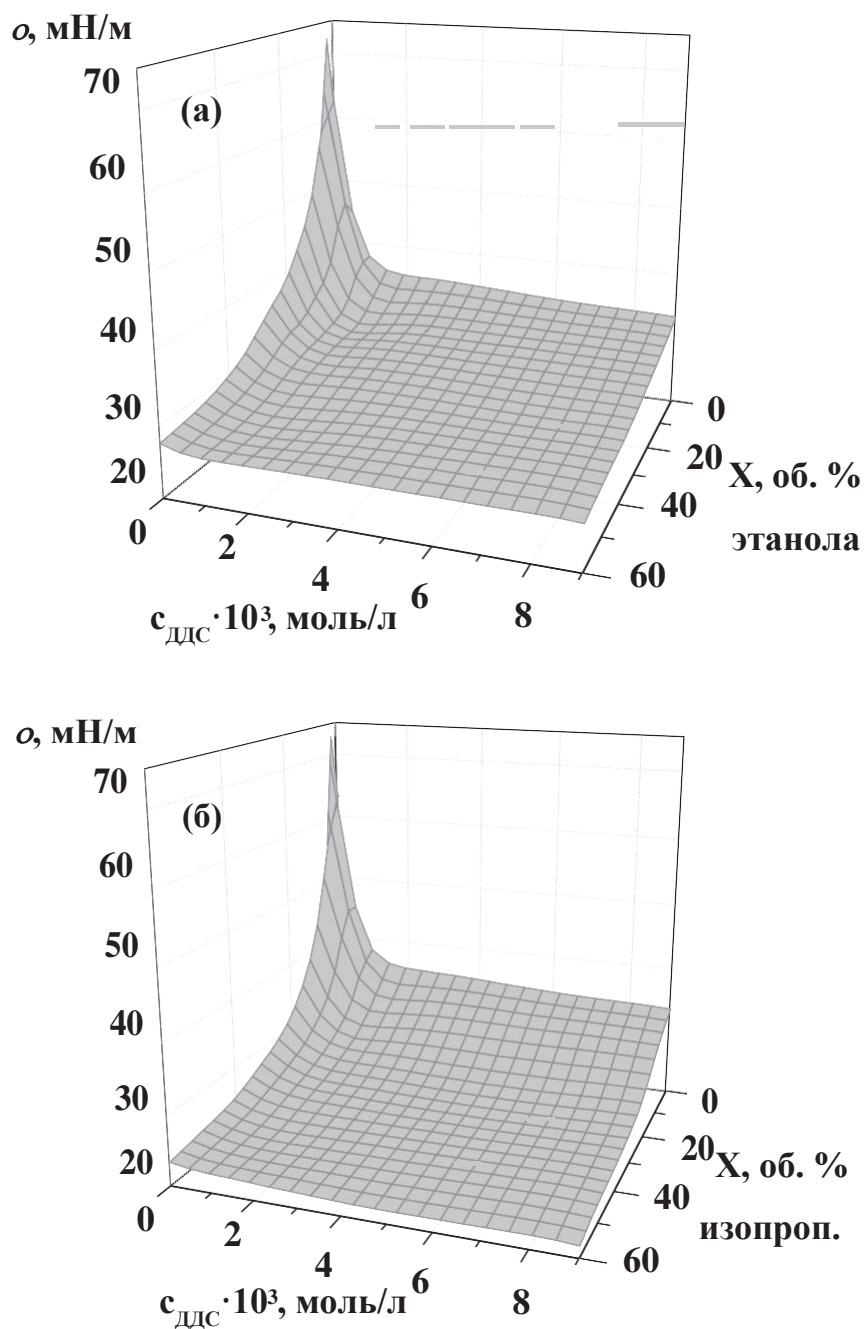


Рисунок 7.6 – Поверхностное натяжение водно-этанольных (а) и водно-пропанольных (б) растворов комплексов ПВПБ – ДДС на границе с воздухом

Таблица 7.5 – Поверхностная активность и предельная адсорбция комплекса ПВПБ – ДДС в водно-спиртовых средах

X спирта, об. %	$G \cdot 10^3$, Дж·м/ моль		$\Gamma_{\infty} \cdot 10^5$, моль/м ²	
	<i>EtOH</i>	<i>PrOH-2</i>	<i>EtOH</i>	<i>PrOH-2</i>
0	88,0		18,2	
10	47,2	25,1	5,4	4,2
20	26,4	10,3	3,5	3,2
34	8,1	3,2	2,5	2,1
60	1,4	0,3	0,7	0,4

§ 7.3 Стабилизирующие свойства комплексов полиэлектролит – ПАВ по отношению к дисперсным системам

Определяющим свойством комплексов ПЭ – ПАВ является стабилизирующая способность по отношению к различным дисперсным системам (суспензиям, эмульсиям, пенам).

Известно, что скорость седиментации частиц дисперсной фазы (ДФ) в дисперсионной среде зависит от большого количества факторов: размер частиц, соотношение между плотностями частиц и дисперсной фазы, характеристики дисперсной фазы, дисперсионной среды. Наиболее сильно скорость оседания зависит от размера частиц, поэтому для достижения ускорения седиментации суспензий необходимо увеличить эти размеры путем объединения частиц в более крупные агрегаты. Наиболее часто применяемым методом воздействия на устойчивость дисперсных систем является введение в дисперсионную среду добавок высокомолекулярных соединений (флокулянтов) [83]. Однако, характер влияния полимерной добавки существенно зависит от химической природы и концентрации полимера: он может выступать как в качестве флокулянта, так и стабилизатора суспензий.

Одним из наиболее важных параметров, влияющих на флокуляцию, является концентрация дисперсной фазы ($c_{ДФ}$). В зависимости от концентрации частиц дисперсной фазы различают два способа их осаждения. Если концентрация дисперсной фазы $c_{ДФ}$ мала (до 1% масс.), то частицы движутся практически независимо друг от друга, это свободное (нестесненное) осаждение. Чем выше концентрация дисперсной фазы, тем чаще на пути одной осаждающейся частицы встречаются другие, происходят их столкновения – отдельные в своем поступательном движении частицы «мешают» друг другу.

Свойства комплексов ПЭ – ПАВ по отношению к суспензиям изучали на примере комплекса ДДС с высокомолекулярным образцом хитозана ($M_n = 8,70 \cdot 10^5$) [343]. Для получения дисперсной системы использовали природный пигмент охра, которая широко применяется для приготовления стандартных модельных суспензий при сравнительной оценке флокулирующих показателей водорастворимых полимеров [82].

Кинетику седиментации охры в присутствии добавок ХТЗ, ДДС и комплекса на их основе изучали в режиме свободного оседания при концентрации $c_{ДФ} = 0,8\%$. Кинетические кривые седиментации суспензии представляют собой зависимости отношения массы осадка охры в момент времени t к максимальному значению массы осадка $\frac{m(t)}{m_{max}}$. На рисунке 7.7

представлены кинетические кривые седиментации суспензии охры в присутствии ХТЗ при $pH=3,0$.

Как видно из рисунка, добавки полиэлектролита оказывают сложное влияние на оседание частиц охры. Введение самой малой по объему добавки хитозана в 0,1 мл замедляет процесс седиментации. Однако, все его последующие добавки способствуют значительному ускорению скорости оседания частиц охры.

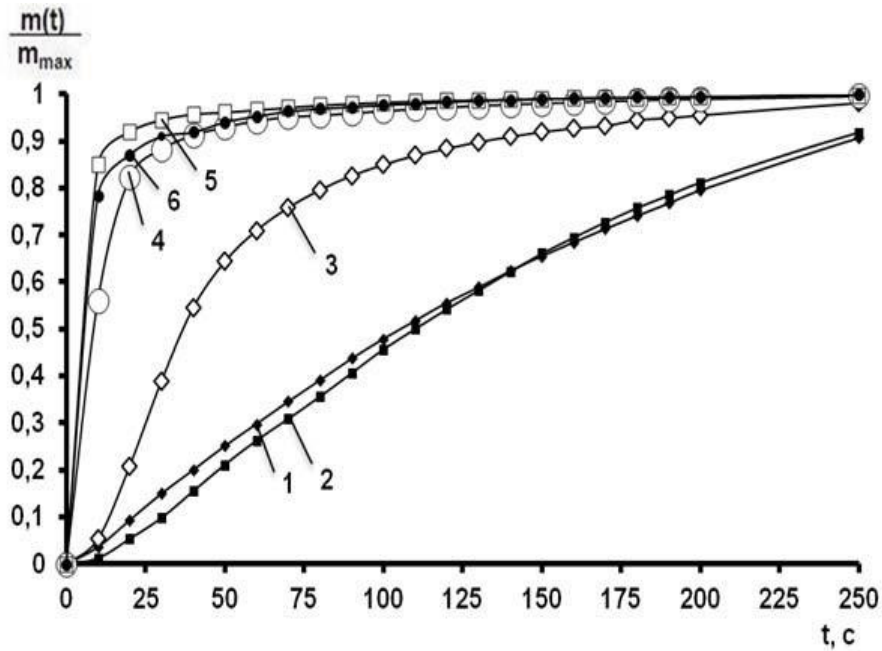


Рисунок 7.7 – Кинетические кривые седиментации суспензии охры без добавок полимера (1) и в присутствии различных добавок ХТЗ, мл: 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0

Для количественной оценки действия ХТЗ по кривым седиментации были рассчитаны параметры эффективности флокуляции D и флокулирующая активность λ . Результаты расчетов при различных концентрациях ХТЗ представлены в таблице 7.6. Положительные значения D и λ свидетельствуют об увеличении скорости оседания, а значения $D < 0$ и $\lambda < 0$ – о ее снижении. Из сопоставительного анализа данных таблицы можно сделать вывод о наличии зависимости флокулирующих показателей ХТЗ от его концентрации.

Таблица 7.6 – Флокулирующий эффект D и флокулирующая активность λ в присутствии ХТЗ (pH=3)

$c_{\text{ХТЗ}}$, осново-моль/л	D	λ , л/моль
0,00002	-0,09	-4634
0,00005	0,88	17670
0,0001	1,06	10666
0,0002	1,03	5163

Изучение влияния pH дисперсионной среды на кинетику седиментации охры в присутствии хитозана показало, что наибольшая флокулирующая активность хитозана отмечается при pH=3,0. При значениях pH=4 - 11 наблюдается стабилизация суспензии охры при введении полиэлектrolита. Полученный результат обусловлен различием в механизмах адсорбции и флокуляции при различных pH – преимущественно мостичном при pH=3,0 и нейтрализационном при остальных значениях.

Таким образом, в зависимости от концентрации введенной добавки хитозан может выступать как в роли флокулянта, ускоряющего процесс седиментации суспензии охры, так и в роли стабилизатора дисперсной системы.

Эффективность действия полимерных добавок в процессах осаждения дисперсных систем во многом зависит от присутствия в дисперсионной среде ионогенных и неионогенных ПАВ, красителей, электролитов, а также органических и неорганических соединений [84].

Нами проанализировано влияние присутствия додецилсульфата натрия на кинетику седиментации суспензии охры в присутствии хитозана. В многокомпонентной системе (частицы ДФ – флокулы – ПЭ – ПАВ – дисперсионная среда) характер действия добавок зависит от взаимодействий между компонентами системы. По-видимому, на скорость седиментации суспензии значительное влияние будет оказывать порядок ввода компонентов. Для исследования выбрано два режима ввода компонентов. Первый – ДФ, ДДС, хитозан и второй – ДФ и одновременный ввод хитозана и ДДС в виде комплекса.

В первом режиме (рисунок 7.8) при первоначальном вводе добавок ДДС наблюдается уменьшение скорости оседания частиц. Однако, при последующих добавках хитозана отмечается существенное ускорение процесса седиментации. Эффект обусловлен, по-видимому, образованием крупных агрегатов вследствие комплексообразования между молекулами

ДДС и адсорбированными на частицах охры макромолекулами хитозана, что способствует повышению флокулирующего эффекта.

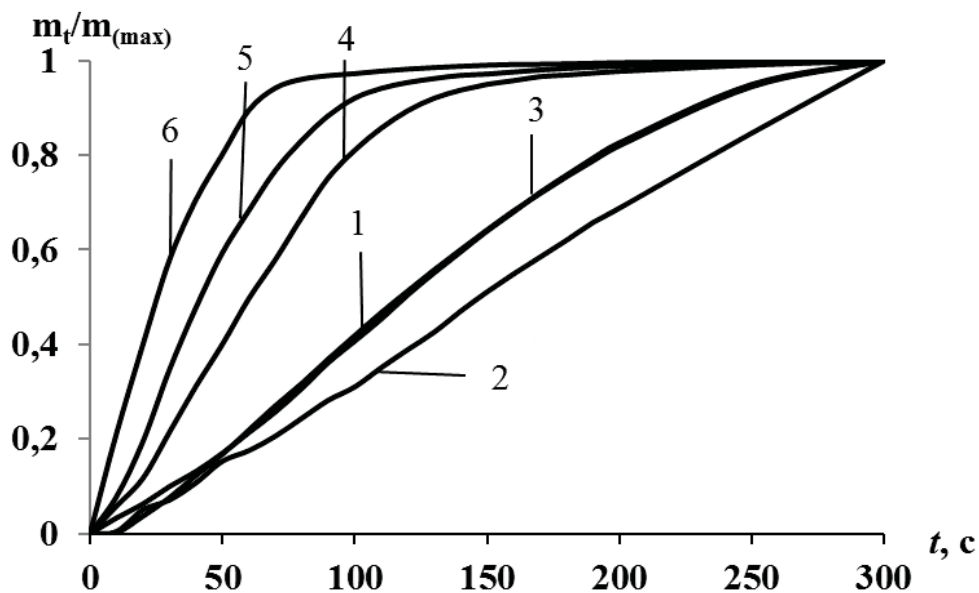


Рисунок 7.8 – Кинетические кривые седиментации суспензии охры (1) при $\text{pH}=3$ в присутствии ДДС (2, $c_{\text{ДДС}} = 5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и различных концентраций ХТЗ $c_{\text{ХТЗ}} \cdot 10^5$, осново-моль/л: 2 – 0,5; 3 – 1,4; 4 – 2,4; 5 – 3,8

Во втором режиме в качестве добавки использовали заранее приготовленный раствор комплекса ХТЗ – ДДС с соотношением концентраций ДДС и ионогенных звеньев ХТЗ $Z=0,2$ (рисунок 7.9). Электростатическое связывание ДДС хитозаном приводит к нейтрализации заряда макроиона и, следовательно, гидрофобизации макромолекулярного клубка. Ассоциативные взаимодействия сопровождаются также укрупнением частиц комплекса, поэтому все его добавки приводят к увеличению скорости оседания частиц.

Изучение стабилизирующих свойств комплексов ПЭ – ПАВ по отношению к пенам проводили на примере комплексов ХТЗ – ДДС, образованных в водных и водно-этанольных растворах. Проведенные исследования показали, что ни водный раствор ДДС с концентрацией, равной $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, ни в 100 раз более концентрированный раствор хитозана ($2,4 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л) практически не образуют стабильной пены (время

разрушения ≈ 10 с). Однако комплекс ХТЗ – ДДС проявляет пенообразующую и пеностабилизирующую способности. Комплекс с концентрациями компонентов, указанными выше, стабилизируют пену так же, как раствор чистого ДДС с концентрацией на 3 порядка выше, чем в смеси с хитозаном.

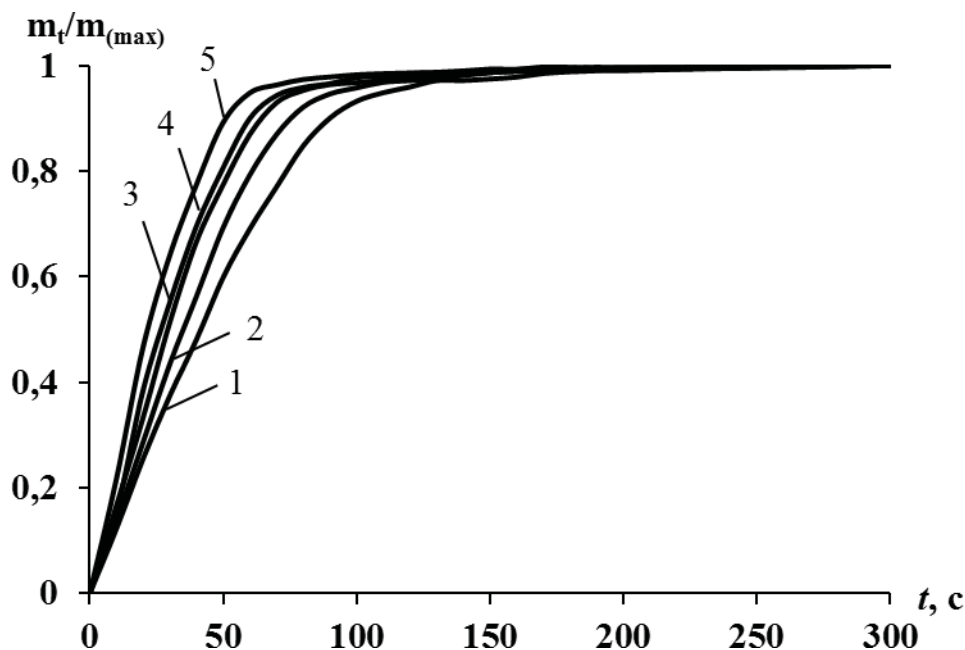


Рисунок 7.9 – Кинетические кривые седиментации суспензии охры при рН=3 в свободном режиме без добавок (1) и в присутствии различных добавок комплекса ХТЗ – ДДС ($Z=0,3$), мл: 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,5; 5 – 1,0; 6 – 0,5

Рисунок 7.10 описывает влияние состава растворителя на пеностабилизирующую способность комплекса. Наибольшими пенообразующими и пеностабилизирующими свойствами обладают комплексы ХТЗ – ДДС в воде и в растворителе, содержащем 10 об. % этанола. В растворах с содержанием спирта 30-60 об. % высота образующейся пены меньше, но также характеризуется высокой стабильностью во времени.

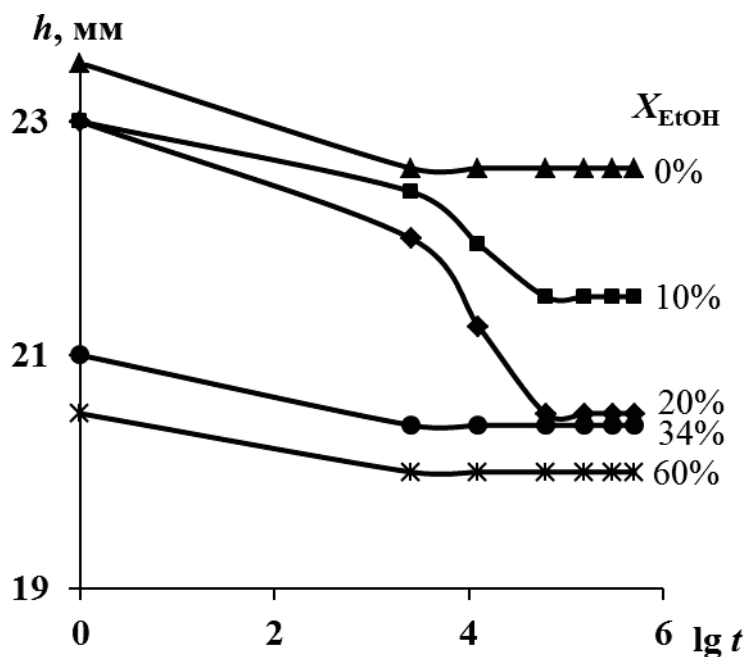


Рисунок 7.10 – Зависимость высоты столба пены, стабилизированной комплексами ХТЗ – ДДС, от времени

Изучение объемных и поверхностных свойств комплексов ПЭ – ПАВ в водно-спиртовых средах показало, что комплекс можно рассматривать как индивидуальное вещество, свойства которого превосходят таковые для индивидуальных компонентов системы.

Солубилизирующая способность комплексов проявляется при концентрациях ДДС на 1-2 порядка меньше по сравнению с растворами ПАВ в отсутствие катионных полиэлектролитов. Характер влияния природы и состава растворителя вода–спирт на солубилизирующие свойства комплексов ПЭ – ПАВ согласуется с изменением комплексообразующих свойств полиэлектролитов по отношению к ионам ПАВ и свойствами индивидуальных алкилсульфатов натрия.

Установлено, что комплексы на основе ДДС и катионных полиэлектролитов (ХТЗ и ПВПБ) проявляют поверхностную активность на границе водно-спиртовых растворов с воздухом. Гидрофобизация комплекса в процессе электростатического связывания ДДС полиэлектролитами сопровождается неаддитивным повышением его поверхностной активности.

Самая высокая поверхностная активность комплекса проявляется в водных растворах, увеличение содержания спирта в растворителе приводит к ее снижению. Присутствие спирта оказывает определяющее влияние на поверхностные свойства комплексов за счет преимущественной адсорбции его молекул на поверхности раздела раствор-воздух. При переходе от этанола к пропанолу влияние добавок спирта на поверхностную активность и адсорбционные характеристики комплексов ПЭ – ДДС усиливается.

Показано, что полиэлектролит природного происхождения хитозан может выступать как в качестве флокулянта, так и стабилизатора суспензий. Применением комплекса на основе хитозана и ДДС можно добиться усиления флокулирующего эффекта. Комплекс ХТЗ – ДДС проявляет также пенообразующую и пеностабилизирующую способности в водно-спиртовых растворах.

Обнаруженное влияние химической природы компонентов и состава растворителя открывает возможности для создания новых полимерных материалов на основе ПЭ и ПАВ с требуемыми свойствами: высокоэффективных флокулянтов, эмульгаторов, стабилизаторов дисперсных систем. При этом процесс образования и свойства комплексов ПЭ – ПАВ можно направленно регулировать путем изменения природы и состава растворителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены физико-химические закономерности самоорганизации синтетических и природных катионных полиэлектролитов с анионными ПАВ в водно-спиртовых средах. Показано, что характер влияния состава и природы среды на физико-химическое состояние полиэлектролитов, ПАВ и их комплексообразование в растворах обусловлен изменением диэлектрической проницаемости, структурными особенностями смешанного растворителя и его сольватационными свойствами.

2. Показано, что физико-химическое состояние катионных полиэлектролитов в водно-спиртовых средах определяется составом и природой растворителей, характеристиками полимера (молекулярная масса, плотность ионогенных групп) и ионной силой раствора. Установлено усиление полиэлектролитных свойств полиэлектролитов по сравнению с водными растворами в области составов смешанных растворителей, для которых характерно сохранение трехмерной структуры воды (5-20 об. % этанола и 5-10 об. % пропанола-2), что обусловлено улучшением термодинамического качества растворителя. В области смешанных водно-спиртовых структур растворителя и в области структуры спирта (20-60 об. % спирта) отмечается постепенное ослабление полиэлектролитных свойств полиэлектролитов и переход макромолекул в более компактные конформации по сравнению с водными растворами. Доминирует усиление противоионной ассоциации вследствие значительного снижения диэлектрической проницаемости среды. При переходе от водно-метанольных к водно-этанольным и водно-пропанольным растворителям влияние спирта на конформационное и ионизационное состояние полиэлектролитов усиливается, однако проявляется только в области сохранения структуры воды и в отсутствие низкомолекулярных солей. Выявлена высокая склонность природного полиэлектролита хитозана к самоассоциации в водно-спиртовых растворах.

3. Установлено, что процесс самоорганизации анионных ПАВ в водно-спиртовых средах, в отличие от водных растворов, определяется энтальпийным фактором. Показано, что характер влияния растворителя зависит от его состава и природы. При введении 5-15 об. % этанола, 5-10 об. % пропанола-1 и 1-5 об. % бутанола-1 в водные растворы алкилсульфатов натрия спирт выступает как соПАВ, образуя смешанные мицеллы сферической формы при более низких значениях ККМ. При увеличении содержания этанола и пропанола выше 15 об. % спирт проявляет свойства соразтворителя. С увеличением длины углеводородного радикала алкилсульфатов натрия их мицеллообразующая способность в водно-спиртовых средах усиливается и проявляется большая чувствительность количественных характеристик мицелл к добавкам спирта.

4. Выявлено соответствие между особенностями физико-химического состояния полиэлектролитов и ПАВ в водно-спиртовых средах и комплексообразующей способностью катионных полиэлектролитов по отношению к алкилсульфат-ионам.

5. Продемонстрирована определяющая роль растворителя в явлении самоорганизации катионных полиэлектролитов и противоположно заряженных ПАВ и показано, что состав и природа среды являются эффективным средством управления процессом формирования комплексов полиэлектролит-ПАВ. Влияние растворителя на количественные характеристики связывания алкилсульфатов натрия, устойчивость, конформационное, фазовое состояние комплексов носит сложный характер и определяется составом и природой смешанного растворителя. Ионообменные процессы в системе полиэлектролит-ПАВ и связанные с ними конформационные изменения макромолекул полиэлектролита и фазовые превращения сохраняются в области существования структуры воды (до 30 об. % метанола, 20 об. % этанола и 10 об. % пропанола-2). В области средних и высоких концентраций спиртов комплексообразующая способность полиэлектролитов по отношению к алкилсульфат-ионам

ослабляется. Преобладающим становится дестабилизирующее влияние спирта вследствие снижения диэлектрической проницаемости среды и увеличения сродства водно-спиртовых растворителей к неполярным фрагментам полимерной цепи и ПАВ.

6. Впервые обнаружено усиление межчастичных взаимодействий катионный полиэлектролит–анионное ПАВ в смешанных растворителях с содержанием этанола и пропанола до 10-20 об. % и бутанола-1 до 1-5 об. Эффект обусловлен повышением склонности ПАВ к мицеллообразованию как в отсутствие, так и в присутствии полимеров и улучшением полиэлектролитных свойств полиэлектролитов при введении в растворитель малых добавок спиртов.

7. Показано, что процесс фазообразования в системах полиэлектролит–ПАВ–вода–спирт происходит в контролируемом диапазоне соотношения концентраций компонентов и может регулироваться путем варьирования состава и природы растворителя. Установлено, что изменение фазового поведения системы связано с образованием нерастворимых комплексов полиэлектролит–ПАВ и их агрегацией при содержании этанола до 40 об. % и пропанола до 30 об. %.

8. Установлено, что интенсивность электростатических и гидрофобных взаимодействий в системе полиэлектролит–ПАВ–смешанный растворитель можно регулировать, изменяя химическую природу полиэлектролитов (плотность ионогенных групп, молекулярная масса), ПАВ (длина углеводородного радикала), условия получения комплексов (температура, ионная сила раствора), состав и природу среды.

9. Выявлена взаимосвязь между закономерностями связывания алкилсульфатов натрия катионными полиэлектролитами в смешанных средах и коллоидно-химическими свойствами комплексов полиэлектролит–ПАВ. Показано, что варьируя состав и природу среды, можно направленно изменять объемные и поверхностные свойства систем полиэлектролит–ПАВ.

Установленные в работе физико-химические закономерности взаимодействия катионных полиэлектролитов и анионных мицеллообразующих ПАВ в водно-спиртовых средах могут быть положены в основу создания новых самоорганизующихся структурированных полимерных систем с заданными коллоидно-химическими свойствами. Результаты, полученные в работе, можно использовать для дальнейшего выявления роли растворителя в процессах самоорганизации полиэлектролитов с ПАВ и подбора оптимального растворителя для комплексообразования данных соединений. Проведенные исследования могут быть продолжены изучением межмолекулярных взаимодействий ДНК с противоположно заряженными амфифильными соединениями синтетического и природного происхождения в водно-органических средах с целью выяснения механизмов самоорганизации в биологических системах и расширения прикладного потенциала систем на основе полиэлектролитов и ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Langevin, D. Complexation of Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants in Aqueous Solutions (Review) / D. Langevin // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 147-148. – P. 170-177.
2. Thunemann, A. F. Polyelectrolyte – Surfactant Complexes (Synthesis, Structure and Materials Aspects) / A. F. Thunemann // *Prog. Polym. Sci.* – 2002. – V. 27. – № 2. – P. 1473-1572.
3. Фельдштейн, М. М. Природа взаимодействия детергентов с полипептидами и синтетическими полиэлектролитами / М. М. Фельдштейн, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов // *Молек. биология.* – 1974. – Т. 8. – Вып. 1. – С. 142-153.
4. Satake, I. Interaction of Sodium Decyl Sulfate with Poly(L-ornithine) and Poly(L-lysine) in Aqueous Solution / I. Satake, J. T. Yang // *Biopolymers.* – 1976. – V. 15. – № 11. – P. 2263-2275.
5. Goddard, E. D. Polymer-Surfactant Interaction. Part 2. Polymer and Surfactant of Opposite Charge / E. D. Goddard // *Colloids Surfaces.* – 1986. – V. 19. – № 2. – P. 301-329.
6. Hayakawa, K. Interactions Between Polymers and Cationic Surfactants / К. Hayakawa, D. N. Rubingh, P. M. Holland. – New York : Marcel Dekker, 1991. – P. 189-248.
7. Кабанов, В. А. Физико-химические основы и перспективы применения интерполиэлектролитных комплексов (Обзор) / В. А. Кабанов // *Высокомолек. соед. С.* – 1994. – Т. 36. – № 2. – С. 183-197.
8. Билалов, А. В. Ионные, конформационные и фазовые равновесия в системах линейный полиэлектролит-поверхностно-активное вещество : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Билалов Азат Вагизович. – Казань, 2006. – 347 с.

9. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман; пер. с англ. – М. : БИНОМ, 2007. – 528 с.
10. DNA Interactions with Polymers and Surfactants / ed. by R. Dias, B. Lindman. – New York : Wiley Interscience, 2008. – 416 p.
11. Lindman, B. Polyelectrolyte-Surfactant Association – from Fundamentals to Applications / B. Lindman, F. Antunes, S. Aidarova // Коллоид. журн. – 2014. – Т. 76. – № 5. – С. 635-644.
12. Govorun, E. N. Microstructuring of a Polymer Globule in Solution in the Presence of an Amphiphilic Substance / E. N. Govorun, A. S. Ushakova, A. R. Khokhlov // Polym. Sci. A. – 2012. – V. 54. – № 5. – P. 414-425.
13. Ang Peng, B. Aggregation Behavior of N-carboxyethylchitosan in Aqueous Solution: Effects of pH, Polymer Concentration, and Presence of a Gemini Surfactant / B. Ang Peng, Y. Iiang Hao, H. Kang et al. // Carbohydr. Res. – 2010. – V. 345. – P. 101-107.
14. Bakshi, M. S. Aggregates of Cationic Surfactants and Anionic Polyelectrolytes Influenced by Bulky Head Group Modifications / M. S. Bakshi, I. Kaur // Colloids Surface. A. – 2003. – V. 224. – P. 185-197.
15. Chakraborty, T. Sodium Carboxymethylcellulose–CTAB Interactiona – Detailed Thermodynamic Study of Polymer–Surfactant Interaction with Opposite Charges / T. Chakraborty, I. Chakraborty, S. Ghosh // Langmuir. – 2006. – V. 22. – P. 9905-9913.
16. Maltesh, C. Effect of Binding of Cations to Polyethylene Glycol on its Interactions with Sodium Dodecyl Sulfate/ C. Maltesh, P. Somasundaran // Langmuir. – 1992. – V. 8. – P.1926-1930.
17. Wang, C. Interactions Between Poly(Acrylic Acid) and Sodium Dodecyl Sulfate: Isothermal Titration Calorimetric and Surfactant Ion-Selective Electrode Studies / C. Wang, K. C. Tam // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 5156-5161.

18. Proietti, N. Polyelectrolyte/Surfactant Interaction: an NMR Characterization / N. Proietti, M. E. Amato, G. Masci, A. L. Segre // *Macromolecules*. – 2002. – V. 35. – P. 4365-4372.
19. Anghel, D. F. Counterion Effect of Cationic Surfactants Upon the Interaction with Poly(Methacrylic Acid) / D. F. Anghel, Sh. Saito, A. Iovescu et al. // *J. Surfactants Deterg.* – 2011. – V. 14. – P. 91-101.
20. Mohr, A. Mixtures of Cationic Copolymers and Oppositely Charged Surfactants: Effect of Polymer Charge Density and Ionic Strength on the Adsorption Behavior at the Silica–Aqueous Interface / A. Mohr, T. Nylander, L. Piculell et al. // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2012. – V. 4. – P. 1500-1511.
21. Ибрагимова, З. Х. Нестехиометричные комплексы полианионов с бифильными катионами как особый класс поверхностно-активных полиэлектролитов / З. Х. Ибрагимова и др. // *Высокомолек. соед. А.* – 1992. – Т. 34. – № 9. – С. 139 – 146.
22. Hansson, P. Self-assembly of Ionic Surfactants in Polyelectrolyte Solution: a Model for Mixtures of Opposite Charge / P. Hansson // *Langmuir*. – 2001. – V. 17. – № 14. – P. 4167-4180.
23. Lindman, B. Polymer-Surfactant Interactions - Recent Developments in Interaction of Surfactants with Polymer and Proteins / B. Lindman, K. Thalberg // *CRS Press, USA*. – 1993. – P. 5-277.
24. Babak, V. G. Kinetics of Diffusionally Induced Gelation and Ordered Nanostructure Formation in Surfactant-Polyelectrolyte Complexes Formed at Water/Water Emulsion Type Interfaces / V. G. Babak, E. A. Merkovich, L. S. Galbraikh et al. // *Mendeleev Commun.* – 2000. – V. 3. – P. 94-95.
25. Касаикин, В. А. Образование внутримолекулярной мицеллярной фазы как необходимое условие связывания амфифильных ионов противоположно заряженными полиэлектролитами / В. А. Касаикин, В. А. Ефремов, Ю. А. Захарова и др. // *ДАН*. – 1997. – Т. 34. – № 4. – С. 498-501.

26. Wasserman, A. M. Local Mobility of Micelles of New Cationic Surfactants and their Interactions with Hydrophobically Modified Polyacrylamides / A. M. Wasserman, M. V. Motyakin, L. Z. Rogovin et al. // *Polym. Sci. A.* – 2012. – V. 54. – № 11. – P. 874-882.
27. Яремко, З. М. Гидрофобные взаимодействия в водных растворах полиметакриловой кислоты и лауретсульфата натрия / З. М. Яремко, Л. Б. Федущинская, О. А. Бурка // *Журн. физ. химии.* – 2014. – Т. 88. – № 9. – С. 1350-1353.
28. Yoshida E. Self-assembly of Poly(Allylamine Hydrochloride) Through Electrostatic Interaction with Sodium Dodecyl Sulfate / E. Yoshida // *Colloid Polym. Sci.* – 2010. – V. 288. – № 12-13. – P. 1321-1325.
29. Diamant, H. Self-assembly in Mixtures of Polymers and Small Associating Molecules / H. Diamant, D. Andelman // *Macromolecules.* – 2000. – V. 33. – № 21. – P. 8050-8061.
30. Robb, I. D. Anionic Surfactants: Physical Chemistry of Surfactant Action / ed. by E. H. Lucassen-Reynders. – N. Y. : Marcel Dekker Inc., 1981. – 412 p.
31. Jain, N. Critical Aggregation Concentration in Mixed Solutions of Anionic Polyelectrolytes and Cationic Surfactants / N. Jain et al. // *Langmuir.* – 2004. – V. 20. – № 20. – P. 8496-8503.
32. Рябина, В. Р. Взаимодействие полиэлектролитных сеток с противоположно заряженными мицеллообразующими поверхностно-активными веществами / В. Р. Рябина, С. Г. Стародубцев, А. Р. Хохлов // *Высокомолек. соед. А.* – 1990. – Т. 32. – № 5. – С. 969-974.
33. Khokhlov, A. R. Collapse of Polyelectrolyte Networks Induced by their Interaction with Oppositely Charged Surfactants / A. R. Khokhlov, E. Yu. Kramarenko, E. E. Makhaeva et al. // *Macromolecules.* – 1992. – V. 25. – № 18. – P. 4779-4783.
34. Khokhlov, A. R. Conformational Transition in Polymer Gels: Theory and Experiment / A. R. Khokhlov, S. G. Starodoubtzev, V. V. Vasilevskaya // *Adv. Polym. Sci.* – 1993. – V. 109. – P. 123-171.

35. Hansson, P. Self-assembly of Ionic Surfactant in Cross-linked Polyelectrolyte Gel of Opposite Charge. A Physical Model for Highly Charged Systems / P. Hansson // *Langmuir*. – 1998. – V.14. – № 9. – P. 2269-2277.
36. Хитин и хитозан: получение, свойства, применение / под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихоревой, В. П. Варламова. – М. : Наука, 2002. – 368 с.
37. Манюров, И. Р. Определение параметров внутримолекулярного мицеллообразования в системе полиэлектролит-поверхностно-активное вещество в рамках “двухфазной” модели раствора полимера / И. Р. Манюров, А. В. Билалов, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // *Высокомолек. соед. Б*. – 1996. – Т. 38. – № 8. – С. 1411-1414.
38. Паутов, В. Д. Определение констант диссоциации комплексов полиэлектролитов и ионами поверхностно-активных веществ методом поляризованной люминесценции / В. Д. Паутов, Е. В. Ануфриева, А. Б. Кирпач и др. // *Высокомолек. соед. А*. – 1988. – Т. 30. – № 10. – С. 2219-2224.
39. Pautov, V. D. Relaxation Properties and Complex Formation of Copolymers of 2-deoxy-2-methacrylamido-D-glucose and Unsaturated Acids / V. D. Pautov, T. N. Nekrasova, T. D. Anan'eva et al. // *Polym. Sci. A*. – 2013. – V. 55. – № 3. – P. 171-176.
40. Zimm, B. N. Theory of the Phase Transition between Helix and Random Coil in Polypeptide Chains / B. N. Zimm, J. K. Bragg // *J. Chem. Phys.* – 1959. – V. 31. – № 2. – P. 526-535.
41. Александровская, С. А. Межмолекулярные взаимодействия поли-1-бутил-2-метил-5-винилпиридиний бромида с анионными ПАВ в водных растворах / С. А. Александровская, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // *Высокомолек. соед. Б*. – 1984. – Т. 26. – № 4. – С. 280-283.
42. Третьякова, А. Я. Связывание солей высших карбоновых кислот поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромидом в водных растворах / А. Я. Третьякова, А. В. Билалов, В. П. Барабанов // *Вестник Казан. технол. ун-та*. – 1998. – № 2. – С. 28-34.

43. Chandar, P. Fluorescence Probe Investigation of Anionic Polymer-Cationic Surfactant Interactions / P. Chandar, P. Somasundaran, N. J. Turro // *Macromolecules*. – 1988. – V. 21. – № 2. – P. 950-953.
44. Pyshkina, O. A. Complexes of Nucleic Acids with Oppositely Charged Amphiphilic Ions in Aqueous and Organic Solutions / O. A. Pyshkina, V. G. Sergeyev // *Polym. Sci. C*. – 2012. – V. 54. – № 7. – P. 48-56.
45. Билалов, А. В. Переход клубок – глобула в водных растворах кватернизованных производных поли-4-винилпиридина и додецилсульфата натрия / А. В. Билалов, И. Р. Манюров, А. Я. Третьякова // *Высокомолек. соед. А*. – 1996. – Т. 38. – № 1. – С. 94-102.
46. Галаев, И. Ю. Умные полимеры в биотехнологии и медицине / И. Ю. Галаев // *Успехи химии*. – 1995. – Т. 64. – № 5. – С. 505-524.
47. Zakharova, J. A. Effect of Phase Transitions in the Solutions of the Complexes of Ionic Surfactants with Oppositely Charged Polyelectrolytes on the Molecular Mobility of Surfactant Ions Inside Intracomplex Micelles / J. A. Zakharova, M. V. Otdel'nova, I. I. Aliev et al. // *Colloid J*. – 2002. – V. 64. – № 2. – P. 149-154.
48. Hansson, P. Phase Behavior of Aqueous Polyion-Surfactant Ion Complex Salts: a Theoretical Analysis / P. Hansson // *J. Colloid Interface Sci*. – 2009. – V. 332. – Issue 1. – P. 183-193.
49. Kizilay, E. Phase Behavior of Polymer-Surfactant Systems in Relation to Polymer-Polymer and Polymer-Surfactant Mixture / E. Kizilay, A. B. Kayitmazer, P. L. Dubin // *Adv. Colloid Interface Sci*. – 2011. – V. 167. – P. 24-36.
50. Ефремов, В. А. Модель диспропорционирования в интерполимерных реакциях / В. А. Ефремов, А. Р. Хохлов, Ю. В. Ишкина // *Высокомолек. соед. А*. – 1992. – Т. 34. – № 6. – С. 37-40.
51. Третьякова, А. Я. Потенциометрическое исследование связывания додецилсульфата натрия синтетическими катионными полиэлектролитами на основе винилпиридина в водных средах / А. Я.

- Третьякова, А. В. Билалов, В. П. Барабанов // *Высокомолек. соед. А.* – 1992. – Т. 34. – № 5. – С. 86-90.
52. Мусабеков, К. Б. Взаимодействие сополимеров N-винилпирролидона с додецилсульфокислотой в водных растворах / К. Б. Мусабеков, Н. И. Спицина, М. В. Соловский и др. // *Вестник АН Каз. ССР.* – 1984. – № 10. – С. 42-47.
53. Petzold, G. Interaction of Cationic Surfactant and Anionic Polyelectrolytes in Mixed Aqueous Solutions / G. Petzold et al. // *Colloids Surfaces. A.* – 2008. – V. 319. – P. 43-50.
54. Мусабеков, К. Б. Взаимодействие синтетических полиэлектролитов с ПАВ / К. Б. Мусабеков, Ж. А. Авилов, Г. В. Самсонов // *Коллоид. журн.* – 1978. – Т. 40. – № 4. – С. 694-699.
55. Otdel'nova, M. V. The Degree of Polymerization of Poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium) Has a Crucial Effect on the Molecular Organization of Its Complexes with Dodecyl Sulfate in Aqueous Solutions / M. V. Otdel'nova, J. A. Zakharova, E. M. Ivleva et al. // *Doklady of Chemistry.* – 2002. – V. 387. – №. 1-3. – P. 293-296.
56. Tedeschi, A. M. Influence of the Alkyl Tail Length on the Anionic Surfactant-PVP Interaction / A. M. Tedeschi et al. // *J. Solution Chem.* – 2006. – V. – 35. – № 7. – P. 951-968.
57. Паутов, В. Д. Взаимодействие полиэлектролитов с ионами ПАВ в водно-солевых растворах / В. Д. Паутов, А. Б. Кирпач, Е. В. Ануфриева и др. // *Высокомолек. соед. Б.* – 1990. – Т. 32. – № 2. – С. 133-136.
58. Otdel'nova, M. V. Reversible Temperature-induced Transformations of Poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium) Complexes with Dodecyl Sulfate in Aqueous Salt Solutions / M. V. Otdel'nova, J. A. Zakharova, E. M. Ivleva et al. // *Polym. Sci. A.* – 2006. – V. 48. – № 4. – P. 413-421.
59. Izumrudov, V. A. Soluble Polyelectrolyte Complexes of Biopolymers / V. A. Izumrudov // *Polym. Sci. A.* – 2012. – V. 54. – № 7. – P. 513-520.

60. Gainanova, G. A. Aggregation and Catalysis in a Nonionic Surfactant-Polyethylenimine-Chloroform System / G. A. Gainanova, E. P. Zhil'tsova, L. A. Kudryavtseva et al. // Colloid J. – 2006. – V. 68. – № 5. – P. 533-540.
61. Bakeev, K. N. Structure and Properties of Polyelectrolyte-Surfactant Nonstoichiometric Complexes in Low-Polarity Solvents / K. N. Bakeev, Y. M. Shu, A. B. Zezin et al. // Macromolecules. – 1996. – V. 29. – № 4. – P. 1320-1325.
62. Mel'nikov, A. B. Structure and Molecular Characteristics of Complexes of Sulfonated Polystyrene with Surfactant Molecules in m-Xylene / A. B. Mel'nikov, E. A. Antonov, E. I. Ryumtsev et al. // Polym. Sci. A. – 2003. – V. 45. – № 9. – P. 915-920.
63. MacKnight, W. J. Self-Assembled Polyelectrolyte-Surfactant Complexes in Nonaqueous Solvents and in the Solid State / W. J. MacKnight, E. A. Ponomarenko, D. A. Tirrell // Acc. Chem. Res. – 1998. – V. 31. – № 12. – P. 781-788.
64. Пышкина, О. А. Высокомолекулярную ДНК можно растворить в малополярных органических растворителях путем комплексообразования с анионными поверхностно-активными веществами / О. А. Пышкина, В. Г. Сергеев, А. Б. Зезин // ДАН. – 1996. – Т. 348. – № 4. – С. 496-498.
65. Polushina, G. E. Electrooptical and Dynamic Properties of Polypeptide-low-molecular-mass Surfactant Complexes in Organic Solvents / G. E. Polushina, E. I. Ryumtsev, A. V. Lezov, E. A. Lysenko // Polym. Sci. A. – 2004. – V. 46. – № 5. – P. 491-497.
66. Лезов, А. В. Структура и конформация молекул комплекса полипептид-катионное поверхностно-активное вещество в органических растворителях / А. В. Лезов, А. Б. Мельников, Г. Е. Полушина и др. // Высокомолек. соед. А. – 2001. – Т. 43. – № 9. – С. 1481-1487.

67. Лезов, А. В. Электрооптика растворов биополимеров и их комплексов / А. В. Лезов, Г. Е. Полушина // Высокомолек. соедин. С. – 2012. – Т. 54. – № 7. – С. 1095-1105.
68. Lezov, A.V. The Structure and Conformation of a Poly(L-lysiniun) Cation Complex with an Anionic Surfactant in Chloroform and Isopropyl Alcohol / A.V. Lezov, A. B. Mel'nikov, G. E. Polushina et al. // Polym. Sci. A. – 2002. – V. 44. – № 7. – P. 703-708.
69. Изумрудов, В. А. Конкурентные реакции в водно-спиртовых растворах интерполиэлектrolитного комплекса и анионного поверхностно-активного вещества / В. А. Изумрудов, Т. А. Коробко // Вестник Москов. ун-та. – Сер. 2 : Химия. – 1997. – Т. 38. – № 3. – С. 188-191.
70. Кабанов, В. А. Состав растворителя влияет на направление конкурентных реакций в трехкомпонентных системах сетчатый полианион-линейный поликатион-анионное ПАВ / В. А. Кабанов, А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева и др. // ДАН. – 1998. – Т. 358. – № 6. – С. 786-789.
71. Machaeva, E. E. Reentrant Conformational Transition of Polyelectrolyte Network in Water Alcohol Mixtures in the Presence of Oppositely Charged Surfactant / E. E. Machaeva, S. G. Starodubzev // Polym. Bull. – 1993. – V. 30. – P. 327-331.
72. Vasserman, A. M. The Effect of Organic Additives on the Local Dynamics of Polyelectrolyte-Surfactant Complexes / A. M. Vasserman, I. I. Aliev, M. V. Motyakin et al. / Colloid J. – 2006. – V. 68. – № 6. – P. 679-685.
73. Khandurina, Yu. V. Stability of Polycomplexes of Network Polyelectrolytes with Surface-active Substances in Aqueous-Salt and Aqueous-Organic Media / Yu. V. Khandurina, V. B. Rogacheva, A. B. Zezin, V. A. Kabanov // Polym. Sci. A. – 1994. – Т. 36. – № 2. – С. 241-246.
74. Fukui, H. Thermodynamic Effects of Alcohol Additives on the Cooperative Binding of Sodium Dodecyl Sulfate to a Cationic Polymer / H. Fukui, I. Satake, K. Hayakawa // Langmuir. – 2002. – V. 18. – № 11. – P. 4465-4470.

75. Satake, I. The Cooperative Binding of Surfactant Ion to Polyelectrolyte in Mixed Solvents / I. Satake, T. Hatakenaka, T. Maeda // *Pep. Fac. Sci. Kagoshima University*. – 1994. – № 27. – P. 35-43.
76. Lukashenko, S. S. Systems Based on the Hydrophobically Modified Poly(Ethylene Imine)s and Surfactants: Aggregation and Catalysis / S. S. Lukashenko, A. V. Yurina, T. N. Pashirova et al. // *Colloid J.* – 2008. – V. 70. – № 3. – P. 317-326.
77. Sergeeva, I. P. Regularities of the Two-layer Adsorption of Anionic Surfactant and Cationic Polyelectrolyte on the Fused Quartz Surface / I. P. Sergeeva, T. B. Ermakova, A. D. Anuchkina et al. // *Colloid J.* – 2005. – V. 67. – № 4. – P. 520-521.
78. Staples, E. Organization of Polymer-Surfactant Mixtures at the Air-Water Interface: Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(Dimethyldiallyl Ammonium Chloride) / E. Staples et al. // *Langmuir*. – 2002. – V. 18. – № 4. – P. 5147-5153.
79. Bahramian, A. The Adsorption Behavior of Ionic Surfactants and their Mixtures with Nonionic Polymers and with Polyelectrolytes of Opposite Charge at the Air-Water Interface / A. Bahramian, R. K. Thomas, J. Penfold // *J. Phys. Chem. B*. – 2014. – V. 118. – 10. – P. 2769-2783.
80. Вихорева, Г. А. Комплексообразование в системе додецилсульфат натрия–хитозан / Г. А. Вихорева, В. Г. Бабак, Е. Ф. Галич, Л. С. Гальбрайт // *Высокомолек. соед. А*. – 1997. – Т. 39. – № 6. – С. 947-952.
81. Меркович, Е. А. Строение и свойства продуктов модификации производных хитина поверхностно-активными веществами и композиции на их основе : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Меркович Елена Александровна. – Москва, 2000. – 150 с.
82. Barany, S. Effect of Polyelectrolytes and Polyelectrolyte Mixtures on the Electrokinetic Potential of Dispersed Particles. 1. Electrokinetic Potential of Polystyrene Particles in Solutions of Surfactants, Polyelectrolytes and their

- Mixtures / S. Barany, J. Skvarla // *Colloid J.* – 2013. – V. 75. – № 2. – P. 147-153.
83. Petzold, G. Polyelectrolyte Complexes in Flocculation Applications / G. Petzold, S. Schwarz // *Macromolecules.* – 2014. – V. 256. – P. 25-66.
84. Таубаева, Р. Электрокинетический потенциал и флокуляция суспензий бентонита в растворах ПАВ, полиэлектролитов и их смесей / Р. Таубаева, Р. Месарош, К. Мусабеков, Ш. Барань // *Коллоид. журн.* – 2015. – Т. 77. – № 1. – С. 100-106.
85. Shulevich, Y. V. Purification of Fat-containing Wastewater with a Complex Based on Poly-N,N,N,N-trimethyl[methacryloyloxyethyl]Ammonium Methyl Sulfate and Sodium Dodecyl Sulfate / Y. V. Shulevich, T. K. Nguen, A. V. Navrotskii, I. A. Novakov // *Russian J. Appl. Chem.* – 2009. – V. 82. – № 9. – P. 1582-1586.
86. Панарин, Е. Ф. Биологическая активность синтетических полиэлектролитных комплексов ионогенных поверхностно-активных веществ / Е. Ф. Панарин, В. В. Копейкин // *Высокомолек. соед. С.* – 2002. – Т. 44. – № 12. – С. 2340-2351.
87. Риного, М. ПАВ-полиэлектролитные комплексы на основе производных хитина / М. Риного, Н. Р. Кильдеева, В. Г. Бабак // *Рос. хим. журн.* – 2008. – Т. LII. – № 1. – С. 84-90.
88. Hutin, M. From Molecular Structure to Macromolecular Organization: Keys to Design Supramolecular Biomaterials / M. Hutin, E. Burakowska-Meise, W. P. J. Appel et al. // *Macromolecules.* – 2013. – V. 46. – № 21. – P. 8528-8537.
89. Kasyanenko, N. A. DNA-Polymer Complexes for Gene Therapy / N. A. Kasyanenko, L. A. Lysyakova, B. A. Dribinskii // *Polym. Sci. C.* – 2012. – V. 54. – № 1. – P. 57-68.
90. Kostina, N. Yu. Water-soluble Polyplexes of Modified Chitosan / N. Yu. Kostina, M. Yu. Gorshkova, V. A. Izumrudov // *Polym. Sci. A.* – 2011. – V. 53. – № 10. – P. 947-954.

91. Borodina, T. N. Polyelectrolyte Microcapsules As the Systems for Delivery of Biologically Active Substances / T. N. Borodina, L. D. Rumsh, S. M. Kunizhev, G. B. Sukhorukov // *Biomedical Chem.* – 2008. – V. 2. – № 1. – P. 88-93.
92. Shimanovich, U. Protein micro- and nano-capsules for biomedical applications / U. Shimanovich, G. J. L. Bernardes, T. P. J. Knowles, A. Cavaco-Paulo // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 1361-1371.
93. Fuoss, R. M. Polyelectrolytes / R. M. Fuoss // *Disc. Faraday Soc.* – 1951. – V. 11. – P. 125-134.
94. Кабанов В.А. От синтетических полиэлектролитов к полимер-субъединичным вакцинам (Обзор) // *Высокомолекулярное соединение*. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 759-782.
95. Зезин, А. Б. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов / А. Б. Зезин, В. А. Кабанов // *Успехи химии*. – 1982. – Т. 51. – № 9. – С. 1447-1483.
96. Бартнев, Г. М. Физика полимеров / Г. М. Бартнев, С. Я. Френкель. – Л. : Химия, 1990. – 432 с.
97. Бектуров, Е. А. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах / Е. А. Бектуров, З. Х. Бакауова. – Алма-Ата : Наука, 1981. – 248 с.
98. Барабанов, В. П. Растворы полиэлектролитов. Избранные статьи / В. П. Барабанов. – М. : ЗАО «Отраслевые ведомости», 2003. – 248 с.
99. Boltoa, V. Organic Polyelectrolytes in Water Treatment / V. Boltoa, J. Gregory // *Water research*. – 2007. – V. 41. – № 12. – P. 2301-2324.
100. Kumar, A. Smart Polymer: Physical Forms and Bioengineering Applications / A. Kumar, A. Srivastava, I. Y. Galaev, B. Mattiasson // *Prog. Polym. Sci.* – 2007. – V. 32. – № 2. – P. 1205-1237.
101. Mihai, M. pH-Sensitive Nanostructured Architectures Based on Synthetic and/or Natural Weak Polyelectrolytes / M. Mihai, I. Stoica, S. Schwarz // *Colloid Polym. Sci.* – 2011. – V. 289. – P. 1387-1396.

102. Mansouri, S. Investigation of Layer-by-layer Assembly of Polyelectrolytes on Fully Functional Human Red Blood Cells in Suspension for Attenuated Immune Response / S. Mansouri, M. Tabrizian, F. M. Winnik, Y. Merhi // *Biomacromolecules*. – 2011. – V. 12. – № 3. – P. 582-592.
103. Vorob'eva, A. I. Copolymer of N,N-Diallyl-N,N-Dimethylammonium Chloride with Sulfur Dioxide as Carrier of Drugs / A. I. Vorob'eva, M. S. Babaev, F. A. Sataeva // *Russian J. Appl. Chem.* – 2012. – V. 11. – P. 1758-1763.
104. Zhang, Y. Advanced Materials and Processing for Drug Delivery: The Past and the Future / Y. Zhang, H. F. Chan, K. W. Leong // *Adv. Drug Delivery Rev.* – 2013. – V. 65. – P. 104-120.
105. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Химия, 1968. – 536 с.
106. Holm, C. Polyelectrolyte Theory / C. Holm et al. // *Adv. Polym. Sci.* – 2004. – V. 166. – P. 67-111.
107. Dobrynin, A. V. Theory of Polyelectrolytes in Solutions and at Surfaces / A. V. Dobrynin, A. M. Rubinstein // *Prog. Polym. Sci.* – 2005. – V. 30. – P. 1049-1118.
108. Manning, G. S. Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions / G. S. Manning // *J. Chem. Phys.* – 1969. – V. 51. – № 3. – P. 924-938.
109. Morawetz, H. Polyelectrolyte Solutions: Phenomena and Interpretation / H. Morawetz // *ACS Symposium Series*. – 2006. – V. 937. – P. 1-18.
110. Koda, S. Study on Segmental Motion and Ion Binding in Polyelectrolyte Solutions by Ultrasonic Spectroscopy / S. Koda et al. // *J. Solution Chem.* – 2004. – V. 33. – № 6-7. – P. 747-760.
111. Volk, N. Conformation and Phase Diagrams of Flexible Polyelectrolytes / N. Volk et al. // *Adv. Polym. Sci.* – 2004. – V. 166. – P. 29-65.

112. Ivanov, V. A. Computer Simulation of Stiff-chain Polymers / V. A. Ivanov, J. A. Martemyanova, A. S. Rodionova, M. R. Stukan // *Polym. Sci. C.* – 2013. – V. 55. – № 1. – P. 4-22.
113. Fredrickson, G. H. The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers / G. H. Fredrickson. – Oxford : Clarendon Press, 2006. – 437 p.
114. Флори, П. Статистическая механика цепных молекул / П. Флори. – М. : Мир, 1971. – 432 с.
115. Де Жен, П. Идеи скейлинга в физике полимеров / П. Де Жен / Пер. с франц. под ред. И. М. Лифшица. – М.: Мир, 1982. – 368 с.
116. Гросберг, А. Ю. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики / А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов. – М. : ООО ИД «Интеллект», 2010. – 304 с.
117. Wang, Q. Self-Consistent Field Theory of Polyelectrolyte Systems / Q. Wang, T. Taniguchi, G. H. Fredrickson // *J. Chem. Phys. B.* – 2004. – V. 108. – P. 6733-6744.
118. Nogovitsyn, E. A. Development of the Theory of a Self-consistent Field for Polyelectrolyte Solutions / E. A. Nogovitsyn, Yu. A. Budkov // *Russian J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 85. – № 8. – P. 1363-1368.
119. Будков, Ю. А. Теоретико-полевая модель электролитической диссоциации в растворах полиэлектролитов / Ю. А. Будков, Е. А. Ноговицын, А. Л. Колесников, М. Г. Киселев // *Журн. физ. химии.* – 2013. – V. 87. – № 11. – С. 1962-1968.
120. Lammertz, S. A Model for the Gibbs Energy of Aqueous Solutions of Polyelectrolytes / S. Lammertz et al. // *Fluid Phase Equilibria.* – 2009. – V. 280. – P. 132-143.
121. Kerscher, B. Nanostructured Polymeric Ionic Liquids / B. Kerscher, F. Schüler, A. K. Appel et al. // *Adv. Polym. Sci.* – 2013. – V. 262. – P. 431-446.
122. Крамаренко, Е. Ю. Полиэлектrolитные сетки как высокочувствительные полимеры / Е. Ю. Крамаренко, О. Е. Филиппова, А. Р. Хохлов // *Высокомолек. соед. С.* – 2006. – Т. 48. – № 7. – С. 1216-1240.

123. Diao, H. High Performance Cross-linked Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) - based Proton Exchange Membranes for Fuel Cells / H. Diao, F. Yan, L. Qiu et al. // *Macromolecules*. – 2010. – V. 43. – № 15. – P. 6398-6405.
124. Rud, O. V. Conformational Properties and Interaction of Polyelectrolyte pH-Sensitive Stars / O. V. Rud, T. M. Birshtein // *Polym. Sci. A*. – 2013. – V. 55. – № 12. – P. 757-771.
125. Xu, W. Thermo-induced Limited Aggregation of Responsive Star Polyelectrolytes / W. Xu, I. Choi, V. V. Tsukruk et al. // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47. – № 6. – P. 2112-2121.
126. Ishizu, K. Electrostatic Interaction of Anionic/Nonionic Polyelectrolyte Prototype Copolymer Brushes with Cationic Linear Polyelectrolyte / K. Ishizu, K. Toyoda, T. Furukawa, A. Sogabe // *Macromolecules*. – 2004. – V. 37. – № 10. – P. 3954-3957.
127. Stapert, H. R. Polyion Complex Micelles Encapsulating Light-harvesting Ionic Dendrimer Zinc Porphyrins / H. R. Stapert, N. Nishiyama, K. Kataoka // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – № 21. – P. 8182-8188.
128. Петров, Р. В. Иммуногены и вакцины нового поколения / Р. В. Петров, Р. М. Хаитов. – М. : Гэотар-Медиа, 2011. – 245 с.
129. Garg, G. Anion Effects on Anti-microbial Activity of Poly[1-Vinyl-3-(2-Sulfoethyl Imidazolium Betaine)] / G. Garg, G. S. Chauhan, R. Gupta, J. H. Ahn // *J. Colloid Interface Sci*. – 2010. – V. 344. – № 1. – P. 90-96.
130. Mintzer, M. A. Nonviral Vectors for Gene Delivery / M. A. Mintzer, E. E. Simanek // *Chem. Rev*. – 2009. – V. 109. – № 2. – P. 259-302.
131. Navrotskii, A.V. Influence of Medium pH on the Flocculation of Dispersions by Pyridinium Polyelectrolytes / A.V. Navrotskii, S. S. Dryabina, Zh. N. Malysheva и др. // *Colloid J*. – 2003. – V. 65. – № 6. – P. 752-756.
132. Sitnikova, T. A. Physicochemical and Biological Properties of Polyampholytes: Quaternized Derivatives of Poly(4-vinylpyridine) /

T. A. Sitnikova, A. A. Rakhnyanskaya, E. G. Yaroslavova et al.

// *Polym. Sci. A.* – 2013. – V. 55. – № 3. – P. 163-170.

133. Новикова, И. Р. Взаимодействие частично кватернизованного поли-4-винилпиридина и его смесей с анионными ПАВ в водной среде : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Новикова Ирина Рашидовна. – Казань, 1985. – 18 с.
134. Navrotskii A. V. Formation of Floes and Sediments in the Presence of Cationic Polyelectrolytes / A. V. Navrotskii, S. S. Dryabina, Zh. N. Malysheva, I. A. Novakov // *Colloid J.* – 2003. – V. 65. – № 3. – P. 335-340.
135. Chitin and Chitosan. Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Application / Ed. by G. Skjak-Brek, T. Anthonsen, P. Sandford. – London, New York : Elsevier Applied Science, 1989. – P. 813-828.
136. Material Science of Chitin and Chitosan / Ed. by T. Uragami, S. Tokura. – Tokyo : Springer, 2006. – 284 p.
137. Aranaz, I. Functional Characterization of Chitin and Chitosan / I. Aranaz, M. Mengibar, R. Harris et al. // *Curr. Chem. Biology.* – 2009. – № 3. – P. 203-230.
138. Gorshkova, M. Yu. Nonstoichiometric Polyelectrolyte Complexes of Chitosan Soluble in Neutral Solutions / M. Yu. Gorshkova, I. F. Volkova, V. A. Izumrudov // *Polym. Sci. A.* – 2010. – V. 52. – № 4. – P. 368-373.
139. Hussein, M. H. M. Preparation of Some Chitosan Heavy Metal Complexes and Study of its Properties / M. H. M. Hussein, M. F. El-Hady, W. M. Sayed , H. Hefni // *Polym. Sci. A.* – 2012. – V. 54. – № 2. – P. 244-251.
140. Rinaudo, M. Chitin and chitosan : Properties and applications / M. Rinaudo // *Prog. Polym. Sci.* – 2006. – V. 3. – № 7. – P. 603-632.
141. Chen, M. C. Chitosan : Its Applications in Drug-eluting Devices / M. C. Chen, F. L. Mi, Z. X. Liao, H. W. Sung // *Adv. Polym. Sci.* – 2011. – V. 243. – № 3. – P. 185-230.

142. Liu, X. Chitosan-based Biomaterials for Tissue Repair and Regeneration (Review) / X. Liu, L. Ma, Z. Mao, C. Gao // *Adv. Polym. Sci.* – 2011. – V. 244. – № 1. – P. 81-128.
143. Krajewska, B. Application of Chitin and Chitosan Based Materials for Enzyme Immobilizations (Review) / B. Krajewska // *Enzyme and Microbial Technology.* – 2004. – V. 35. – P. 126-139.
144. Bratskaya, S. Yu. Flocculation of Humic Substances and their Derivatives with Chitosan / S. Yu. Bratskaya, V. A. Avramenko, S. V. Sukhoverkhov, S. Schwarz // *Colloid J.* – 2002. – V. 64. – № 6. – P. 756-761.
145. No, H. K. Application of Chitosan for Treatment of Wastewaters / H. K. No, S. P. Meyers // *Rev. Environmental Contamination and Toxicology.* – 2000. – V. 163. – P. 1-28.
146. Абдуллин, В. Ф. Физико-химические свойства хитозана из разных сырьевых источников / В. Ф. Абдуллин, А. Б. Шиповская, В. И. Фомина // *Хим. волокна.* – 2008. – № 1. – С. 33-36.
147. Kulikov, S. Molecular Weight and pH Aspects of the Efficacy of Oligochitosan Against Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) / S. Kulikov, V. Tikhonov, I. Blagodatskikh et al. // *Carbohydr. Polym.* – 2012. – V. 87. – № 1. – P. 545-550.
148. Филиппова, О. Е. Хитозан и его гидрофобные производные: получение и агрегация в разбавленных водных растворах / О. Е. Филиппова, Е. В. Корчагина // *Высокомолек. соед. А.* – 2012. – Т. 54. – № 7. – С. 1130-1152.
149. Popa-Nita, S. Continuum of Structural Organization from Chitosan Solutions to Derived Physical Forms / S. Popa-Nita, P. Alcouffe, L. David et al. // *Biomacromolecules.* – 2010. – V. 11. – № 1. – P. 6-12.
150. Qu, X. Carbohydrate-based Micelle Clusters which Enhance Hydrophobic Drug Bioavailability by up to 1 Order of Magnitude / X. Qu, V. V. Khutoryanskiy, A. Stewart et al. // *Biomacromolecules.* – 2006. – V. 7. – № 12. – P. 3452-3459.

151. Ortona, O. The Aggregative Behavior of Hydrophobically Modified Chitosans with High Substitution Degree in Aqueous Solution / O. Ortona, G. D'Errico, G. Mangiapia, D. Ciccarelli // *Carbohydr. Polym.* – 2008. – V. 74. – № 1. – P. 16-22.
152. Кочнев, А. М. Физикохимия полимеров / А. М. Кочнев, А. Е. Заикин, С. С. Галибеев и др. – Казань : Изд-во «ФЭН», 2003. – 512 с.
153. Гросберг, А. Ю. Как два метра ДНК размещаются в клеточном ядре? Полимерные модели с топологическими ограничениями и данные экспериментов / А. Ю. Гросберг // *Высокомолек. соедин. А.* – 2012. – Т. 54. – № 7. – С. 963-974.
154. Курмаева, А. И. Электропроводность растворов полиэлектролитов на основе солей метакриловой кислоты в диметилформамиде / А. И. Курмаева, В. П. Барабанов // *Электрохимия.* – 1987. – Т. 3. – № 6. – С. 734-738.
155. Brenerman, M. L. On the Interaction of Single-Charged Counterion with a Macroion in Arbitrary Media / M. L. Brenerman, I. R. Manyurov, V. P. Barabanov et al. // *J. Polym. Sci. B.* – 1997. – V. 35. – P. 33-46.
156. Volkov, E. V. Dual Polyelectrolyte-Ionomer Behavior of Poly(acrylic acid) in Methanol. 2. Salt Solutions / E. V. Volkov, O. E. Filippova, A. R. Khokhlov // *Colloid J.* – 2004. – V. 66. – № 6. – P. 746-749.
157. Лебедев, В. Т. Самоорганизация иономеров сульфополистирола в растворителях низкой полярности / В. Т. Лебедев, А. Б. Мельников, Л. В. Виноградова // *Высокомолек. соедин. С.* – 2010. – Т. 52. – № 7. – С. 1348-1359.
158. Andreeva, L. N. Conformation Properties of Poly(N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate) Macromolecules in Various Solvents / L. N. Andreeva, S. V. Bushin, M. A. Bezrukova // *Russian J. Appl. Chem.* – 2012. – V. 85. – № 3. – P. 417-425.
159. Andreeva, L. N. Molecular, Conformational, and Optical Characteristics of Poly(dodecylammonium-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) in Organic

- Solvents / L. N. Andreeva, M. A. Bezrukova, S. V. Bushin et al. // *Polym. Sci. A.* – 2013. – V. 55. – № 5. – P. 289-294.
160. Jordens, S. Disassembly and Reassembly of Amyloid Fibrils in Water-Ethanol Mixtures / S. Jordens, J. Adamcik, I. Amar-Yuli, R. Mezzenga // *Biomacromolecules.* – 2011. – V. 12. – № 1. – P. 187-193.
161. Budtov, V. P. Thermodynamics and Viscosities of Dilute Polymer Solutions in Binary Solvents / V. P. Budtov, N. G. Bel'nikovich, L. S. Litvinova // *Polym. Sci. A.* – 2010. – V. 52. – № 4. – P. 362-367.
162. Kawaguchi, D. Counterion Binding and Ionomer Like Behaviour of Quaternized Poly-4-Vinyl Pyridine in Aqueous Alcohols / D. Kawaguchi, S. Kawauchi, M. Saton, J. Komiyama // *Polym. Sci. A.* – 1998. – V. 39. – № 6-7. – P. 1387-1392.
163. Kotlyarevskaya, O. O. Hydrodynamic Behavior of N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate-Based Polyelectrolytes in Mixed Solvents / O. O. Kotlyarevskaya, V. A. Navrotskii, M. V. Orlyanskii et al. // *Polym. Sci. A.* – 2005. – V. 47. – № 3. – P. 508-514.
164. Böhme, U. Effective Charge of Polyelectrolytes as a Function of the Dielectric Constant of a Solution / U. Böhme, U. Scheler // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – V. 309. – P. 231-235.
165. Радугин, М. В. Зависимость энтальпии растворения поливинилпирролидона от состава растворителя вода-этанол при 298 К / М. В. Радугин, Т. Н. Лебедева, А. Н. Прусов, А. Г. Захаров // *Журн. физ. химии.* – 2011. – Т. 85. – № 5. – P. 987-989.
166. Русанов, А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Русанов. – СПб. : Химия, 1992. – 280 с.
167. Смирнова, Н. А. Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ / Н. А. Смирнова // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 74. – № 2. – С. 138-154.
168. Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution / ed. by K. L. Mittal. – New York : Marcel Dekker Inc., 2004. – 719 p.

169. Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena* / M. J. Rosen. – Canada : John Wiley & Sons, 2004. – 444 p.
170. Израелашвили, Д. Н. Межмолекулярные и поверхностные силы / Д. Н. Израелашвили; под ред. И. В. Яминского. – М. : Научный мир, 2011. – 456 с.
171. Antonietti, M. Vesicles and Lipoosomes: a Self-assembly Principle Beyond Lipids / M. Antonietti, S. Foster // *Adv. Materials*. – 2003. – V. 15. – № 16. – P. 1323-1333.
172. Arkhipov, V. P. Binding of Solvent Molecules by Micelles of Ionic Surfactants / V. P. Arkhipov, Z. S. Idiyatullin // *Russian J. Phys. Chem. A*. – 2012. – V. 86. – № 1. – P. 142-146.
173. Semashko, O. V. Simulation of the Electrical Double Layer of a Spherical Micelle of an Anionic Substance with Regard to the Solvent Structure / O. V. Semashko, S. V. Burov, E. N. Brodskaya // *Colloid J*. – 2009. – V. 71. – № 6. – P. 846-851.
174. Zhao, S. Hydrocarbon Chain Packing in The Micellar Core of Surfactants Studied by ¹H NMR Relaxation / S. Zhao et al. // *Colloid Polym. Sci*. – 1998. – V. 276. – P. 1125-1130.
175. Perez, M. Q. Interaction Potentials, Structural Ordering and Effective Charges in Dispersions of Charged Colloidal Particles / M. Q. Perez, J. C. Fernandez, R. H. Alvarez // *Adv. Colloid Interface Sci*. – 2002. – V. 95. – № 2-3. – P. 295-315.
176. Us'yarov, O. G. Critical Micellization Concentration of Ionic Surfactants: Comparison of Theoretical and Experimental Results / O. G. Us'yarov // *Colloid J*. – 2004. – V. 66. – № 5. – P. 612-615.
177. Dutkiewicz, E. Effect of Electrolytes on the Physicochemical Behaviour of Sodium Dodecylsulphate Micelles / E. Dutkiewicz, A. Jakubowska // *Colloid Polym. Sci*. – 2002. – V. 280. – P. 1009-1014.
178. Усъяров, О. Г. Двойной электрический слой ионных ПАВ в присутствии фонового электролита. 1. Умеренно концентрированные мицеллярные

растворы додецилсульфата натрия / О. Г. Усъяров // Коллоид. журн. – 2007. – Т. 69. – № 1. – С. 111-117.

179. Kuhn, H. The Phenomenon of Water Penetration into Sodium Octanoate Micelles Studied by Molecular Dynamics Computer Simulation / H. Kuhn, B. Breitzke, H. Rehage // Colloid Polym. Sci. – 2000. – V. 276. – P. 824-832.
180. Grinin, A. P. Thermodynamic Characteristics of a Spherical Molecular Surfactant Aggregate in a Quasi-droplet Model / A. P. Grinin, A. I. Rusanov, F. M. Kuni, A. K. Shchekin // Colloid J. – 2003. – V. 65. – № 2. – P. 145-154.
181. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение / А. А. Абрамзон. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1992. – 304 с.
182. Podchasskaya, E. S. The Effect of a Background Electrolyte on the Premicellar Association and Average Activity of Sodium Dodecyl Sulfate Ions / E. S. Podchasskaya, O. G. Us'yarov // Colloid J. – 2005. – V. 67. – № 2. – P. 206-212.
183. Milton, J. R. Surfactants and Interfacial Phenomena / J. R. Milton. – Third Edition. – Hoboken : Wiley-VCH, 2004. – 464 p.
184. Atwood, D. Surfactants Systems: Their Chemistry, Pharmacy, and Biology / D. Atwood, A. T. Florence. – New York : Chapman and Hall, 1983. – 285 p.
185. Hong-Un, K. Description of Temperature Dependence of Critical Micelle Concentration / K. Hong-Un, L. Kyung-Hee // Bull. Korean Chem. Soc. – 2003. – V. 24. – № 10. – P. 1449-1454.
186. Gradzielski, M. Investigations of the Dynamics of Morphological Transitions in Amphiphilic Systems / M. Gradzielski // Cur. Opinion in Colloid and Interface Sci. – 2004. – V. 9. – P. 256-263.
187. Brodskaya, E. N. Computer Simulations of Micellar Systems / E. N. Brodskaya // Colloid J. – 2012. – V. 74. – № 2. – P. 154-171.

188. Smirnova, N. A. Micellization in Solutions of Ionic Liquids / N. A. Smirnova, E. A. Safonova // *Colloid J.* – 2012. – V. 74. – № 2. – P. 254-265.
189. Русанов, А. И. Удивительный мир мицелл / А. И. Русанов // *Коллоид. журн.* – 2014. – Т. 76. – № 2. – С. 139-144.
190. Hait, S. K. Gemini Surfactants: A Distinct Class of Self-assembling Molecules / S. K. Hait, S. P. Moulik // *Cur. Sci.* – 2002. – V. 82. – P. 1101-1111.
191. Chen, P. Nanotapes Formed Through the Air/Water Interfacial Self-Assembly of a Bola-Form Pentanediamide Derivative / P. Chen, Zh. Chen, M. Lui // *Colloids Surface. A.* – 2008. – V. 313-314. – P. 666-669.
192. Gabdrakhmanov, D. R. Supramolecular Design of Biocompatible Nanocontainers Based on Amphiphilic Derivatives of a Natural Compound Isosteviol / D. R. Gabdrakhmanov, M. A. Voronin, L. Ya. Zakharova et al. // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 16725-16735.
193. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге ; пер. с англ. – СПб. : Профессия, 2004. – 240 с.
194. Ruiz, C. C. Micellization of Sodium Dodecyl Sulfate in Glycerol Aqueous Mixtures / C. C. Ruiz, L. D. Lopez, J. Aguiar // *J. Dispersion Sci. and Technology.* – 2008. – V. 29. – P. 266-273.
195. Kuznetsov, V. S. Thermodynamic Study of Sodium Decyl Sulfate Solutions in the Region the Second Critical Micellization Concentration: 1. Volumetric and Heat Capacity Properties / V. S. Kuznetsov, N. V. Usol'tseva, V. V. Bykova, V. P. Zherdev // *Colloid J.* – 2009. – V. 71. – № 6. – P. 784-792.
196. Idiyatullin, B. Z. Association of Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Solutions According to Chemical Shifts in ^1H NMR Spectra / B. Z. Idiyatullin, Y. F. Zuev, K. S. Potarikina et al. // *Colloid J.* – 2013. – V. 75. – № 5. – P. 532-537.
197. Mixed Surfactant Systems / Ed. By K. Ogino, M. Abe // *Surfactant Sci. Ser.* 46. – New York : Marcel Dekker Inc., 1993. – 345 p.

198. Смирнова, Н. А. Макроскопические свойства и формы самоорганизации смешанных растворов поверхностно-активных веществ / Н. А. Смирнова // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80. – № 10. – С. 1809-1818.
199. Kadi, M. Mixed Micelles of Fluorocarbon and Hydrocarbon Surfactants. A Small Angle Neutron Scattering Study / M. Kadi, P. Hansson, M. Almgren et al. // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – P. 3933-3939.
200. Markarian, S. A. The Properties of Mixtures of Sodium Dodecylsulfate and Diethylsulfoxide in Water / S. A. Markarian, L. R. Harutyunyan, R. S. Harutyunyan // *J. Solution Chem.* – 2005. – V. 34. – № 3. – P. 361-368.
201. Ruiz, C. C. Thermodynamic and Structural Studies of Triton X-100 Micelles in Ethylene Glycol-Water Mixed Solvents / C. C. Ruiz, J. A. Molina-Bolívar, J. Aguiar // *Langmuir*. – 2001. – V. 17. – P. 6831-6840.
202. Manabe, M. The Counterion Releasing Effect and the Partition Coefficient of Branched Alkanols in Ionic Micellar Solution / M. Manabe et al. // *Colloid Polym. Sci.* – 2002. – V. 280. – P. 929-935.
203. Сергеев, В. Г. Механизм взаимодействия ДНК с катионными поверхностно-активными веществами в водно-спиртовой среде и структура образующихся комплексов / В. Г. Сергеев, О. А. Пышкина, А. А. Зинченко и др. // *Высокомолек. соед. А.* – 2003. – Т. 45. – № 5. – С. 814-822.
204. Shinoda, K. Colloidal Surfactants, Some Physicochemical Properties / K. Shinoda, T. Nakagawa, B.-I. Tamamushi, T. Isemura. – London : Academic Press, 1963. – 319 p.
205. Сторож, Г. Ф. Исследование мицеллообразования в спирто-водных растворах олеата натрия / Г. Ф. Сторож, А. И. Юрженко // *Коллоид. журн.* – 1962. – Т. 24. – № 1. – С. 80-83.

206. Loginova, L. P. Effect of Aliphatic Alcohols and Aliphatic Carboxylic Acids on the Critical Micelle and Counter-ion Binding Degree of Sodium Dodecylsulfate / L. P. Loginova, E. Yu. Yakovleva, M. N. Galat, A. P. Boichenko // *J. Mol. Liq.* – 2009. – V. 145. – P. 177-181.
207. Moreira, L. A. Thermodynamic Modeling of the Duality of Linear 1-alcohols as Co-surfactants and Co-solvents in Self-assembly of Surfactant Molecules / L. A. Moreira, A. Firoozabadi // *Langmuir.* – 2009. – V. 25. – № 20. – P. 12101-12113.
208. Rubio, D. A. R. Effect of 1-Butanol on Micellization of Sodium Dodecyl Sulfate and on Fluorescence Quenching by Bromide Ion / D. A. R. Rubio, D. Zanette, F. Nome // *Langmuir.* – 1994. – V. 10. – P. 1151-1154.
209. Кастийо, Х. Л. Д. Электропроводность и мицеллообразование в смешанных системах вода–бромид тетрадецилтриметиламмония–н-бутанол / Х. Л. Д. Кастийо, М. Х. Суарес-Филлой, А. Кастедо и др. // *Коллоид. журн.* – 1998. – Т. 60. – № 6. – С. 779-785.
210. Zhang, Z. -M. Effects of Isomeric Alcohols on the Phase Behavior and Solubilization of the Microemulsion Systems Formed by Anionic Surfactants / Z. -M. Zhang, J.-L. Chai, Y. Li et al. // *Colloid J.* – 2010. – V. 72. – № 2. – P. 177-181.
211. Логинова, Л. П. Влияние некоторых алифатических спиртов и кислот на мицеллярные свойства додецилсульфата натрия / Л. П. Логинова, М. Н. Галат, Е. Ю. Яковлева // *Вестник Харьк. нац. ун-та.* – 2007. – № 770. – Химия. – Вып. 15(38). – С. 109-118.
212. Li, W. Effect of Ethanol on the Aggregation Properties of Cetyltrimethylammonium Bromide Surfactant / W. Li, Y.-C. Han, J. -L. Zhang, B. -G. Wang // *Colloid J.* – 2005. – V. 67. – № 2. – P. 186-191.
213. Kabir, M. H. Densities and Excess Molar Volumes of Methanol, Ethanol and N-Propanol in Pure Water and in Water Surf Excel Solutions at Different Temperatures / M. H. Kabir, M. A. Motin, M. E. Huque // *Phys. Chem. Liq.* – 2004. – V. 42. – № 3. – P. 279-290.

214. Jagannathan, N. R. Localization of Methanol, Ethanol, and 2-propanol at Micelles in Water: an NMR T1-Relaxation Study / N. R. Jagannathan, K. Venkateswaran, F. G. Herring // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91 – P. 4553-4555.
215. Berthod, A. *Micellar Liquid Chromatography* / A. Berthod, C. Garcia-Alvarez-Coque. – New York : Marcel Dekker, 2000. – 632 p.
216. Chung, J. J. Solubilization of Alcohols in Aqueous Solutions of Cetylpyridinium Chloride / J. J. Chung, S. W. Lee, Y. C. Kim // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 1991. – V. 13. – № 6. – P. 647-649.
217. Li, W. Self-assembly of Cetyltrimethylammonium Bromide in Ethanol-water Mixtures / W. Li, J. -L. Zhang, M. Zhang, Y. -C. Han // *Frontiers of Chemistry in China.* – 2006. – V. 1. – № 4. – P. 438-442.
218. Akbaş, H. Conductometric Studies of Hexadecyltrimethylammonium Bromide in Aqueous solutions of Ethanol and Ethylene Glycol / H. Akbaş, Ç. Kartal // *Colloid J.* – 2006. – V. 68. – № 2. – P. 125-130.
219. Akbaş, H. Micellization of Dodecylpyridinium Chloride in Water Ethanol Solutions / H. Akbaş, Ç. Batigöç // *Colloid J.* – 2008. – V. 70. – № 2. – P. 149-155.
220. Li, W. Thermodynamic Modeling of CTAB Aggregation in Water-Ethanol Mixed Solvents / W. Li, Y. -C. Han, J. -L. Zhang et al. // *Colloid J.* – 2006. – V. 68. – № 3. – P. 304-310.
221. McGreevy, R. J. Influence of n-butanol on the Size of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles / R. J. McGreevy, R. S. Schechter // *J. Colloid Interface Sci.* – 1989. – V. 127. – № 1. – P. 209-213.
222. Attwood, D. The effect of butanol on the micellar properties of sodium dodecyl sulfate in aqueous electrolyte solutions / D. Attwood, V. Mosquera, V. Perez-Villar // *J. Colloid Interface Sci.* – 1989. – V. 127. – № 2. – P. 532-536.

223. Forland, G. M. / Influence of Alcohol on the Behavior of Sodium Dodecylsulfate Micelles // G. M. Forland, J. Samseth, M. I. Gjerde et al. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1998. – V. 203. – № 2. – P. 328-334.
224. Thimons, K. L. Effects of Pentanol Isomers on the Growth of SDS Micelles in 0,5 M NaCl / K. L. Thimons, L. C. Brazdil, D. Harrison, M. R. Fisch // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101. – № 51. – P. 11087-11091.
225. Mullally, M. K. The Partitioning of Alkanediols into SDS and DTAB Micelles from NMR-PRE Experiments / M. K. Mullally, M. J. Doyle, D. G. Marangoni // *Colloid Polym. Sci.* – 2004. – V. 283. – P. 335-339.
226. Landry, J. M. The Effect of Added Alcohols on the Micellization Process of Sodium 8-phenyloctanoate / J. M. Landry, D. G. Marangoni // *Colloid Polym. Sci.* – 2008. – V. 286. – P. 655-662.
227. Заев, Е. Е. Флуоресцентное исследование механизма влияния алифатических спиртов на процессы столкновения молекул антрацена, солюбилизированных в мицеллах ионных ПАВ, с противоионами и молекулами акриламида / Е. Е. Заев, Т. И. Лаптева // *Журн. физ. химии.* – 1983. – Т. 57. – № 2. – С. 564-567.
228. Заев, Е. Е. Адсорбция алифатических спиртов на мицеллах додецилсульфата натрия из данных о тушении флуоресценции / Е. Е. Заев, Г. В. Мельников, С. Н. Штыков, Л. С. Штыкова // *Журн. физ. химии.* – 2002. – Т. 76. – № 5. – С. 912-914.
229. Mel'nikov, G. V. Estimation of the Polarity of the Microenvironment of Pyrene Molecules in an Aqueous-micellar Solution of Sodium Dodecylsulfate in the Presence of n-butanol / G. V. Mel'nikov, E. E. Zaev, A. V. Kosarev, M. I. Lobachev // *Russian J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 78. – № 4. – P. 557-560.
230. Alexeeva, M. V. Influence of the Third Component on the Temperature of the Crystal Surfactant-Micellar Solution Equilibrium / M. V. Alexeeva, T. G. Churjusova, L. V. Mokrushina et al. // *Langmuir.* – 1996. – V. 12. – P. 5263-5270.

231. Vanin, A. A. A Molecular Dynamics Simulation of Micellar Aggregates in Aqueous Solutions of Hexadecyltrimethylammonium Chloride with Admixtures of Low-molecular-weight Substances / A. A. Vanin, E. M. Piotrovskaya, N. A. Smirnova // Russian J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 81. – № 8. – P. 1256-1262.
232. Dubey, N. A Conductometric Study of Interaction between Sodium Dodecyl Sulfate and 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol and 1-Hexanol at Different Temperatures / N. Dubey // J. Surface Sci. and Technology. – 2008. – V. 24. – № 3-4. – P. 139-148.
233. Motin, M. A. Thermodynamic properties of Sodium Dodecyl Sulfate Aqueous Solutions with Methanol, Ethanol, n-Propanol and iso-Propanol at Different Temperatures / M. A. Motin, M. A. H. Mia, A. K. M. Islam // J. Saudi Chem. Soc. – 2012. – V. 12. – № 3. – P. 1-8.
234. Фиалков, Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю. Я. Фиалков. – Л. : Химия, 1990. – 240 с.
235. Райхардт, К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт; пер. с англ. – М. : Мир, 1991. – 763 с.
236. Альпер, Г. А. Теоретические и экспериментальные методы химии растворов / Г. А. Альпер. – М. : Проспект, 2011. – С. 153-190.
237. Соловьев, Ю. И. История химии: развитие химии с древнейших времен до конца XIX века / Ю. И. Соловьев. – М. : Просвещение, 1983. – 368 с.
238. Зенин, С. В. Структурированное состояние воды как основа управления поведением и безопасностью живых систем : дис. ... док. биол. наук : 05.26.02 / Зенин Станислав Валентинович. – Москва, 1999. – 207 с.
239. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Ю. М. Кесслер, В. Е. Петренко, А. К. Лященко и др. Отв. ред. А. М. Кутепов. – М. : Наука, 2003. – 404 с.
240. Эрдей-Груз, Т. Явления переноса в водных растворах / Т. Эрдей-Груз; пер. с англ. – М. : Мир, 1976. – 594 с.

241. Tokushima, T. High resolution X-ray Emission Spectroscopy of Liquid Water: The Observation of Two Structural Motifs / T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi et al. // *Chem. Phys. Letters.* – 2008. – V. 460. – P. 387-400.
242. Buch, V. Solid Water Clusters in the Size Range of Tens–Thousands of H₂O: a Combined Computational / Spectroscopic Outlook / V. Buch // *Rev. Phys. Chem.* – 2004. – V. 23. – № 3. – P. 375-433.
243. Brodskaya, E. N. Investigation of Water Clusters Containing OH⁻ and H₃O⁺ Ions in Atmospheric Conditions. A Molecular Dynamics Simulation Study / E. N. Brodskaya, A. P. Lyubartsev, A. Laaksonen // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – № 25. – P. 6479-6487.
244. Clark, G. N. I. Small-angle scattering and the structure of ambient liquid water / G. N. I. Clark, G. L. Hura, J. Teixeira et al. // *PNAS.* – 2010. – V. 107. – P. 14003-14007.
245. Наберухин, Ю. И. Континуальная концепция строения воды и водных растворов неэлектролитов : дис. ... док. хим. наук : 02.00.04 / Наберухин Юрий Исаевич. – Новосибирск, 1984. – 292 с.
246. Malenkov, G. G. Structure and Dynamics of Liquid Water / G. G. Malenkov // *J. Structural Chem.* – 2006. – V. 47. – № 1 – P. 1-31.
247. Nodland, E. Studies of Self-Association in Alcohols (ROH) as Functions of Concentrations and Temperature. Part II : Curve Resolution of Concentration Series / E. Nodland // *Appl. Spectroscopy.* – 2000. – V. 54. – № 9. – P. 1339-1349.
248. Roux, A. H. Association Models for Alcohol-Water Mixtures / A. H. Roux, J. E. Desnoyers // *Proc. Indian Acad. Sci.* – 1987. – V. 98. – № 5-6. – P. 435-451.
249. Hales, J. L. Liquid Densities from 293 to 490 K of Nine Aliphatic Alcohols / J. L. Hales, J. H. Ellender // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1976. – V. 8. – № 12. – P. 117-1184.
250. Zachariasen, W. H. The Liquid Structure of Methyl Alcohol / W. H. Zachariasen // *J. Chem. Phys.* – 1935. – V. 3. – № 3. – P. 158-161.

251. Зубова, К. В. Кластерная структура жидких спиртов, воды и n-гексана / К. В. Зубова, А. В. Зубов, В. А. Зубов // Журн. приклад. спектроскопии. – 2005. – Т. 72. – № 3. – С. 305-312.
252. Catenaccio, A. A Linear Representation of Permittivity Versus Temperature Data for Pure Alcohols / A. Catenaccio, C. Magallanes // Phys. Chem. Liq. – 2007. – V. 45. – P. 25-29.
253. Монахова, Ю. Б. Ассоциация в растворах одноатомных спиртов и их смесях с водой / Ю. Б. Монахова, Е. М. Рубцова, Т. М. Варламова, С. П. Муштакова // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86. – № 3. – С. 449-455.
254. Tanaka, Y. The structure of liquid alcohols by neutron and X-ray diffraction / Y. Tanaka, N. Ohtomo, K. Arakawa // Bul. Japan Chem. Soc. – 1985. – V. 58. – № 1. P. 270-276.
255. Крестов, Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г. А. Крестов. – Л. : Химия, 1984. – 272 с.
256. Brodskaya, E. N. Molecular-dynamic Simulation of Mixed Water-Methanol Clusters / E. N. Brodskaya // Colloid J. – 2001. – V. 63. – № 1. – P. 10-24.
257. Лукьянчикова, И. А. Изучение особенностей концентрационной зависимости вязкости в смеси трет-бутанол – вода. Физический эксперимент и компьютерное моделирование / И. А. Лукьянчикова, Д. В. Ивлев, М. Г. Киселев, Г. А. Альпер // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74. – Вып. 8. – С. 1250-1256.
258. Atamas, A. A. A Monte Carlo Study of the Structure of Highly Dilute Ethanol Solutions and Its Variation with Temperature / A. A. Atamas, N. A. Atamas, L. A. Bulavin // Russian J. Phys. Chem. A. – 2005. – V. 79. – № 8. – С. 1260-1264.
259. Монахова, Ю. Б. Квантовохимическое изучение системы вода-одноатомные спирты / Ю. Б. Монахова, С. П. Муштакова // Изв. Саратов. гос. ун-та. Новая серия. – 2006. – Т. 6. – Серия : Химия, биология, экология. – Вып. 4. – С. 14-18.

260. Гоцульский, В. Я. Особенности контракции водных растворов одноатомных спиртов / В. Я. Гоцульский, Н. П. Маломуж, М. В. Тимофеев, В. Е. Чечко // Журн. физ. химии. – 2015. – Т. 89. – № 1. – С. 50-55.
261. Михайлов, В. А. Строение и термодинамика водных растворов спиртов в области высоких концентраций спирта / В. А. Михайлов, Э. Ф. Григорьева // Журн. структур. химии. – 1975. – Т. 16. – № 3. – С. 401-410.
262. Mitchell, A. G. The Structure of Water-Alcohol Clusters / A. G. Mitchell, W. F. K. Wynne-Jones // Disc. Faraday Soc. – 1953. – V. 19. – P. 161-168.
263. Самойлов, О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О. Я. Самойлов. – М. : Издательство АН СССР, 1957. – 182 с.
264. Чекалин, Н. В. Диэлектрическая релаксация и структура воды, спиртов и водных растворов. В кн.: Физика и физико-химия жидкостей / Н. В. Чекалин, М. И. Шахпаронов. – М. : Изд. МГУ, 1972. – С. 151-175.
265. Кириленко, И. А. Стеклообразование и азеотропия в водных и спиртовых растворах органических соединений / И. А. Кириленко, А. А. Иванов // Журн. физ. химии. – 1998. – Т. 72. – № 8. – С. 1220-1224.
266. Архипов, В. П. Исследование трансляционной подвижности молекул в спирто-водных растворах / В. П. Архипов, З. Ш. Идиятуллин, Т. В. Воронина, Е. Н. Васина // Сборник статей II Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Йошкар-Ола. – 1995. – С. 53-54.
267. Зенин, С. В. Комплексообразование ацетонитрила и метилового спирта с водой / С. В. Зенин // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73. – № 5. – С. 835-839.
268. Зубарева, Г. М. Особенности влияния малых концентраций этанола на состояния водной основы растворов / Г. М. Зубарева // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2005. – Т. 48. – Вып. 4. – С. 89-93.

269. Рубцова, Е. М. Влияние ассоциации в водно-спиртовых растворителях на растворимость иода и иодида калия в тройных и четверных системах : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Рубцова Екатерина Михайловна. – Саратов, 2010. – 24 с.
270. Фабинский, П. В. Растворимость ферроцена и диметилферроценилкарбинола в смесях воды с этанолом и изопропанолом / П. В. Фабинский, В. П. Твердохлебов, Г. А. Дмитренко, В. А. Федоров // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73. – № 9. – С. 1577-1580.
271. Badelin, V. G. Effects of Water-alcohol Binary Solvents on the Thermochemical Characteristics of L-tryptophane Dissolution at 298.15 K / V. G. Badelin, V. I. Smirnov // Russian J. Phys. Chem. A. – 2013. – Т. 87. – № 1. – С. 40-43.
272. Totchasov, E. D. Calculations of the Enthalpy of Solution of Nonelectrolytes in Mixed Solvents Within the Framework of Molecular Association Theory / E. D. Totchasov, M. Yu. Nikiforov, G. A. Al'per // Russian J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 83. – P. 45-49.
273. Комплексообразование в неводных растворах / Г. А. Крестов [и др.]. – М. : Наука, 1989. – 256 с.
274. Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты / В. К. Абросимов, А. Г. Крестов, Г. А. Альпер и др.; Отв. ред. А. М. Кутепов. – М. : Наука, 1998. – 247 с.
275. Marcus, Y. Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking / Y. Marcus // Chem. Rev. – 2009. – V. 109. – № 3. – P. 1346-1370.
276. Михеев, Ю. А. Закономерности гидратации гидрофобных соединений / Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Е. Я. Давыдов, Ю. А. Ершов // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81. – № 12. – С. 2119-2136.
277. Донец, А. В. Температурная зависимость координационных чисел некоторых одноатомных ионов в водных растворах электролитов / А. В.

- Донец, В. И. Чижик // Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79. – № 6. – С. 1032-1036.
278. Смирнова, Н. А. Молекулярные теории растворов / Н. А. Смирнова. – Л. : Химия, 1987. – 336 с.
279. Родникова, Н. М. Механизм сольвофобных взаимодействий / Н. М. Родникова // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80. – № 10. – С. 1806-1808.
280. Пчелин, В. А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах / В. А. Пчелин. – М. : Знание, 1976. – 64 с.
281. Ben-Naim, A. Hydrophobic Interaction / A. Ben-Naim. – New York : Plenum Press, 1980. – 311 p.
282. Pratt, L. R. Theory of hydrophobic effects / L. R. Pratt // Ann. Rev. Russian J. Phys. Chem. – 1985. – V. 36. – P.433-449.
283. Смирнов, В. И. Влияние состава растворителя вода–спирт на термодинамику растворения dl- α -аланил- β -аланина при 298.15 К / В. И. Смирнов, В. Г. Баделин // Журн. физ. химии. – 2014. – Т. 88. – № 12. – С. 1922-1926.
284. Сафонова, Л. П. Термодинамические характеристики сольватации ионов в водно-органических растворителях / Л. П. Сафонова, А. М. Колкер, А. Н. Кинчин // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76. – № 8. – С. 1424-1430.
285. Парфенюк, В. И. Применение вольта-цепей для определения ионных составляющих реальных и химических энергий Гиббса переноса индивидуальных ионов из воды в водно-органические растворители / В. И. Парфенюк // Изв. РАН. Сер. Хим. – 2007. – № 1. – С. 1-5.
286. Chankina T. I. The Thermodynamic Characteristics of Resolution of Calcium and Cadmium Ions in Aqueous-Ethanollic Mixtures / T. I. Chankina, V.I. Parfenyuk // Russian J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 83. – № 7. – P.1102-1105.
287. Ledenkov, S. F. Effect of Hydrogen Bonding of Solvent on the Thermodynamic Stability of Cadmium Ethylenediamine Complexes / S. F.

- Ledenkov, V. A. Sharnin, G. V. Chistyakova // *Russian Chem. Bull.* – 2004. – V. 53. – № 4. – P. 758-765.
288. Sharnin, V. A. Stability of H-complexes of Nicotinamide Nitrogen Heteroatom with Water and Ethanol in Mixed Solvents by ^{13}C NMR Probing / V. A. Sharnin, V. V. Aleksandriyskiy, S. V. Dushina, G. A. Gamov // *Magnetic Resonance in Chem.* – 2013. – V. 51. – Is. 4. – P. 193-198.
289. Гамов, Г. А. Сольватация реагентов в координационном равновесии Ag(I)- никотинамид в водно-этанольных растворах по данным ЯМР / Г. А. Гамов, С. В. Душина, В. В. Александрыйский, В. А. Шарнин // *Журн. физ. химии.* – 2013. – Т. 87. – № 3. – С. 438-442.
290. Седов, И. А. Определение вклада сольвофобных эффектов в энергию Гиббса сольватации в метаноле / И. А. Седов, М. А. Столов, Б. Н. Соломонов // *Журн. физ. химии.* – 2011. – Т. 85. – № 4. – С. 698-703.
291. Solomonov, B. N. Calculating the Gibbs Energy of Hydrogen Bonding for Proton Acceptors with a Solvent in Methanol Solutions / B. N. Solomonov, K. V. Zaitseva, M. A. Varfolomeev, I. A. Sedov // *Russian J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 85. – № 5. – P. 811-815.
292. Варламова, Т. М. Фазовая диаграмма системы иод – иодид калия – вода – этиловый спирт при 25°C / Т. М. Варламова, Е. М. Рубцова, С. П. Муштакова // *Журн. физ. химии.* – 2012. – Т. 86. – № 9. – С. 1564-1568.
293. Кабанов, В. А. Специфическая полимеризация солей 4-винилпиридина / В. А. Кабанов, К. Б. Алиев, В. А. Каргин // *Высокомолек. соед. А.* – 1968. – Т. 10. – № 7. – С. 1628-1632.
294. Boges, A. Y. Light Scattering and Viscosity Studies of Poly-4-vinylpyridine / A. Y. Boges, U. P. Strauss // *J. Polym. Sci.* – 1956. – V. 22. – № 3. – P. 463-467.
295. Кирш, Ю. Э. Об особенностях протонирования в водных растворах поли-4-винилпиридина и поли-2-винилпиридина частично кватернизованных диметилсульфатом / Ю. Э. Кирш, О. П. Комарова // *Высокомолек. соед. А.* – 1976. – Т. 18. – № 1. – С. 191-195.

296. Шулевич, Ю. В. Влияние лиофилизующей способности полимерной цепи на закономерности образования комплексов полиэлектролит - поверхность - активное вещество / Ю. В. Шулевич, О. Ю. Ковалева, А. В. Навроцкий и др. // Журн. приклад. химии. – 2008. – Т. 81. – №. 1. – С. 112-117.
297. Мягченков, В. А. . Ультразвуковая деструкция водорастворимых сополимеров / В. А. Мягченков, О. В. Крикуненко, Ф. И. Чуриков. – Казань : Изд-во технол. ун-та, 1998. – 102 с.
298. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: справочник / под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. – Л. : Химия, 1984. – 392 с.
299. Lakowicz, J. Principles of Fluorescence Spectroscopy / J. Lakowicz. – New York : Plenum Press, 1983. – 496 p.
300. Вайсбергер, А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М. : Изд-во иностр. лит., 1958. – 520 с.
301. Кулапина, Е. Г. Раздельное определение гомологов алкилсульфатов натрия / Е. Г. Кулапина, Н. М. Михалева, С. Л. Шмаков // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59. – № 5. – С. 547-550.
302. Шилова, С. В. Полиэлектролитные комплексы кватернизованного поли-4-винил-пиридина и додецилсульфата натрия в водно-этанольных средах / С. В. Шилова, А. Я. Третьякова, А. В. Билалов, В. П. Барабанов // Высокомолек. соед. А. – 2003. – Т. 45. – № 8. – С. 1333-1339.
303. Vink, H. Conductivity of Polyelectrolytes in Very Dilute Solutions / H. Vink // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. – 1981. – V. 77. – P. 2439-2449.
304. Turro, N. J. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles / N. J. Turro, A. Yekta // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – V. 100. – P. 5951-5952.
305. Волков, В. А. Коллоидная химия / В. А. Волков. – М. : МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2001. – 640 с.

306. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. // Gaussian 03, Revision C.02; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
307. Мягченков, В. А. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров / В. А. Мягченков, Л. В. Богданова, В. А. Русяева, С. Я. Френкель. – Казань : Изд-во КХТИ, 1974. – С. 69-74.
308. Шакирова, Д. Ф. Конформационное и ионизационное состояние поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромиды в водно-этанольных средах / Д. Ф. Шакирова, С. В. Шилова, А. В. Билалов и др. // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2003. – Т. 46. – Вып. 7. – С. 87-90.
309. Шилова, С. В. Взаимосвязь конформационного, ионизационного состояний макромолекулы и структуры смешанного растворителя в системе катионный полиэлектролит – этанол – вода / С. В. Шилова, Д. Ф. Шакирова, А. В. Билалов // Сборник статей VII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». М. : ИФХ РАН. – 2000. – С. 345-348.

310. Шилова, С. В. Полимер-коллоидные комплексы хитозана с додецилсульфатом натрия в водно-спиртовых средах / С. В. Шилова, О. А. Зинурова, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // Журн. приклад. химии. – 2014. – Т. 87. – № 3. – С. 350-359.
311. Shilova, S. V. Association of Quaternized Poly(4-vinylpyridine) and Sodium Dodecyl Sulfate in Water-Alcohol Solvents / S. V. Shilova, A. Ya. Tret'yakova, V. P. Varabanov // Polym. Sci. A. – 2010. – V. 52. – № 12. – P. 1283-1291.
312. Шилова, С. В. Влияние длины углеводородного радикала ПАВ на формирование полимер-коллоидных комплексов в водно-спиртовых средах / С. В. Шилова, А. Н. Безруков, А. Я. Третьякова и др. // Высокомолек. соед. А. – 2012. – Т. 54. – № 1. – С. 22-29.
313. Шилова, С. В. Исследование ассоциации хитозана в водно-бутанольных средах методом зондовой флуоресцентной спектроскопии / С. В. Шилова, О. А. Зинурова, Р. Р. Хусаинова и др. // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16. – № 11. – С. 85-87.
314. Шилова, С. В. Влияние пропанола-1 на мицеллообразование алкилсульфатов натрия в водных растворах методом флуоресцентной спектроскопии / С. В. Шилова, Т. С. Фалалеева, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17. – № 11. – С. 57-60.
315. Шилова, С. В. Изучение влияния бутанола-1 на мицеллообразование додецилсульфата натрия в водных растворах методом флуоресцентной спектроскопии / С. В. Шилова, Т. С. Фалалеева, О. А. Зинурова и др. // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2014. – Т. 57. – Вып. 7. – С. 70-73.
316. Aguiar, J. On the Determination of the Critical Micelle Concentration by the Pyrene 1:3 Ratio Method / J. Aguiar, P. Carpena, J.A. Molina-Bolívar, C. Carnero Ruiz // J. Colloid and Interface Sci. – 2003. – V. 258. – P. 116-122.
317. Безруков, А. Н. Наноструктуры на основе катионного полиэлектролита и

- анионных ПАВ в водно-этанольных средах / А. Н. Безруков, С. В. Шилова, А. Я. Третьякова и др. // Сборник статей XV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Йошкар-Ола. – 2008. – Т. 2. – С. 202-206.
318. Vass, S. Slow Water Diffusion in Micellar Solutions / S. Vass, H. Grimm, G. Meier et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – № 24. – P. 11870-11874.
319. Шилова, С. В. Комплексообразование алкилсульфатов натрия с хитозаном в водно-этанольных средах / С. В. Шилова, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // *Журн. приклад. химии.* – 2014. – Т. 87. – № 12. – С. 1851-1858.
320. Lumry, R. Enthalpy–Entropy Compensation Phenomena in Water Solutions of Proteins and Small Molecules: A Ubiquitous Property of Water / R. Lumry, S. Rajender // *Biopolymers.* – 1970. – V. 9. – P. 1125-1227.
321. Барабанов, В. П. Растворы линейных полиэлектролитов и ионных поверхностно-активных веществ (Обзор) / В. П. Барабанов, А. Я. Третьякова, С. В. Шилова и др. // *Материаловедение.* – 2009. – № 2. – С. 35-47.
322. Шилова, С. В. Ассоциация хитозана с додецилсульфатом натрия в водных растворах / С. В. Шилова, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // *Вестник Казан. технол. ун-та.* – 2010. – № 11. – С. 11-17.
323. Шилова, С. В. Ассоциация катионного полиэлектролита на основе эпихлоргидриндиметиламина с анионным ПАВ в водных средах / С. В. Шилова, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // *Вестник Казан. технол. ун-та.* – 2014. – Т. 17. – № 7. – С. 154-156.
324. Барабанов, В. П. Растворы линейных полиэлектролитов и ионных поверхностно-активных веществ (Обзор) (Окончание) / В. П. Барабанов, А. Я. Третьякова, С. В. Шилова и др. // *Материаловедение.* – 2009. – № 3. – С. 33-40.

325. Шилова, С. В. Самоорганизация в водно-спиртовых растворах поли-N-бензил-N,N,N-диметилметакрилоилоксиэтиламмоний хлорида и додецилсульфата натрия / С. В. Шилова, А. Н. Безруков, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – № 5. – С. 48-50.
326. Шилова, С. В. Ассоциация додецилсульфата натрия с катионным полиэлектролитом в водно-этанольных средах / С. В. Шилова, А. Н. Безруков, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2014. – Т. 57. – Вып. 6. – С. 38-43.
327. Шилова, С. В. Фактор среды в процессах самоассоциации катионных полиэлектролитов и ПАВ в водно-этанольных средах / С. В. Шилова, А. Н. Безруков, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // Вестник Казан. технол. ун-та: спец. выпуск. – 2009. – С. 45-51.
328. Шилова, С. В. Полимер – коллоидные комплексы кватернизованного поли – 4 – винилпиридина и додецилсульфата натрия в водно – метанольных средах / С. В. Шилова, А. Я. Третьякова, А. Н. Безруков, В. П. Барабанов // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2006. – Т. 49. – Вып. 6. – С. 49-53.
329. Шилова, С. В. Влияние температуры на процессы самоорганизации в водно-спиртовых растворах катионного полиэлектролита и анионного ПАВ / С. В. Шилова, А. Н. Безруков, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т. 23. – № 15. – С. 61-65.
330. Третьякова, А. Я. Связывание поверхностно-активных веществ кватернизованным поли-4-винилпиридином в водно-этанольной среде / А. Я. Третьякова, А. В. Билалов, С. В. Шилова // Рос. хим. журн. – 1999. – Т. XLIII. – № 3-4. – С. 144-147.
331. Билалов, А. В. Взаимодействие катионного полиэлектролита с додецилсульфатом натрия в водно-этанольных растворах / А. В. Билалов, С. В. Шилова, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // Сборник статей VI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных

- систем». – Казань. – 1999. – Вып. VI. – С. 133-135.
332. Шилова, С. В. Структурные изменения ассоциатов сильнозаряженный полиэлектролит – поверхностно-активный противоион в водно-спиртовых растворах / С. В. Шилова, Д. Ф. Шакирова, А. Я. Третьякова и др. // Сборник статей IX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Казань. – 2002. – Вып. IX. – Т. 2. – С. 273-276.
333. Шилова, С. В. Фазообразование в водно-спиртовых растворах комплексов катионного полиэлектролита и алкилсульфатов натрия / С. В. Шилова, А. Н. Безруков, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. – № 7. – С. 27-34.
334. Шилова, С. В. Фазовое разделение в водно-спиртовых смесях хитозана и анионного ПАВ / С. В. Шилова, О. А. Десятникова, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – № 15. – С. 97-101.
335. Большаков, И. Н. Электронные и колебательные спектры хитозана / И. Н. Большаков, А. Г. Сизых, Е. В. Сурков и др. // Хитин и хитозан. Материалы VIII Международной конференции. – Казань. – 2006. – С. 86-89.
336. Mitra, T. Preparation and Characterization of Malonic Acid Cross-linked Chitosan and Collagen 3D Scaffolds: an Approach on Non-covalent Interactions / T. Mitra, G. Sailakshmi, A. Gnanamani, A. B. Mandal // J. Materials Sci.: Materials in Medicine. – 2012. – V. 23. – P. 1309-1321.
337. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Иностранная литература, 1963. – 592 с.
338. Шилова, С. В. Влияние молекулярной массы поли-N-бензил-N,N,N-диметилметакрилоилоксиэтиламмоний хлорида на комплексообразование с додецилсульфатом натрия / С. В. Шилова, А. Я. Третьякова, А. Н. Безруков и др. // Журн. приклад. химии. – 2007. – № 9. – С. 1547-1552.

339. Зинурова, О. А. Влияние молекулярной массы хитозана на самоорганизацию с анионным ПАВ в водных средах / О. А. Зинурова, С. В. Шилова, А. Я. Третьякова и др. // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – № 22. – С. 43-45.
340. Безруков, А. Н. Влияние длины углеводородного радикала алкилсульфатов на ассоциацию с кватернизованным поли-4-винилпиридином в водно – этанольных средах / А. Н. Безруков, С. В. Шилова, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // Сборник статей XVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Йошкар-Ола. – 2009. – Т. 2. – С. 86-89.
341. Шилова, С. В. Объемные и поверхностные свойства полимер-коллоидных комплексов в водно-этанольных средах / С. В. Шилова, А. Н. Безруков, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2009. – № 2. – С. 247-252.
342. Шилова, С. В. Барабанов В.П. Объемные и поверхностные свойства смесей водно-изопропанольных растворов катионного полиэлектролита и анионного ПАВ / С. В. Шилова, А. Я. Третьякова, А. Н. Безруков, В. П. Барабанов // Ползуновский вестник. – 2006. – № 1-2. – С. 36-40.
343. Шилова, С. В. Влияние комплексов хитозан–додецилсульфат натрия на устойчивость суспензии каолина / С. В. Шилова, О. А. Десятникова, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – № 10. – С. 74-78.