

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.77.022;544.72.05

ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ
ИМИДАЗОЛИЕВОГО ПАВ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2020 г. Д. А. Кузнецова^{а,*}, Д. Р. Габдрахманов^а, Д. М. Кузнецов^а,
С. С. Лукашенко^а, Л. Я. Захарова^а

^а Российская академия наук, Казанский научный центр, Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия

*e-mail: Dashyna111@mail.ru

Поступила в редакцию 24.01.2020 г.

После доработки 15.04.2020 г.

Принята к публикации 17.04.2020 г.

Проведено формирование и исследование полимер-коллоидных систем катионное ПАВ/полиэлектролит (ПЭ) при варьировании концентрации амфифильного соединения и фиксированных концентрациях полимера. В качестве ПАВ использован имидазолсодержащий амфифил с тетрадецильным радикалом (ИА-14), а в качестве полимерной компоненты – полиакриловая кислота (ПАК) с молекулярной массой 1800 Да. Методами тензиометрии, кондуктометрии и флуоресцентной спектроскопии оценены агрегационные характеристики систем. Показано, что введение полиэлектролита инициирует формирование полимер-коллоидных комплексов (ПКК) при концентрации в 50 раз ниже, чем для индивидуальной системы ИА-14. Методом динамического светорассеяния выявлено, что значения гидродинамических диаметров ПКК находятся в диапазоне 100–120 нм и не зависят от концентрации ПЭ и ПАВ. Методом электрофоретического рассеяния света установлено, что основной вклад в формирование комплексов вносят электростатические взаимодействия.

Ключевые слова: катионные ПАВ, полимер-коллоидные комплексы, полиэлектролит, агрегация

DOI: 10.31857/S0044453720110199

Полимер-коллоидные комплексы (ПКК), образуемые за счет самосборки противоположно заряженных полиэлектролитов и амфифильных соединений, находят широкое применение во многих областях промышленности, таких как медицина, нефтедобыча, фармацевтика [1–8].

Формирование новых совместных структур расширяет область применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) и полиэлектролитов, поэтому поиск новых смешанных композиций на основе этих компонентов представляет актуальную задачу. Особое место в оптимизации состава и условий формирования ПАВ-полиэлектролитных композиций занимает варьирование концентрации и структуры компонентов, рН растворов, температуры и ионной силы, что позволяет изменять свойства ПКК и использовать их для получения наноконтейнеров для гидрофобных соединений [9] и полиэлектролитных капсул [10]. Кроме того, изучение таких систем способствует моделированию взаимодействий катионных ПАВ с природными биополимерами (олигонуклеотидами, ДНК, белками) [11–15].

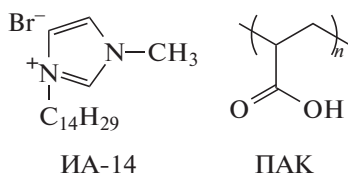
Смеси полиэлектролитов и противоположно заряженных ПАВ в растворах характеризуются

сложным агрегационным поведением, сопровождающимся формированием богатого разнообразия морфологических структур [16, 17]. Источник такого поведения – межмолекулярные взаимодействия различной природы между полиэлектролитами и ПАВ, действующими в этих растворах. Свой вклад в формирование комплексов могут вносить гидрофобный эффект, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, водородные связи, но наибольший – электростатические взаимодействия [18–20].

Одним из методов, используемых для изучения агрегационного поведения ПКК в водных растворах, является метод тензиометрии. Как правило, тензиометрические зависимости поверхностного натяжения для систем ПАВ–полиэлектролит в отличие от индивидуальных амфифильных систем имеют более сложный вид, что связано не только с агрегацией в объеме раствора, но и с адсорбцией на границе раздела фаз [21, 22]. Формирование комплексов ПАВ/ПЭ происходит, как правило, при концентрации ПАВ гораздо ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [23], которая в смешанных системах известна как критическая концентрация

агрегации (ККА) [24]. Однако бывают случаи, когда значение ККА выше КKM индивидуального раствора ПАВ [25, 26] или совпадает с ним [27], что зависит не только от природы компонентов, но и от концентрации полиэлектролита в системе [23].

Приведенный выше краткий анализ литературных данных показывает, что формирование комплексов на основе разноименно заряженных ПАВ и полиэлектролитов — актуальное направление исследования. Однако, несмотря на имеющиеся данные, роль структурных факторов в изменении функциональной активности подобных систем не сформулирована четко. В данной работе проведено формирование полимер-коллоидных систем на основе имидазольного ПАВ с тетрадецильным радикалом (ИА-14) и синтетического полиэлектролита, в качестве которого использовали полиакриловую кислоту (ПАК) с молекулярной массой 1800 Да. С целью оптимизации состава бинарной композиции для достижения более высокой агрегирующей способности (более низких величин порогов агрегации) эксперименты проводили в условиях варьирования концентрации амфифила и трех фиксированных концентраций полиэлектролита [28]. Формулы используемых соединений приведены ниже:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Имидазолсодержащие ПАВ ИА-14 синтезировали согласно стандартной экспериментальной процедуре [29, 30]. В работе использовали полиакриловую кислоту с молекулярной массой 1800 г/моль (Aldrich, 99%). Концентрации полимера указаны в расчете на одно звено.

Измерение поверхностного натяжения проводили по методу Дю Нуи (отрыв кольца) с помощью тензиометра Krüss K06 [31] (Германия).

Для измерения удельной электропроводности использовали кондуктометр Inolab Cond 720 (Германия).

Регистрацию эмиссионных спектров флуоресценции пирена (1×10^{-6} моль/л) проводили на спектрофлуориметре Cary Eclipse G9800A (США) при температуре 25°C. Длина волны возбуждения составляла 335 нм. Спектры испускания регистрировали со скоростью сканирования 120 нм/мин в диапазоне 350–500 нм. Измерения проводили в кювете толщиной 1 см. Используя полученные спектральные данные для пирена, определяли интенсивности флуоресценции первого (I_1) и тре-

тьего (I_{III}) колебательных пиков в спектре при 373 и 384 нм соответственно.

Фазовое поведение систем ПАВ/ПЭ исследовали с применением спектрофотометра “Specord 250” Plus (Германия). К раствору ИА-14 определенной концентрации добавляли фиксированный объем раствора полиэлектролита, выдерживали смесь в течение 2 мин для достижения состояния равновесия и измеряли значение оптической плотности раствора при длине волны 500 нм.

Исследования образцов методом динамического рассеяния света проводили на характеристоре наночастиц ZetaSizer Nano ZS фирмы “Malvern” (Великобритания). Источник лазерного излучения — He–Ne-газовый лазер мощностью 4 мВт и длиной волны 633 нм. Анализ полученных сигналов осуществляли с применением программного обеспечения, прилагаемого к прибору, на основании частотного и фазового анализа рассеянного света. Измерения проводили при угле рассеяния 173°. Определение размеров частиц, выполняли согласно уравнению Стокса–Эйнштейна для сферических частиц: $D = kT/6\pi\eta R$, где k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, η — вязкость растворителя, R — гидродинамический радиус. Электрофоретическую подвижность в каждом образце преобразовывали в значение дзета-потенциала с использованием соотношения Смолуховского [32]: $\zeta = \mu\eta/\epsilon$, где ζ — дзета-потенциал, η — динамическая вязкость жидкости, μ — электрофоретическая подвижность частиц и ϵ — диэлектрическая проницаемость.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерение поверхностного натяжения, как было отмечено выше, успешно используется для исследования агрегации в смешанных системах ПАВ/ПЭ [28, 33, 34]. При этом фиксируются концентрации ПАВ, при которых на зависимостях “поверхностное натяжение — концентрация ПАВ” наблюдаются изломы. Исследование систем ИА-14/ПАК методом тензиометрии показало, что вне зависимости от содержания ПЭ в системе (1, 3 или 5 мМ) наблюдается появление двух изломов на изотерме поверхностного натяжения (рис. 1), причем значения в точках излома не зависят от концентрации полиэлектролита.

Первый излом (ККА_1) отражает концентрацию ИА-14, при которой инициируется формирование смешанных комплексов ПАВ/ПЭ, а второй излом (ККА_2) соответствует насыщению макромолекулы мицеллами и появлению индивидуальных агрегатов ИА-14, состоящих только из молекул амфифила. Следует отметить, что добавление полимерного компонента приводит к формированию агрегатов при концентрации в

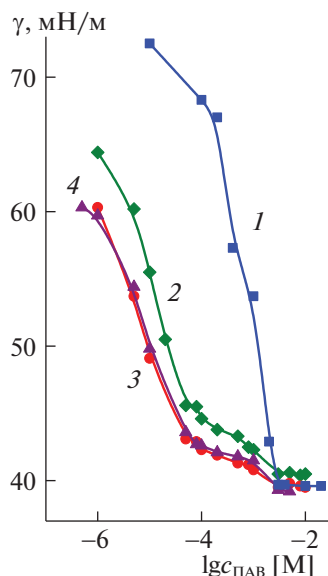


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения: 1 – индивидуальных водных растворов ИА-14 [27], 2, 3 и 4 – смешанных систем ИА-14/ПАК при $C_{\text{ПАК}} = 1, 3$ и 5 мМ; 25°C.

50 раз ниже (0.05 мМ), чем в случае индивидуальной системы ПАВ (2.5 мМ) [29] для всех исследованных систем.

Наблюдающееся снижение поверхностного натяжения с увеличением содержания ПАК в системе (при равных концентрациях ИА-14) свидетельствует о том, что полиэлектролит наряду с молекулами ПАВ также участвует в адсорбции на границе раздела фаз вода/воздух, однако его накопление в поверхностном слое лимитировано – изотермы поверхностного натяжения для содержания ПАК в системе 3 и 5 мМ идентичны.

Далее системы ПАВ/ПЭ изучали методом кондуктометрии (рис. 2). Для всех изученных систем характерно наличие двух линейных участков на зависимостях удельной электропроводности от концентрации ПАВ (например, в случае системы с содержанием полиэлектролита 3 мМ величины коэффициента корреляции Пирсона r для двух линейных участков равны 0.980 и 0.997, что значительно выше, чем в случае аппроксимации зависимостью единой функциональной зависимостью ($r = 0.953$)). Таким образом, для всех систем на зависимости “удельная электропроводность – концентрация ПАВ” характерно наличие излома, который наблюдается в одинаковом узком диапазоне концентрации ПАВ (1–2 мМ). Это, вероятно, отражает формирование свободных мицелл ПАВ, поскольку данные концентрации находятся на уровне ККМ индивидуального раствора ПАВ (2 мМ) [29].

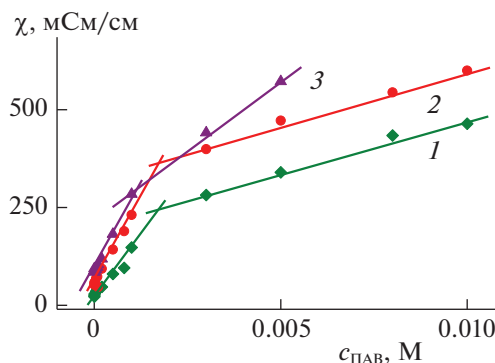


Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности смешанных систем ИА-14/ПАК от концентрации ИА-14; 25°C, $C_{\text{ПАК}} = 1$ (1), 3 (2) и 5 мМ (3).

Флуоресцентная методика анализа с использованием пирена в качестве зонда в силу его чувствительности к полярности микроокружения хорошо зарекомендовала себя в качестве надежного способа определения порогов агрегации амфифилов в растворах. Количественной оценкой этого параметра в данном методе служит соотношение интенсивностей первого и третьего колебательных пиков пирена (I_1/I_3). Для всех исследуемых систем можно наблюдать снижение величины I_1/I_3 (рис. 3), вследствие перехода гидрофобного зонда из полярной объемной среды в липофильное микроокружение агрегатов. За порог агрегации в системе для ионных ПАВ принимается точка, после которой значение I_1/I_3 выходит на плато, а для неионных амфифилов – концентрация ПАВ, делящая участок резкого снижения величины I_1/I_3 пополам [35]. Интересно отметить, что в случае системы ИА-14/ПАК, несмотря на катионную природу ПАВ, тензиометрическому значению ККМ практически идентична именно концентрация ПАВ, при которой флуоресцентное соотношение интенсивностей равно $\Delta(I_1/I_3)/2 = 0.05$ мМ.

Дальнейшее исследование смешанных систем ПАВ/ПЭ для концентраций выше ККА_1 проводили методом динамического рассеяния света. Данный метод позволяет проанализировать распределение частиц по размерам и сделать предположение об их морфологии. На рис. 4 в качестве примера приведено распределение агрегатов по размерам, усредненное по числу частиц для системы ИА-14/ПАК ($C_{\text{ПАК}} = 5$ мМ). Показано, что для систем ИА-14/ПАК при достижении ККА_1 , независимо от концентрации ПЭ и амфифила происходило формирование комплексов с гидродинамическим диаметром D_H до 100–150 нм. Наблюдаемый эффект является обратным по отношению к известным в литературе примерам, для которых показана компактизация ПКК при увеличении концентрации ПАВ в системе [34]. Веро-

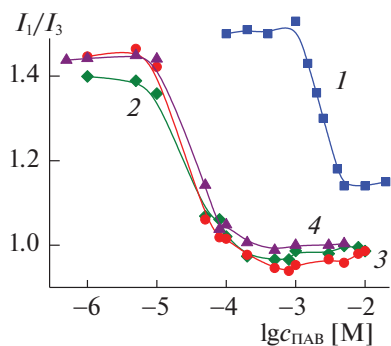


Рис. 3. Зависимости отношения интенсивностей первого и третьего колебательных пиков пирена от концентрации ПАВ для водных растворов ИА-14 [27] и смешанных систем ИА-14/ПАК; 25°C, 1–4 – см. рис. 1.

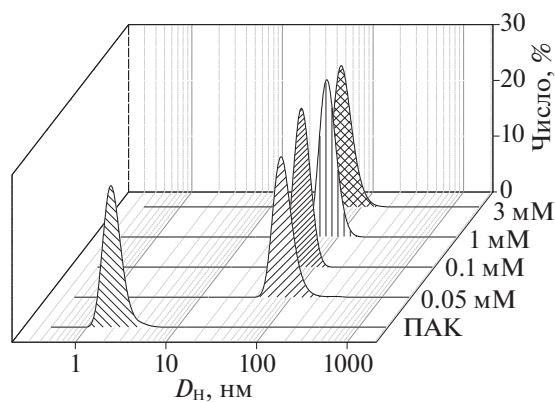


Рис. 4. Распределение агрегатов по размерам, усредненное по числу частиц, сформированных в смешанной системе ИА-14/ПАК; $C_{\text{ПАК}} = 5 \text{ мМ}$; 25°C.

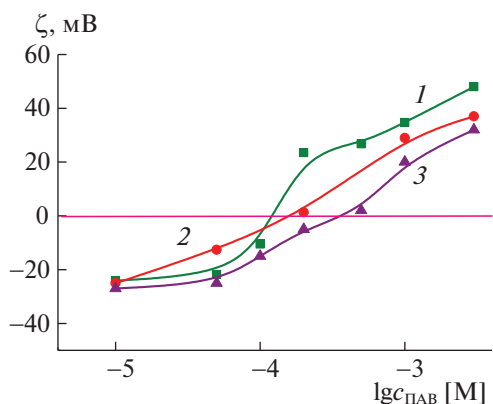


Рис. 5. Зависимости электрокинетического потенциала смешанных систем ИА-14/ПАК от концентрации ИА-14, 25°C, 1–3 – см. рис. 2.

ятно, подобный результат обусловлен тем, что в связи с делокализацией заряда в головной группе ИА-14 способность к компактизации полиэлектролитной макромолекулы за счет электростатических сил выражена в меньшей степени. Вместе с этим, геометрические особенности плоского имидазольевого кольца, возможно, благоприятствуют стэкинговым межмолекулярным взаимодействиям, которые представляют собой нековалентное взаимодействие между имидазольевыми кольцами за счет межмолекулярного перекрытия электронных облаков ароматических π -электронов. Подобные взаимодействия могут быть причиной формирования кластеров, состоящих из нескольких полимерных цепей, удерживаемых вместе мостиковыми молекулами ИА-14. Формирование подобных кластеров согласуется с размерами частиц, наблюдаемых методом динамического рассеяния света $D_H \geq 100 \text{ нм}$.

Для водных растворов ПАК при концентрациях 1, 3 и 5 мМ величина рН находится в узком диапазоне 4 ± 0.1 , что соответствует степени ионизации полиэлектролита $\sim 8\%$ [28], и величина дзета-потенциала полиэлектролита находится на уровне -20 мВ [34], исходя из чего можно ожидать электростатического связывания полимера с ИА-14. Для оценки того, насколько эффективно в формировании ПКК задействован электростатический механизм связывания, был использован метод электрофоретического рассеяния света в условиях последовательного увеличения концентрации ПАВ в системе. Представленные на рис. 5 данные позволяют утверждать, что последовательное титрование раствора полиэлектролита раствором ИА-14 сопровождается компенсационными изменениями значений дзета-потенциала с отрицательных величин до нулевого потенциала и выше. Учитывая то, что концентрация ИА-14, при которой наблюдается перезарядка системы, увеличивается с ростом содержания ПАК ($\xi = 0$ при $C_{\text{ИА-14}} = 0.12 \pm 0.01 \text{ мМ}$ для $C_{\text{ПАК}} = 1 \text{ мМ}$; $C_{\text{ИА-14}} = 0.16 \pm 0.01 \text{ мМ}$ для $C_{\text{ПАК}} = 3 \text{ мМ}$, $C_{\text{ИА-14}} = 0.36 \pm 0.01 \text{ мМ}$ для $C_{\text{ПАК}} = 5 \text{ мМ}$), можно сделать вывод о ключевой роли кулоновских сил в формировании полимер-коллоидных комплексов ИА-14/ПАК.

Часто для полимер-коллоидных систем, компоненты которых имеют противоположный заряд, формирование стехиометрического комплекса может сопровождаться появлением опалесценции или выпадением осадка. Поэтому следующим этапом исследования стало изучение фазового поведения систем ИА-14/ПАК. Данные турбидиметрии, представленные на рис. 6, демонстрируют изменение фазового состояния в смешанной системе ИА-14/ПАК с увеличением концентрации ПАВ. Как следует из представленных данных, рост содержания ИА-14 сначала

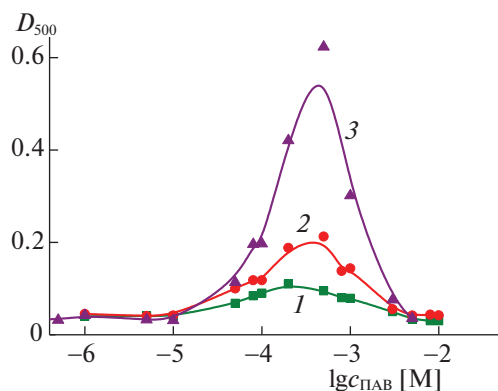


Рис. 6. Зависимости оптической плотности от концентрации ПАВ для смешанных систем ИА-14/ПАК при различных постоянных концентрациях ПАК: 1 – 1, 2 – 3, 3 – 5 мМ, 25°C, $\lambda = 500$ нм.

приводит к появлению опалесцирующих свойств в системе, а затем – к их исчезновению. Зафиксированные колоколообразные зависимости тесно связаны с изменением дзета-потенциала в системе: наиболее высокая опалесценция наблюдается вблизи изоэлектрической точки, в то время как в области существования отрицательно или положительно заряженных частиц растворы более прозрачны. Подобное явление можно объяснить известным фактом о высокой склонности коллоидных структур с нейтральным зарядом к агрегированию, что отвечает за проявление опалесценции, тогда как заряженные частицы в силу действия электростатических сил отталкивания более стабильны в растворах. Увеличение значения максимума оптической плотности при повышении содержания ПАК свидетельствует о росте числа нейтрально заряженных комплексов в системе. В то же время максимумы оптической плотности для концентраций ПАК 1, 3 и 5 мМ зафиксированы при концентрациях ПАВ, равных соответственно 0,2, 0,5 и $0,5 \pm 0,01$ мМ. Таким образом, во всех случаях концентрации ИА-14, при которых наблюдается максимальная величина оптической плотности, значительно ниже концентрации полиэлектролита. Это может свидетельствовать о формировании нестехиометрических комплексов между компонентами.

Таким образом, исследованы смешанные системы на основе катионного имидазолсодержащего ПАВ с тетрадецильным радикалом и полиакриловой кислоты в условиях варьирования концентрации ПАВ и трех фиксированных концентраций полиэлектролита. Физико-химические методами показано формирование полимер-коллоидных комплексов между компонентами, которое достигается при концентрации ПАВ в ~ 50 раз ниже, чем в отсутствие полимера. Обнаруженные способности имидазолиевого

ПАВ к нейтрализации заряда полианиона и формированию стабильных коллоидных структур с гидродинамическим диаметром в диапазоне 100–150 нм продемонстрировали потенциал применения данных систем для конденсации с практически полезными отрицательно заряженными полианионами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guzmán E., Llamas S., Maestro A. et al. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 233. P. 38.
2. Asadov Z.H., Nasibova S.M., Ahmadova G.A. et al. // *Colloids Surf. A.* 2017. V. 527. P. 95.
3. Bodnár K., Fegyver E., Nagy M. et al. // *Langmuir.* 2016. V. 32. P. 1259.
4. S. Hocine, Li M.-H. // *Soft Matter.* 2013. V. 9. P. 5839.
5. Ramos J., Forcada J., Hidalgo R. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 367.
6. Lele B.J., Tilton R.D. // *Langmuir.* 2019. V. 35. P. 15937.
7. Gradzielski M., Hoffmann I. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 35. P. 124.
8. Piccinini E., Tuninetti J.S., Irigoyen Otamendi J. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. № 14. P. 9298.
9. Klučáková M., Jarábková S., Velcer T. et al. // *Colloids Surf. A.* 2019. V. 573. P. 73.
10. Gaynanova G.A., Bekmukhametova A.M., Kashapov R.R. et al. // *Surf. Innovations.* 2020. V. 8. № 1–2. P. 38.
11. Zhang Y., Chan H.F., Leong K.W. // *Adv. Drug Delivery Rev.* 2013. V. 65. P. 104.
12. Vasilieva E.A., Samarkina D.A., Gaynanova, G.A. et al. // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 272. P. 892.
13. Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S. et al. // *Chem. Phys. Lipids.* 2019. V. 223. 104791.
14. Samarkina D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S. et al. // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 275. P. 232.
15. Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S. et al. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 307. 113001.
16. Nalwa H.S. *Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications.* American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, 2002. V. 2.
17. Ray D., Das B. // *J. Solution Chem.* 2019. V. 48. P. 1576.
18. Yan P., Jin C., Wang C. // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 282. P. 188.
19. Langevin D. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 147. P. 170.
20. Wang C., Tam K.C. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 8976.
21. Szczepanowicz K., Bazylińska U., Pietkiewicz J. et al. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 222. P. 678.
22. Pal A., Yadav S. // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 229. P. 309.
23. Koolivand-Salookia M., Javadia A., Bahramiana A. et al. // *Colloids Surf. A.* 2019. V. 562. P. 345.
24. Jain N., Trabelsi S., Guillot S. et al. // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 8496.
25. Taylor D.J.F., Thomas R.K., Li P.X. // *Langmuir.* 2003. V. 19. P. 3712.

26. Кузнецова Д.А., Габдрахманов Д.Р., Васильева Э.А. и др. // Журн. орган. химии. 2019. Т. 55. № 1. С. 22.
27. Akanno A., Guzmán E., Fernández-Peña L. et al. // *Molecules*. 2019. V. 24. № 19. P. 3442.
28. Vasilieva E.A., Lukashenko S.S., Vasileva L.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.*, 2019. V. 68. № 2. P. 341.
29. Samarkina D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S. et al. // *Colloids Surf. A*. 2017. V. 529. P. 990.
30. Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S. et al. // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 289. 111058.
31. Pal A., Yadav S. // *Fluid Phase Equilib.* 2016. V. 412. P. 71.
32. Zakharova L.Ya., Kaupova G.I., Gabdrakhmanov D.R. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 16706.
33. Габдрахманов Д.Р., Кузнецова Д.А., Васильева Э.А. и др. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2018. Т. 18. № 4. С. 16.
34. Vasilieva E., Ibragimova A., Lukashenko S. et al. // *Fluid Phase Equilib.* 2014. V. 376. P. 172.
35. Aguiar J., Carpena P., Molina-Bolívar J.A. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 258 P. 116.