

УДК 532.541.64; 532.577.11

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ–МИЦЕЛЛА МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Д. Б. Алексеев, Д. В. Булаков, А. М. Салецкий

(кафедра общей физики)

Исследовано динамическое рассеяние света водно-мицеллярными растворами полиэлектролитов различной степени полимеризации при разных концентрациях. Установлено, что форма образующихся полимер-мицеллярных комплексов является сферической, а их размер зависит от степени полимеризации и концентрации полиэлектролита. При больших степенях полимеризации полиэлектролита наблюдается образование комплексов двух типов с различными средними размерами и дисперсиями их распределения.

В последнее время широкое распространение в производстве и повседневной жизни получили поверхностно-активные вещества (ПАВ) и полиэлектролиты. Эти материалы активно используются для изготовления полимерных мембран, применяемых для очистки водных систем, в медицине, косметике, пищевом, текстильном производстве и других областях. Взаимодействия между полиэлектролитами и противоположно заряженными молекулами ПАВ очень сильны и приводят к формированию комплексов, представляющих собой высокоорганизованные молекулярные структуры [1]. Поэтому такие комплексы являются хорошей моделью различных биологических систем. В связи с этим актуальным становится изучение образования мицеллярных комплексов на основе ПАВ и заряженных полимеров, что позволит получить информацию о происходящих в растворе структурных изменениях и возможности их регулирования [1, 2].

Одними из важнейших характеристик полимер-мицеллярных комплексов являются их форма и размер. Знание этих параметров для различных концентраций и степеней полимеризации полиэлектролита позволит создавать полимер-мицеллярные комплексы заданной структуры. Целью данной работы является экспериментальное исследование зависимости размера и формы комплекса полиэлектролит–мицелла от концентрации и степени полимеризации полиэлектролита.

В качестве ПАВ использовался катионный цитилпиридиний хлорид с числом агрегаций 95 [2] при концентрации 10^{-2} моль/л. Как было показано [3], данная концентрация является критической концентрацией мицеллообразования для выбранного нами ПАВ. В качестве полиэлектролита была выбрана полиакриловая кислота (ПАК) с различными степенями полимеризации: 254, 627, 831, 1510 и 3900 звеньев. Экспериментальное изучение структуры образующихся комплексов проводилось методом корреляционной спектроскопии динамического рассеяния света, которое регистрировалось при различных углах на автоматизированном коррелометре. Ис-

точником света служил He–Ne-лазер ($\lambda = 632.8$ нм) мощностью 25 мВт. Для устранения собственных шумов ФЭУ луч света после диафрагмы (100 мкм) делился пластинкой на два луча, которые попадали на два одинаковых ФЭУ НАМАМАТСУ R6358P, работающих в режиме счета фотонов с длительностью импульса 15 нс. Сигналы ФЭУ усиливались одинаковыми усилителями, с которых поступали в одноплатный логарифмический 32-битный коррелятор РНОТОСОР-FC, измеряющий функцию взаимной корреляции в реальном масштабе времени при числе каналов 288 и временном интервале между каналами 25 нс. Поскольку на ФЭУ попадает свет из одного рассеивающего объема под одним и тем же углом, то полученная функция корреляции эквивалентна корреляционной функции света, рассеянного образцом, так как собственные шумы двух ФЭУ не коррелированы.

Как известно [4], корреляционная функция может быть записана в следующем виде:

$$G(\tau) = \int_0^{\infty} E(t) \cdot E(t + \tau) dt, \quad (1)$$

где $E(t)$ – набор данных, измеряемых с шагом τ .

Зная корреляционную функцию исследуемых растворов, можно определить величину диффузионного уширения Γ , характеризующего ширину спектрального контура:

$$G(\tau) = Ae^{-\Gamma|\tau|}. \quad (2)$$

Получив величину диффузионного уширения Γ , а также зная угол рассеяния θ , длину волны λ падающего на исследуемую систему света ($\lambda = 632.8$ нм) и показатель преломления среды n ($n = 1.33$), найдем коэффициент трансляционной диффузии

$$D = \frac{\Gamma}{q^2}, \quad (3)$$

где

$$q = 4\pi \frac{n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (4)$$

— волновой вектор рассеяния.

Коэффициент диффузии D связан соотношением Стокса–Эйнштейна с гидродинамическим радиусом рассеивателя R :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}. \quad (5)$$

Таким образом, зная корреляционную функцию исследуемого раствора, можно рассчитать размеры рассеивающих комплексов.

Экспериментальное исследование влияния полиэлектrolита на структуру образующихся комплексов ПАК–мицелла показало, что линейные размеры образующихся комплексов возрастают с увеличением концентрации полиэлектrolита (рис. 1). Градиент этой зависимости в области концентраций ПАК от 10^{-5} до 10^{-3} моль/л небольшой. Однако при увеличении доли ПАК в растворе он резко возрастает. В области концентраций ПАК порядка 10^{-3} моль/л радиус образующихся комплексов возрастает более чем в 20 раз (рис. 1), что говорит об образовании в полиэлектrolит-мицеллярном растворе качественно новых структур. Зависимость радиуса полиэлектrolит-мицеллярных комплексов от степени полимеризации полиэлектrolита имеет схожий характер. Существенное увеличение радиуса рассеивающих комплексов наблюдается только для степени полимеризации, равной 1500 звеньям.

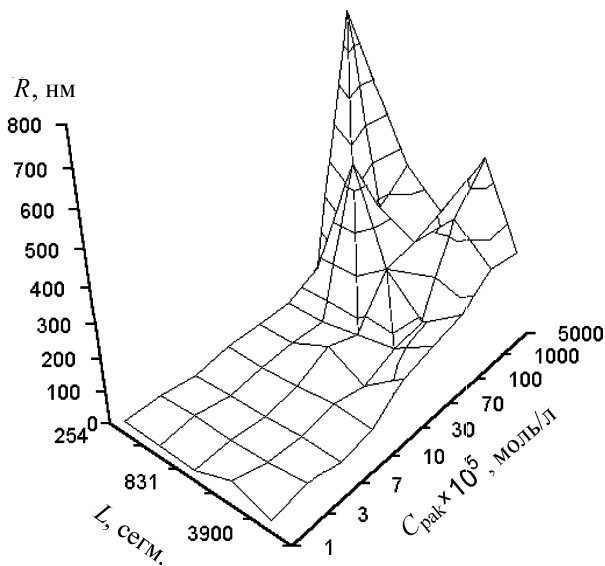


Рис. 1. Зависимость радиуса комплекса ПАК–мицелла (R) от концентрации и степени полимеризации полиэлектrolита

Комбинируя уравнение (3) с формулой Стокса–Эйнштейна (5), а также учитывая формулу (4), получим

$$\Gamma = \frac{k_B T}{3\eta R} \cdot 8\pi \frac{n^2}{\lambda^2} \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (6)$$

где $n = 1.33$; $\lambda = 632.8$ нм; $T = 295$ К; $\eta = 1.02 \times 10^{-2} \frac{\text{г}}{\text{см}\cdot\text{с}}$.

Если форма мицелл близка к сферической, зависимость Γ от $\sin^2(\frac{\theta}{2})$ в формуле (6) будет линейной. Если форма рассеивателя отлична от сферической,

то зависимость Γ от $\sin^2(\frac{\theta}{2})$ будет описываться степенной функцией вида $Y = A \times X^B$.

Для определения формы мицелл исследовались автокорреляционные функции интенсивности света, рассеиваемого полимер-мицеллярными растворами под различными углами θ . В эксперименте значение θ изменялось от 90 до 40° .

Для изученных нами систем при различных концентрациях и значениях степени полимеризации ПАК наблюдается линейная зависимость Γ от $\sin^2(\theta/2)$. В качестве примера на рис. 2 представлена зависимость Γ от $\sin^2(\theta/2)$ для растворов ПАК + ПАВ двух концентраций и трех значений степени полимеризации ПАК.

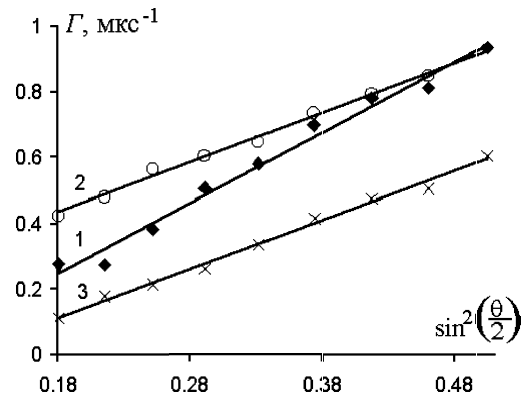


Рис. 2. Зависимость величины диффузного уширения Γ от $\sin^2(\theta/2)$ растворов ПАК + ПАВ для различных концентраций и степени полимеризации ПАК ($C_{\text{пак}} = 10^{-6}$ моль/л, $L = 831$ сегмент — кривая 1, $C_{\text{пак}} = 10^{-6}$ моль/л, $L = 3920$ сегментов — кривая 2, $C_{\text{пак}} = 10^{-5}$ моль/л, $L = 254$ сегмента — кривая 3)

Представленные результаты были получены в предположении монодисперсности рассеивающих объектов. Но реальные мицеллярные растворы за счет внутреннего взаимодействия и образования более сложных комплексов могут быть полидисперсными. В этой связи нами было определено распределение по размерам комплексов ПАК–мицелла для различных концентраций и степеней полимеризации ПАК. Для этого были получены распределения $A(\Gamma(R))$ диффузионного уширения спектрального контура рассеянного растворами света. Распределение числа комплексов по размерам $N(R_h)$ определяется с помощью формулы [5]:

$$N(R_h) \sim \frac{A(\Gamma(R))}{R^6}. \quad (7)$$

На рис. 3 представлена зависимость дисперсии распределения образующихся комплексов по размерам от концентрации ПАК и степени полимеризации. Из рисунка видно, что наибольший разброс размеров (dR) образующихся комплексов ПАК–мицелла наблюдается при концентрации полиэлектrolита $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При этом для каждой концентрации полиэлектrolита dR практически не зависит от числа сегментов L . Некоторое увеличение dR

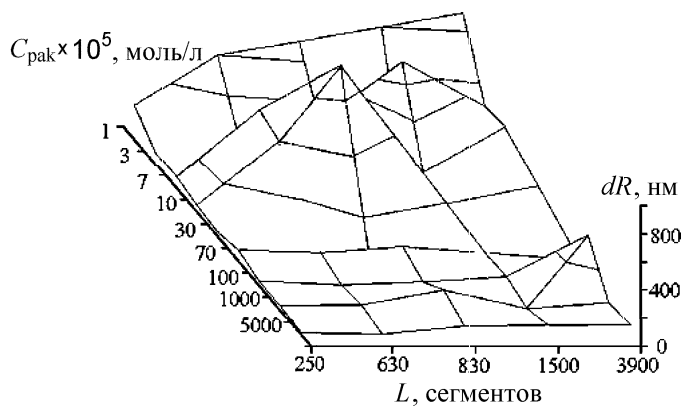


Рис. 3. Зависимость дисперсии распределения комплексов ПАК-мицелла по размерам от концентрации ПАК и степени его полимеризации

в данном случае присутствует у растворов, содержащих полиэлектролит с $L = 3900$ сегм.

Следует отметить, что при больших степенях полимеризации полиэлектролита (от $L = 300$ сегм.) в растворах наблюдается формирование комплексов двух типов (с двумя характерными средними размерами). На рис. 4 в качестве примера представлено распределение образующихся комплексов ПАК-мицелла при различных концентрациях полиэлектролита для степени полимеризации при $L = 831$ сегм. и различных его концентраций. Из рис. 4 видно, что при малых концентрациях (от 10^{-5} до 5×10^{-4} моль/л) наблюдается формирование комплексов с двумя средними значениями R и соответствующими дисперсиями распределения dR . При больших концентрациях полиэлектролита ($C > 5 \times 10^{-4}$ моль/л) в растворах образуются комплексы полиэлектролит-мицелла одного вида с одним средним размером (с некоторым распределением dR). Для растворов полиэлектролит-ПАВ со степенью полимеризации полиэлектролита $L = 831$ сегм. средний размер образующихся комплексов ПАК-мицелла равен 50 нм.

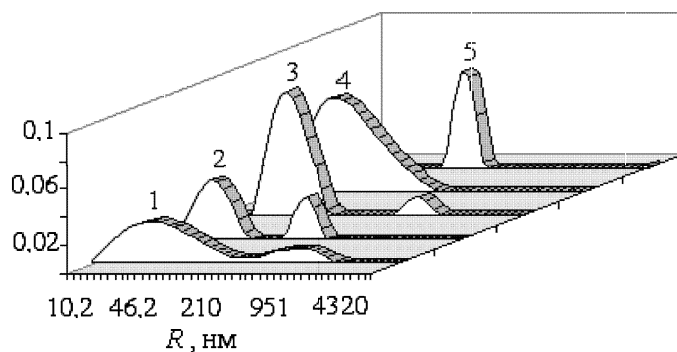


Рис. 4. Распределение комплексов ПАК-мицелла по размерам для полиэлектролита со степенью полимеризации 833331 и концентрацией: $7 \cdot 10^{-5}$ (1), 10^{-4} (2), $3 \cdot 10^{-4}$ (3), 10^{-3} (4) и $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (5)

Таким образом, результаты исследования динамического рассеяния света полимер-мицеллярными растворами показали, что для систем с разными степенями полимеризации и концентрациями полиэлектролита наблюдается различная дисперсия распределения по размерам образующихся комплексов. При больших степенях полимеризации полиэлектролита наблюдается образование комплексов двух типов с различными средними размерами и дисперсиями их распределения.

Литература

1. Zhou S., Chu B. // Adv. Mater. 2000. **12**, N 8. P. 545.
2. Дубровина Л.В., Тимофеева Г.И., Бронштейн Л.В. и др. // Высокомолек. соед. 1999. **A41**, № 5. С. 583.
3. Алексеев Д.Б., Рулева Н.Н., Салецкий А.М. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2002. № 2. С. 40.
4. Лебедев А.Д., Левчук Ю.Н., Ломакин А.В., Носкин В.А. Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. Киев, 1987.
5. Hutchins D.K., Dahneke B.E. // J. Chem. Phys. 1994. **100**, N 11. P. 7903.

Поступила в редакцию
19.11.03