

ПРИРОДНЫЕ  
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541(64+49):532.73

КООПЕРАТИВНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ  
ХИТОЗАНОМ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СРЕДАХ

© 2019 г. С. В. Шилова<sup>а,\*</sup>, А. Я. Третьякова<sup>а</sup>, В. П. Барабанов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68, Россия

\* e-mail: s\_shilova74@mail.ru

Поступила в редакцию 12.06.2018 г.

После доработки 18.10.2018 г.

Принята к публикации 01.11.2018 г.

Методом потенциометрии с применением ион-селективных электродов изучено формирование полимер-коллоидных комплексов хитозана и анионного ПАВ додецилсульфата натрия в водно-спиртовых средах. Обсуждается влияние природы и содержания органического соразтворителя (метанола, этанола и пропанола-2) на параметры связывания ПАВ хитозаном и устойчивость комплексов. Полученные данные проанализированы в рамках модели кооперативного связывания и псевдофазной модели. Показано, что добавление 10–20 об. % этанола и пропанола-2 в водный раствор усиливает кооперативное связывание додецилсульфата натрия хитозаном, что приводит к снижению критической концентрации ассоциации и повышению параметров кооперативности и устойчивости комплексов.

DOI: 10.1134/S230811201901019X

ВВЕДЕНИЕ

Природные полисахариды в последние десятилетия привлекают внимание большого круга исследователей благодаря сочетанию уникальных химических, физико-химических и биологических свойств, экологической безопасности, а также неограниченно воспроизводимой сырьевой базе. Среди данных природных полимеров своими ценными свойствами особо выделяется хитозан. Биосовместимость, высокая биологическая активность при отсутствии токсичности, способность к волокну- и пленкообразованию определяют его широкое применение в различных областях [1–10].

Полиэлектrolитная природа хитозана, обусловленная наличием протонированных аминогрупп, обеспечивает его способность к комплексообразованию с противоположно заряженными синтетическими и природными полиэлектролитами и поверхностно-активными веществами в водных средах [8, 11–14].

Взаимодействие полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ приводит к формированию наноразмерных надмолекулярных структур – полимер-коллоидных комплексов (ПКК) [15, 16]. Образуются ПКК в результате электростатического взаимодействия ионогенных звеньев полиэлектролита с амфифильными ионами ПАВ. Ярво выраженный кооперативный характер свя-

зывания и устойчивость ПКК обусловлены гидрофобными взаимодействиями алкильных радикалов электростатически связанных ионов ПАВ [17, 18].

Эффективность связывания ПАВ полиэлектролитами и устойчивость комплексов зависят от природы полиэлектролита и ПАВ, концентрации и соотношения компонентов, а также от внешних условий (температура, рН, ионная сила раствора). Наряду с данными факторами на физико-химическое поведение полиэлектролитов и ПАВ в растворе, а, значит, и на механизм их комплексообразования, существенно влияют природа и состав растворителя [19–22]. Исследования комплексообразования полиэлектролитов и ПАВ в неводных и смешанных средах вызывают повышенный интерес, поскольку позволяют моделировать процессы самосборки биологических объектов и расширяют возможности применения ПКК в биомедицине, косметической промышленности, нефтедобыче и т.д. [23, 24].

Наиболее сложными являются взаимодействия полиэлектролитов с ПАВ в смешанных водно-органических средах, так как введение в воду органического соразтворителя приводит к значительному изменению диэлектрической проницаемости и сольватационных характеристик среды. В работах [25–29] показано, что добавки короткоцепочечных алифатических спиртов оказывают

сложное влияние на комплексообразование синтетических полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ, причем характер влияния определяется составом водно-спиртовых растворов.

подавляющее большинство исследований по комплексообразованию хитозана с ПАВ посвящено водным растворам [11–13, 30]. Систематические исследования, направленные на установление характера влияния природы среды на формирование ПКК хитозана с ПАВ, отсутствуют.

Цель настоящей работы – изучение влияния природы и содержания органического сорбента (метанола, этанола и пропанола-2) на параметры связывания анионного ПАВ хитозаном и устойчивость образующихся комплексов в водно-спиртовых средах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитозан с  $M = 3.8 \times 10^4$  и степенью деацетилирования 80% (Закрытое акционерное общество “Биопрогресс”, Шелково). Растворение хитозана проводили в 0.05 М растворе HCl. Анионным ПАВ служил додецилсульфат натрия (ДДС) (>95%, “Aldrich”).

При приготовлении растворов применяли смеси бидистиллированной воды со спиртами (спектрально чистый “Компонент-Реактив”, Москва) с варьируемым соотношением компонентов. Чистоту воды контролировали по удельной электропроводности, которая составляла 1.0–3.0 мкСм/см. Для получения ПКК раствор ДДС определенной концентрации приливали по каплям к раствору хитозана при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Концентрацию хитозана поддерживали постоянной и равной 0.05 г/дл ( $2.4 \times 10^{-3}$  осново-моль/л). Концентрацию ДДС варьировали в пределах  $10^{-6}$ – $10^{-3}$  моль/л. Относительное содержание ПАВ и полимера в растворе  $Z$  определяли как отношение молярной концентрации ПАВ к концентрации ионогенных звеньев хитозана:  $Z = c_{\text{ДДС}}/c_{\text{хитозан}}$ .

Связывание додецилсульфата натрия хитозаном характеризовали степенью связывания  $\theta$  – долей ионогенных групп хитозана, заполненных анионами ПАВ:

$$\theta = \frac{c_{\text{ДДС}} - C_{\text{ДДС}}}{c_{\text{хитозан}}}, \quad (1)$$

где  $c_{\text{ДДС}}$  – общая концентрация ПАВ в системе,  $C_{\text{ДДС}}$  – равновесная концентрация свободного ПАВ.

Устойчивость комплексов хитозан–ДДС контролировали по величине кажущейся константы диссоциации

$$K_D = \frac{C_{\text{хитозан}} \cdot C_{\text{ДДС}}}{c_{\text{хитозан-ДДС}}} \quad (2)$$

Здесь  $C_{\text{хитозан}}$  и  $C_{\text{ДДС}}$  – равновесная концентрация свободных катионов хитозана и додецилсульфат-ионов,  $c_{\text{хитозан-ДДС}}$  – концентрация катионов хитозана, заполненных ионами ПАВ.

Равновесную концентрацию ДДС находили потенциометрическим методом с помощью мембранного твердоконтактного электрода ЭМТ–ДДС–01, селективного по отношению к алкилсульфат-ионам [31]. В качестве электрода сравнения применяли каломельный электрод фирмы “Crytur” (тип 102). Измерения проводили на комбинированном иономере–кондуктометре “АНИОН–410А” (Россия) с точностью  $\pm 2$  мВ в термостабируемой ячейке [32]. Электродная функция выполнялась во всем исследуемом интервале концентраций ДДС. Тангенс угла наклона зависимостей э.д.с. =  $f(-\lg c_{\text{ПАВ}})$  в области концентрации ниже критической концентрации мицеллообразования ДДС составлял  $(58 \pm 2 \text{ мВ})/-\lg c_{\text{ПАВ}}$ . Анализ влияния спиртов на функцию электрода показал, что с увеличением содержания спирта в бинарном растворителе до 60 об. % включительно тангенс угла наклона прямых уменьшается незначительно. Проверку функции электродов на воспроизводимость осуществляли перед каждым измерением, определяя э.д.с. стандартных водно-спиртовых растворов ДДС, концентрацию которых варьировали от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  моль/л. Свойства электродов и методика их использования описаны ранее [29].

Применение ПАВ-селективных электродов позволило нам получить изотермы связывания додецилсульфат-ионов хитозаном, т.е. зависимости степени связывания  $\theta$  от равновесной концентрации ДДС.

В качестве критерия кооперативности связывания ДДС хитозаном использовали константу кооперативного связывания  $K_U$  и параметр кооперативности  $U$ , предложенные И. Сатаке и Дж. Янг [33]:

$$K_U = K_0 \cdot U = 1/(C_{\text{ПАВ}})_{0.5}, \quad (3)$$

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,  $(C_{\text{ПАВ}})_{0.5}$  – равновесная концентрация ПАВ при степени связывания  $\theta = 0.5$ .

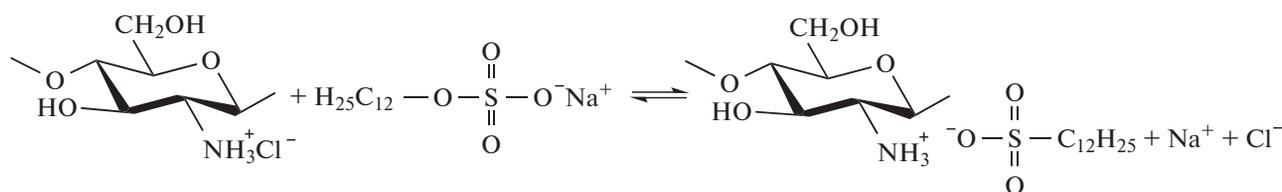
Параметр кооперативности  $U$  определяли из наклона изотерм связывания ДДС при степени связывания  $\theta$ , равной 0.5:

$$\left( \frac{d\theta}{dC_{\text{ПАВ}}} \right) = \frac{\sqrt{U}}{4} \quad (4)$$

Все измерения выполняли при температуре 25°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электростатическое взаимодействие хитозана с додецилсульфатом натрия описывается реакцией обмена,



На рис. 1 в качестве примера приведены изотермы связывания ДДС хитозаном в водно-этанольных растворителях различного состава. S-образная форма изотерм указывает на кооперативный характер связывания анионного ПАВ хитозаном. Перегиб на изотермах связывания в области начальных равновесных концентраций ДДС отвечает критической концентрации ассоциации (ККА) ДДС с полимером. Последующий крутой участок изотерм соответствует кооперативному связыванию ДДС, которое сопровождается формированием мицеллоподобных агрегатов ПАВ в микрообъеме макромолекулярного клубка. Выход изотерм на плато отвечает насыщению макромолекул хитозана ионами ДДС.

Сравнительный анализ изотерм связывания ДДС показывает, что при введении в растворитель этанола форма изотерм связывания сохраняется, однако, их относительное расположение меняется. При добавлении до 20 об. % этанола (кривые 2, 3) изотермы связывания смещаются в сторону меньших равновесных концентраций ДДС по сравнению с изотермой для водного раствора (кривая 1), что указывает на усиление электростатического взаимодействия хитозана с ДДС. При этом также возрастает максимальная степень связывания в области насыщения макромолекул. При увеличении содержания спирта свыше 20 об. % (кривая 4) наблюдается смещение изотерм в обратную сторону, т.е. в сторону больших равновесных концентраций ДДС. В средах, содержащих 60 об. % этанола (кривая 5), связывание ДДС начинается при концентрациях, превышающих равновесную концентрацию ПАВ, характерную для водного раствора в отсутствие органического соразтворителя. Такое увеличение содержания этанола сопровождается значительным снижением диэлектрической проницаемости среды [34], что приводит к усилению ассоциации противоионов и соответственно к уменьшению линейной плотности заряда на полимерной цепи хитозана. Следовательно, при введении в раствор хитозана анионного ПАВ электростатическое взаимодействие будет значительно ослаблено.

Аналогичный характер влияния состава смешанного растворителя вода–этанол на связыва-

на, которая сопровождается образованием комплекса хитозан–ДДС и выделением в раствор низкомолекулярных противоионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  согласно схеме

ние ДДС был обнаружен нами при исследовании взаимодействия алкилсульфатов натрия с частично кватернизованными производными поли-4-винилпиридина [29]. Это позволяет выдвинуть предположение о преобладающем влиянии природы среды, а не химической природы полимера на образование комплексов полиэлектролит–ПАВ в смешанных водно-спиртовых средах. Следует отметить, что для достаточно жесткоцепного полиэлектролита хитозана связывание додецилсульфат-ионов начинается при более высоких концентрациях ПАВ, чем для производных поли-4-винилпиридина. Однако усиление связывания ДДС хитозаном в присутствии добавок этанола наблюдается и при содержании этанола 34 об. %. Отметим также достижение достаточно высоких значений степени связывания ПАВ в области насыщения макроиона.

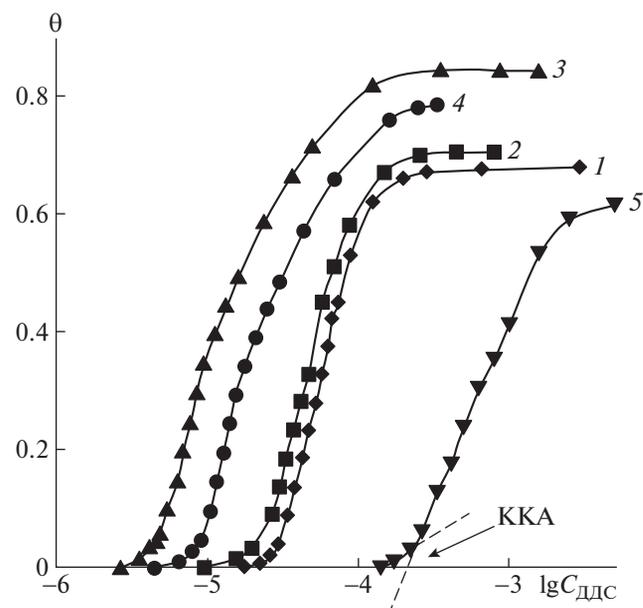


Рис. 1. Изотермы связывания хитозан–ДДС при содержании этанола в растворителе 0 (1), 10 (2), 20 (3), 34 (4) и 60 об. % (5). Концентрация хитозана  $2.4 \times 10^{-3}$  осново-моль/л.

**Таблица 1.** Константы диссоциации комплексов хитозан–ДДС ( $\theta = 0.03$ ) в водно-спиртовых растворителях

Содержание спирта, об. %	$pK_d$		
	метанол	этанол	пропанол-2
0	3.2	3.2	3.2
10	3.2	3.5	3.8
20	3.3	3.7	3.4
34	3.6	3.3	2.8
60	2.0	1.8	2.2

Ниже приведены значения критической концентрации ассоциации (ККА) ДДС с хитозаном, определенные по изотермам связывания.

Содержание этанола, об. %	0	10	20	34	60
$-\lg K_{КА}$	4.6	4.8	5.3	4.3	3.8

Как видно, связывание ДДС хитозаном начинается при концентрации значительно ниже ККМ поверхностно-активного вещества ( $K_{КМ_{ДДС}} = 8.4 \times 10^{-3}$  моль/л,  $\lg K_{КМ} = -2.076$ ). Полученный результат согласуется с литературными данными о снижении критической концентрации ассоциации ионогенных ПАВ с полиэлектролитами и полиэлектролитными сетками по сравнению с ККМ индивидуальных ПАВ на один–три порядка [35, 36].

Состав смешанного растворителя оказывает сложное влияние на критическую концентрацию ассоциации ДДС с хитозаном. В растворителях с концентрацией этанола 10–20 об. % критической концентрации ассоциации ниже, чем в водном растворе. При содержании этанола в растворителе 20 об. % критическая концентрация ассоциации является минимальной. Увеличение концентрации неводного компонента в растворителе выше 34 об. % сопровождается ростом критической концентрации ассоциации. Схожие нелинейные зависимости критической концентрации ассоциации алкилсульфатов натрия от состава водно-спиртовых растворителей были получены нами и при изучении комплексообразования алкилсульфатов с кватернизованными производными поли-4-винилпиридина в водно-этанольных и водно-изопропанольных средах [29].

Для выявления влияния состава смешанного растворителя на устойчивость комплексов хитозан–ДДС были рассчитаны константы диссоциации  $K_d$  комплексов в водно-спиртовых средах разного состава (табл. 1). Анализ полученных данных позволяет заключить, что зависимость устойчивости комплексов хитозан–ДДС от состава водно-спиртовых растворителей имеет экстремальный вид. Наиболее высокой устойчивостью характеризуются комплексы, образованные

в растворителях с содержанием этанола и пропанола-2 соответственно 20 и 10 об. %. В водно-метанольных средах максимум  $pK_d$ , отвечающий наибольшей стабильности комплексов, смещается в область более высоких концентраций спирта в растворителе (34 об. %). При содержании спирта 60 об. % независимо от их природы устойчивость комплексов хитозан–ДДС заметно уменьшается.

Сложный характер влияния состава смешанных растворителей вода–спирт обусловлен, по-видимому, изменением как диэлектрической проницаемости, так и сольватационных характеристик среды. Это в свою очередь приводит к изменению относительных вкладов электростатических взаимодействий в устойчивость комплексов.

Электростатические взаимодействия играют иницирующую роль в связывании ионов ПАВ полиэлектролитами и определяют устойчивость ПКК при низких степенях связывания. В области насыщения микрообъема макромолекулы ионами ПАВ и нейтрализации полимерной цепи устойчивость комплексов определяется не столько электростатическими, сколько гидрофобными взаимодействиями алкильных радикалов ПАВ, которые обуславливают ярко выраженный кооперативный характер связывания.

Кооперативный характер связывания ПАВ полиэлектролитом предполагает взаимную зависимость центров связывания на макроионе и увеличение сродства иона ПАВ к центру при наличии ионов ПАВ, связанных с соседними центрами [33]. В качестве критерия кооперативности связывания ДДС хитозаном использовали константу кооперативного связывания  $K_U$  и параметр кооперативности  $U$ . Константа  $K_U$  характеризует связывание ПАВ в случае установившейся связи между соседними центрами связывания на полимерной цепи. Параметр  $U$  описывает характер связывания. При  $U = 1$  процесс является некооперативным, при  $U > 1$  – кооперативным.

В табл. 2 приведены параметры кооперативного связывания ДДС-ионов хитозаном в водно-спиртовых растворах различного состава. Значения параметра кооперативности  $U > 1$  указывают на кооперативный характер связывания ДДС полиэлектролитом во всех исследованных смешанных растворителях. Однако степень проявления кооперативности связывания ДДС зависит от состава растворителей. Для всех бинарных растворителей отмечается снижение кооперативности связывания с повышением содержания спирта. При содержании метанола 60 об. % кооперативный характер связывания алкилсульфата выражен очень слабо. Для водно-пропанольного растворителя с высоким содержанием неводного компонента определение параметров коопера-

**Таблица 2.** Параметры кооперативного связывания  $K_U$  и  $U(\theta = 0.5)$  комплексов хитозан–ДДС в водно-спиртовых растворах

Спирт	Содержание спирта, об. %	$K_U$	$U$	$\beta_{SS}$
–	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	$30 \pm 0.3$	$21 \pm 0.3$	$-2.72 \pm 0.1$
	60	$3 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.1$	$-0.31 \pm 0.05$
Этанол	10	$500 \pm 0.8$	$348 \pm 1.8$	$-5.76 \pm 0.15$
	20	$250 \pm 0.4$	$186 \pm 1.0$	$-5.23 \pm 0.15$
	34	$41 \pm 0.3$	$34 \pm 0.1$	$-3.39 \pm 0.1$
	60	$2 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.1$	$-1.15 \pm 0.1$
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	$53 \pm 0.3$	$45 \pm 0.3$	$-3.81 \pm 0.1$

тивного связывания не проводилось, так как максимальная степень связывания ДДС не достигала значения 0.5.

Влияние природы спирта в смешанном растворителе проявляется только при содержании спиртов 10–20 об. %. Так, в водно-метанольных растворителях константы кооперативного связывания и параметры кооперативности меньше, чем в водных средах. В то же время введение в растворитель 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.

В рамках модели кооперативного связывания [37] образование комплекса полиэлектролит–ПАВ можно представить как процесс взаимодействия незаполненного центра связывания на макроионе (O) и центра, занятого ионами ПАВ (S):



Параметр кооперативности  $U$  связан с энергией взаимообмена между свободными центрами на полиионе и центрами, занятыми ПАВ [33]:

$$U = \exp \left\{ \frac{2}{kT} \left[ E_{OS} - \frac{1}{2}(E_{OO} + E_{SS}) \right] \right\}, \quad (5)$$

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, следовательно,

$$U \approx \exp \left\{ -\frac{E_{SS}}{kT} \right\} \quad (6)$$

В табл. 2 приведены значения безразмерного параметра энергии взаимодействия  $\beta_{SS} = \frac{E_{SS}}{kT}$ , рассчитанного по уравнению (6) из значений  $U$ . Параметр  $\beta_{SS}$  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 или 10 об. % пропанола, низкие значения  $\beta_{SS}$  ниже, чем для водного раствора. Это подтверждает усиление гидрофобных взаимодействий углеводородных радикалов ДДС, электростатически связанных с соседними центрами связывания на полиионе, в присутствии небольших добавок данных спиртов.

В проведенных ранее работах нами 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 ПКК [29, 30].

Согласно псевдофазной модели, мицеллярный раствор рассматривается как совокупность двух фаз – водной и мицеллярной [38]. В случае образования ПКК 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 обозначаются как  $x_{\text{вода}}$ ,  $x_{\text{спирт}}$  и  $x_{\text{ПАВ}}$  соответственно.

Авторами работы [39] получено следующее уравнение для системы полиэлектролит–ПАВ–спирт:

$$\ln x_{\text{спирт}} + \beta_{\text{спирт-вода}} = \ln y_{\text{спирт}} + \beta_{\text{ПАВ-спирт}} (1 - y_{\text{спирт}})^2 \quad (7)$$

**Таблица 3.** Содержание спирта в водной фазе  $x_{\text{спирт}}$  и псевдофазе полииона  $y_{\text{спирт}}$ , коэффициент распределения спирта между фазами  $K$ , соотношение мольных долей спирта и ПАВ в псевдофазе полииона  $r$  и параметры энергии взаимообмена для комплекса хитозан–ДДС

Спирт	$c_{\text{спирт}}$ моль/л	$x_{\text{спирт}}$	$y_{\text{спирт}}$	$K$	$r$	$\beta_{\text{ПАВ-спирт}}$	$\beta_{\text{спирт-вода}}$
Метанол	2.46	0.047	0.056	1.2	0.02	$-0.16 \pm 0.05$	$0.03 \pm 0.005$
	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		
Этанол	1.71	0.033	0.254	7.7	0.08	$-1.51 \pm 0.1$	$1.24 \pm 0.1$
	3.41	0.071	0.398	5.6	0.11		
	5.80	0.137	0.425	3.1	0.13		
	10.23	0.251	0.578	2.3	0.15		
Пропанол-2	1.30	0.025	0.845	33.8	0.12	$-1.62 \pm 0.1$	$1.78 \pm 0.1$
	2.60	0.055	1.788	32.5	0.15		
	4.44	0.108	3.391	31.4	0.17		

Здесь  $x_{\text{спирт}}$  и  $y_{\text{спирт}}$  – мольные доли спирта в водной фазе и псевдофазе полииона,  $\beta_{\text{спирт-вода}}$  и  $\beta_{\text{ПАВ-спирт}}$  – безразмерные параметры энергии взаимообмена между молекулами спирта и воды в объемной фазе и молекулами ПАВ и спирта в псевдофазе полииона соответственно ( $\beta_{\text{спирт-вода}}$  и  $\beta_{\text{ПАВ-спирт}}$  – постоянные и не зависят от содержания спирта).

Из уравнения (7) следует, что мольная доля спирта в псевдофазе полииона  $y_{\text{спирт}}$  зависит только от содержания спирта в объемной водной фазе. Общее содержание спирта в системе намного больше, чем содержание связанного полиионом ПАВ, поэтому содержание спирта в водной фазе  $x_{\text{спирт}}$  почти равно общему содержанию спирта и может считаться независимым от степени связывания ПАВ полиионом. Тогда соотношение мольных долей спирта и ПАВ в псевдофазе полииона  $r = y_{\text{спирт}}/x_{\text{ПАВ}}$  не зависит от степени связывания ПАВ и может быть выражено формулой

$$r = \frac{y_{\text{спирт}}}{1 - y_{\text{спирт}}}. \tag{8}$$

Зависимость константы кооперативного связывания ПАВ полиэлектролитом  $K_U$  от мольной доли спирта в псевдофазе полииона  $y_{\text{спирт}}$  выражается уравнением [39]

$$\ln(K_0/K_U) = \ln(1 - y_{\text{спирт}}) + \beta_{\text{ПАВ-спирт}}(y_{\text{спирт}})^2, \tag{9}$$

где  $K_0$  и  $K_U$  – константы кооперативного связывания ПАВ полиионом в отсутствие спирта и в его присутствии.

Мольные доли спирта в водной фазе и псевдофазе полииона, параметры энергии взаимообмена для комплекса ДДС–хитозан, рассчитанные с использованием значений  $K_U$  (табл. 2) на основе

совместного решения уравнений (7) и (9), представлены в табл. 3. Здесь же содержатся данные по коэффициенту распределения спирта между двумя фазами  $K = y_{\text{спирт}}/x_{\text{спирт}}$  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  $y_{\text{спирт}}$  по сравнению с содержанием спирта в объемной фазе  $x_{\text{спирт}}$  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 полииона. Метанол не способен к формированию смешанных мицелл и его содержание в водной фазе и фазе полииона примерно одинаково. При переходе от водно-этанольных к водно-пропанольным системам отмечается рост коэффициента распределения спирта. 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 [40]. Из табл. 3 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 включения молекул спирта в мицеллы ДДС в объеме полииона.

Параметры энергии взаимообмена для объемной фазы всегда положительны и принимают

значения больше двух, если смешение жидкостей невозможно и присутствуют две фазы. В нашем случае для всех короткоцепочечных спиртов  $\beta_{\text{спирт-вода}}$  меньше двух, что свидетельствует об их неограниченной растворимости в воде. Самое высокое значение параметра энергии взаимодействия для объемной фазы закономерно имеет водно-пропанольный растворитель.

Кроме того, 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  $\beta$  становится более отрицательным и ККМ смеси уменьшается. Так, величины  $\beta$  около  $-2$  характерны для смесей анионных и неионных ПАВ [15]. Самое низкое значение  $\beta_{\text{ПАВ-спирт}} = -1.62$  наблюдается для пропанола, что указывает на благоприятные взаимодействия между алкильными радикалами ДДС и спиртом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволили установить характер влияния состава среды на процесс комплексообразования хитозана с додецилсульфатом натрия в водно-спиртовых растворителях. Кооперативный характер связывания додецилсульфата натрия сохраняется при содержании спиртов в смешанных средах до 34 об. %. Показано, что введение в водный раствор 10–20 об. % этанола или пропанола-2 приводит к снижению критической концентрации ассоциации, росту степени связывания, повышению устойчивости комплексов и усилению кооперативности связывания додецилсульфата натрия хитозаном. При содержании спиртов выше 34 об. % независимо от их природы происходит значительное снижение интенсивности связывания ПАВ и устойчивости образующихся комплексов.

С.В. Шилова благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00099) за финансовую поддержку.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хитин и хитозан: получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002.
- Material Science of Chitin and Chitosan / Ed. by T. Uragami, S. Tokura. Tokyo: Springer, 2006.
- No H.K., Meyers S.P. // Rev. Environmental Contamination and Toxicology. 2000. V. 163. P. 1.
- Koping-Hoggard M., Melnikova Y., Varum K., Lindman B., Artursson P. // J. Gene Medicine. 2003. № 5. P. 130.
- Krajewska B. // Enzyme Microbial Technol. 2004. V. 35. P. 126.
- Aranaz I., Mengibar M., Harris R., Paños I., Miralles B., Acosta N., Galed G., Heras A. // Curr. Chem. Biology. 2009. № 3. P. 203.
- Rinaudo M. // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 7. P. 603.
- Gorshkova M.Yu., Volkova I.F., Izumrudov V.A. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 4. P. 368.
- Philippova O.E., Korchagina E.V. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 7. P. 552.
- Hussein M.H.M. M., El-Hady F., Sayed W.M., Hefni H. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 2. P. 113.
- Вихорева Г.А., Бабак В.Г., Галич Е.Ф., Гальбрайтх Л.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 947.
- Ринадо М., Кильдеева Н.Р., Бабак В.Г. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 1. С. 84.
- Lipatova I.M., Mezina E.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. № 12. P. 1981.
- Kostina N.Yu., Gorshkova M.Yu., Izumrudov V.A. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 10. P. 947.
- Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Лундман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / М.: БИНОМ, 2007.
- Thunemann A.F. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 2. P. 1473.
- Langevin D. // Adv. Colloid Interface Sci. 2009. V. 147–148. P. 170.
- Lindman B., Antunes F., Aidarova S. // Colloid J. 2014. V. 76. № 5. P. 585.
- Kasaikin V.A., Wasserman A.M., Zakharova J.A., Motyakin M.V., Kolbanovskiy A.D. // Colloids Surf. 1999. V. 147. P. 169.
- MacKnight W.J., Ponomarenko E.A., Tirrell D.A. // Acc. Chem. Res. 1998. V. 31. № 12. P. 781.
- Пышкина О.А., Сергеев В.Г., Зезин А.Б. // Докл. АН СССР. 1996. Т. 348. № 4. С. 496.
- Polushina G.E., Lysenko E.A., Ryumtsev E.I., Lezov A.V. // Polymer Science A. 2004. V. 46. № 5. P. 491.
- Izumrudov V.A. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 7. P. 513.
- Gainanova G.A., Zhil'tsova E.P., Kudryavtseva L.A., Lukashenko S.S., Timosheva A.P., Kataev V.E., Kononov A.I. // Colloid J. 2006. V. 68. № 5. P. 533.
- Machaeva E.E., Starodubzev S.G. // Polym. Bull. 1993. V. 30. P. 327.
- Иzumrudov В.А., Коробко Т.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 3. С. 188.
- Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 241.
- Vasserman A.M., Aliev I.I., Motyakin M.V., Zakharova Yu.A., Otdel'nova M.V. // Colloid J. 2006. V. 68. № 6. P. 679.
- Shilova S.V., Tret'yakova A.Ya., Barabanov V.P. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 12. P. 1283.
- Shilova S.V., Zinurova O.A., Tret'yakova A.Ya., Barabanov V.P. // Rus. J. App. Chem. 2014. V. 87. № 3. P. 315.
- Kulapina E.G., Mikhaleva N.M., Shmakov S.L. // J. Analyt. Chem. 2004. V. 59. № 5. P. 547.

32. Третьякова А.Я., Билалов А.В., Барабанов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1992. V. 34. № 5. P. 86.
33. Satake I., Yang J.T. // Biopolymers. 1976. V. 15. № 11. P. 2263.
34. Эрдеи Груз Т. Явления переноса в водных растворах / Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 594 с. (Erdey-Gru T. Transport phenomena in aqueous solutions. Budapest, 1974).
35. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G. // Makromol. Chem., Theor. Simul. 1992. V. 1. № 3. P. 105.
36. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4779.
37. Zimm B.N., Bragg J.K. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 2. P. 526.
38. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
39. Fukui H., Satake I., Hayakawa K. // Langmuir. 2002. V. 18. № 11. P. 4465.
40. Alexeeva M.V., Churjusova T.G., Mokrushina L.V., Morachevsky A.G., Smirnova N.A. // Langmuir. 1996. V. 12. № 22. P. 5263.