

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СТРУКТУРУ СМЕШАННЫХ
АГРЕГАТОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ АНИОНОАКТИВНОГО
ПАВ И ВОДОРАСТВОРИМОГО ПОЛИМЕРА

Л. А. ХАНАМИРЯН и А. А. ШАГИНЯН

Институт экспериментальной биологии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 V 1977

Ранее было установлено [1], что структура смешанных агрегатов, состоящих из молекул анионоактивного ПАВ и водорастворимого полимера (неполиэлектролит), в воде определяется как свойствами макромолекулы, так и ПАВ. При этом поливинилпирролидон (ПВП) вызывает компактизацию, а поливиниловый спирт (ПВС)—декомпактизацию агрегатов. Такие смешанные агрегаты могут моделировать некоторые свойства клеточных мембран, включая их каталитическую активность (в комплексе с ферментными белками).

На примере додецилсульфата натрия и поливинилацетата показано [2], что вблизи критической концентрации мицеллообразования (ККМ) с увеличением ионной силы раствора увеличивается число молекул ПАВ, адсорбированных на молекулах поливинилацетата в воде, т. е. по мере гидрофобизации мицелл увеличивается взаимодействие ПАВ с макромолекулами. Однако при этом неизвестно, как влияет ионная сила раствора на такие основные структурные параметры смешанных агрегатов, как их компактность и форма.

С целью выяснения возможности регулирования структуры смешанных агрегатов нами было изучено влияние ионной силы на плотность водных растворов и характеристическую вязкость смешанных агрегатов.

В качестве ПАВ был использован пентадецилсульфонат натрия ($C_{15}H_{31}SO_3Na$)—ПДС, в качестве полимеров—N-поливинилпирролидон и поливиниловый спирт. Исследования проводились пикнометрическим и вискозиметрическим методами. В качестве электролита был использован NaCl марки «х.ч.». Подробное описание характеристик веществ и методик эксперимента приведено в [1]. Ввиду наличия в системе достаточного количества электролита полиэлектролитный эффект подавлен и зависимость $\eta_{уд}/C-C$ во всех случаях описывается прямыми линиями. В качестве примера на рис. 1 приведены кривые $\eta_{уд}/C-C$ для системы ПДС+ПВП, полученные при разных значениях концентрации NaCl и при соотношении $[ПВП]/[ПВП] + [ПДС] = 15\%$.

На основании кривых $\eta_{уд}/C-C$ для разных значений $[NaCl]$ и соотношений $[ПВП]/([ПВП]+[ПДС])$ и $[ПВС]/([ПВС]+[ПДС])$ получены характеристические вязкости, приведенные на рис. 2 и 3. Как видно из рисунков, плато на кривых $[\eta]-[NaCl]$, обусловленное существованием смешанных агрегатов, максимально насыщенных молекулами ПДС, резко меняется с увеличением ионной силы раствора. При этом с увеличением $[NaCl]$ излом на кривых $[\eta]-C$ становится менее выраженным, перемещается в сторону малых концентраций полимера и, наконец, исчезает в случае ПВП при $[NaCl]=0,1$ н, а в случае ПВС—при $[NaCl]=0,02$ н.

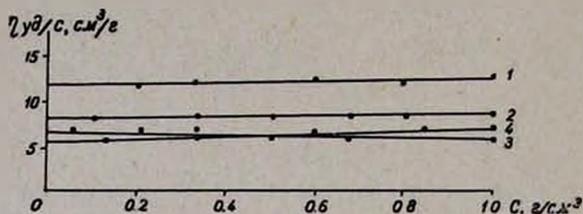


Рис. 1. Зависимость $\eta_{уд}/C$ водного раствора ПДС + ПВП от суммарной концентрации ПАВ + полимер при разных значениях $[NaCl]$: 1 — 0, 2 — 0,01 н, 3 — 0,04 н, 4 — 0,1 н.

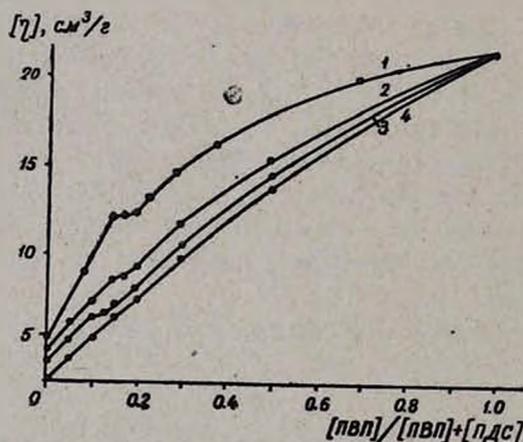


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от соотношения $[ПВП]/([ПВП]+[ПДС])$ при разных значениях $[NaCl]$: 1 — 0, 2 — 0,01 н, 3 — 0,04 н, 4 — 0,1 н.

Ранее было предположено [1], что при низких концентрациях полимера в растворе имеются максимально насыщенные молекулами ПДС смешанные агрегаты и свободные мицеллы ПДС. Если учесть, что в присутствии электролита число адсорбированных на полимер молекул ПДС увеличивается, то перемещение излома на кривых $[\eta]-C$, вероятно, обусловлено тем, что с увеличением $[NaCl]$ образование только максимально насыщенных молекулами ПДС агрегатов за счет имеющихся

в растворе свободных молекул ПДС достигается уже при низких концентрациях полимера.

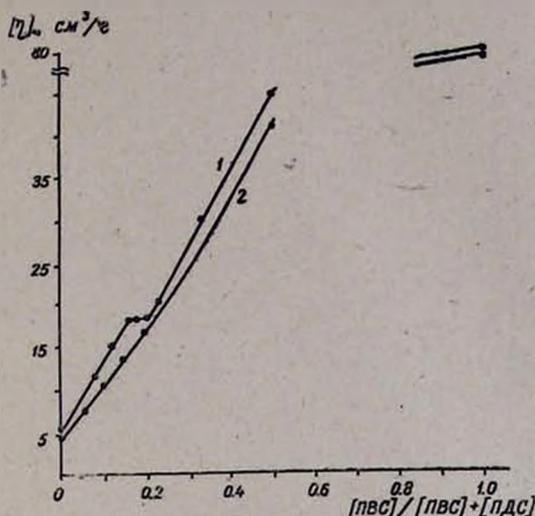


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости от соотношения $[ПВС]/([ПВС] + [ПДС])$ при разных значениях $[NaCl]$: 1—0, 2—0,02 н.

На рис. 4 и 5 приведено изменение плотности растворов ПДС+полимер от соотношения $[полимер]/([ПДС] + [полимер])$ при постоянной суммарной концентрации $[полимер+ПДС] = 1$ вес. % и разных значениях $[NaCl]$.

Как видно из рис. 4 и 5, влияние электролита на плотность растворов ПВП+ПДС выражается в перемещении максимума кривой $\rho - [ПВП]/([ПВП] + [ПДС])$ в сторону малых концентраций полимера и его уменьшении до полного исчезновения. В случае ПВС+ПДС уже при $[NaCl] = 0,02$ н и минимума на кривой $\rho - [ПВС]/([ПВС] + [ПДС])$ не наблюдается. Таким образом, гидрофобизация мицелл под влиянием NaCl приводит к тому, что роль ПВП и ПВС в структурах смешанных агрегатов постепенно уменьшается и исчезает. Последнее может быть обусловлено тем, что структурные изменения самих мицелл ПДС, происходящие под влиянием электролита (компактизация и асимметризация) [3], при больших значениях $[NaCl]$ превалируют над структурными изменениями смешанных агрегатов, вызванными присутствием макромолекул.

Таким образом, можно полагать, что при больших ионных силах раствора структура смешанных агрегатов, состоящих из пентадецилсульфоната натрия и N-поливинилпирролидона и поливинилового спирта, почти полностью обусловлена свойствами мицелл ПДС.

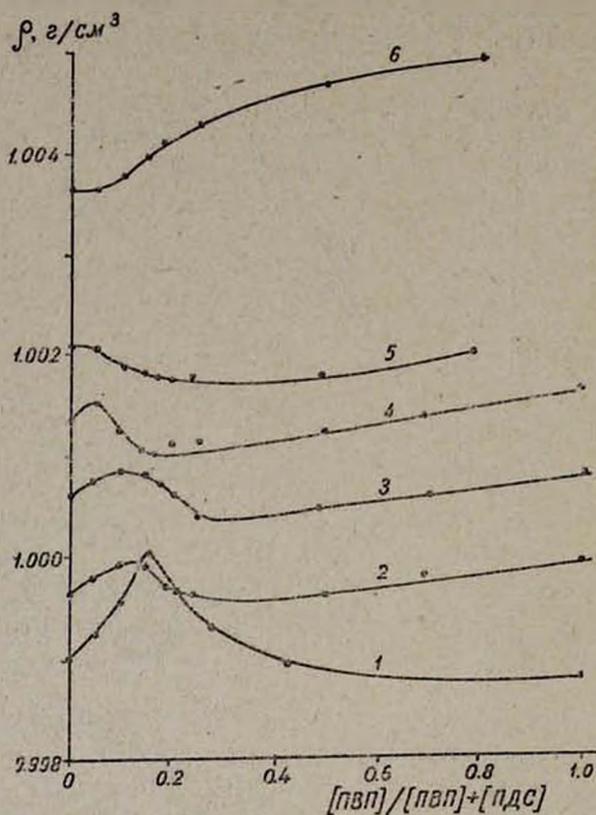


Рис. 4. Зависимость плотности раствора от соотношения $[PVP]/([PVP] + [PDC])$ при разных значениях $[NaCl]$: 1 — 0, 2 — 0,02 н, 3 — 0,04 н, 4 — 0,06 н, 5 — 0,1 н, 6 — 0,12 н. $[PDC] + [PVP] = 1$ вес. %.

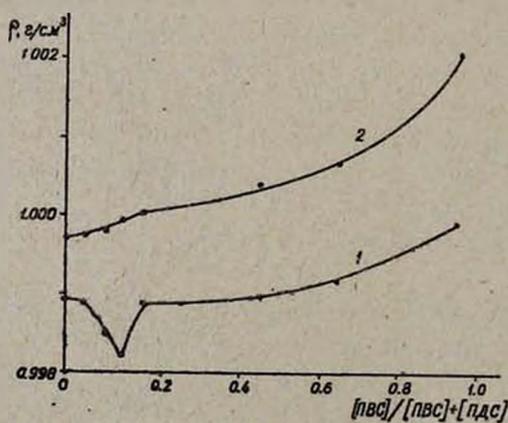


Рис. 5. Зависимость плотности раствора от соотношения $[PVC]/([PVC] + [PDC])$ при разных значениях $[NaCl]$: 1 — 0, 2 — 0,02 н. $[PDC] + [PVC] = 1$ вес. %.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Шагинян, Л. А. Ханамирян, О. М. Айвазян, ДАН Арм. ССР, 63, 113, 1976.
2. S. Horin, H. Arat, J. Coll. Sci., 32, 1970.
3. А. А. Шагинян, А. О. Айвазян, Ю. Е. Налбандян, Л. Г. Мелконян, Ш. А. Маркарян, Колл. ж., 2, 400 (1977).