

УДК 541.18:541.64

Э. А. Васильева^{1,2}, А. Р. Ибрагимова², Ф. Г. Валеева², С. С. Лукашенко², Л. Я. Захарова^{1,2}

**АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И КАТИОННЫХ ПАВ: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ
ГОЛОВНОЙ ГРУППЫ И ГИДРОФОБНОСТИ**

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет;
ул. К. Маркса, 68, 420015 Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН,
ул. акад. Арбузова, 8, 420088 Казань, Россия. E-mail: lucia@iopc.ru

Установлены факторы, контролирующие комплексообразование моно- и дикатионных (геминальных) ПАВ с полиакриловой кислотой (ПАК), являющейся слабым полиэлектролитом. На примере монокатионных ПАВ цетилтриметиламмоний бромида и 1-гексадецил-4-аза-1-азонибицикло[2,2,2]октан бромида показано влияние природы головной группы и pH среды на характер взаимодействия, измерены количественные параметры смешанных агрегатов. На комплексообразование ПАК с геминальными ПАВ оказывает существенное влияние гидрофобность ПАВ. С уменьшением длины углеводородного радикала ПАВ повышается синергетическое взаимодействие компонентов, что подтверждается более низкими значениями критической концентрации агрегации.

Ключевые слова: катионные и геминальные ПАВ, головная группа, гидрофобность, полиакриловая кислота, агрегация, дзета потенциал.

E. A. Vasil'eva^{1,2}, A. R. Ibragimova², F. G. Valeeva², S. S. Lukashenko², L. Ya. Zakharova^{1,2}

**AGGREGATION BEHAVIOR OF BINARY SYSTEMS BASED ON POLYACRYLIC
ACID AND CATIONIC SURFACTANTS: EFFECT OF HEAD GROUP STRUCTURE
AND HYDROPHOBICITY**

¹Kazan National Research Technological University,
Karl Marx str., 68, 420015 Kazan, Tatarstan. Russia

²A. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry RAS,
acad. Arbuzova str., 8, 420088 Kazan, Russia. E-mail: lucia@iopc.ru

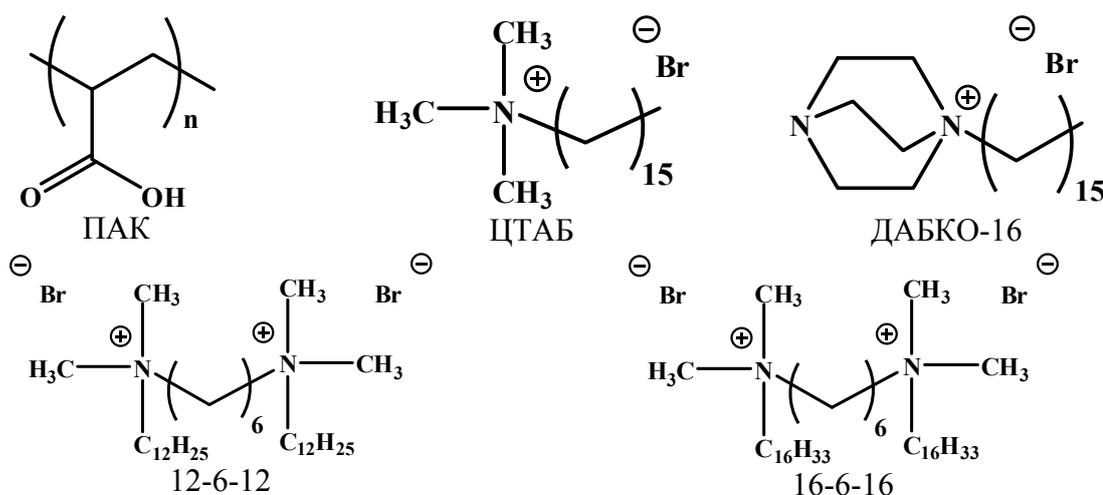
Factors controlling the complexation of mono- and dicationic (gemini) surfactants with a weak polyelectrolyte, polyacrylic acid (PAA) are elucidated. By the example of monocationic surfactants cetyltrimethylammonium bromide and 1-hexadecyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2,2,2]octane bromide, the influence of the head group nature and solution pH on the interaction was shown; the quantitative parameters of aggregates were measured. The complexation of PAA with geminis is markedly influenced by the hydrophobicity of surfactants. A decrease in the alkyl chain length results in synergetic interactions of components, which is confirmed by the lower values of critical aggregation concentration.

Key words: cationic and gemini surfactants, head group, hydrophobicity, polyacrylic acid, aggregation, zeta potential.

Взаимодействие ПАВ и полиэлектролитов (ПЭ) представляет фундаментальный и прикладной интерес, поскольку, с одной стороны, позволяет моделировать взаимодействие липидов с природными полиэлектролитами, например ДНК, а с другой – осуществлять дизайн невирусных векторов, полиэлектролитных капсул и пр. В отличие от супрамолекулярных систем ПАВ-незаряженный полимер, смеси ПАВ с противоположно заряженными полиэлектролитами демонстрируют сложное структурно-фазовое поведение, которое контролируется целым рядом факторов: гидрофобность ПАВ, гибкость макромолекул, природа и концентрация обоих компонентов, ионная сила и pH раствора [1–4]. Благодаря аналогии с природными полианионами, нуклеиновыми кислотами бинарные системы на основе синтетических отрицательно заряженных полиэлектролитов и катионных ПАВ привлекают особое внимание исследователей. В отличие от сильных полиэлектролитов, например,

полистиролсульфоната натрия, системы на основе слабых полиэлектролитов проявляют более сложное и многофакторное поведение в объеме раствора и на межфазных границах. К таким системам с pH зависимыми свойствами относятся бинарные композиции полиакриловая кислота – катионные ПАВ [5–7]. Известно лишь ограниченное число работ, посвященных исследованию подобных систем, включающих геминальные ПАВ [8, 9].

В работе изучено комплексообразование полиакриловой кислоты (ПАК) и противоположно заряженных монокатионных ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и 1-гекса-децил-4-аза-1-азониабисцикло[2.2.2]октан бромида (ДАБКО-16), а также двух димерных (геминальных) ПАВ различной гидрофобности. В качестве дикатионных ПАВ выбраны типичные диаммонийные ПАВ *m-s-t* типа, где *m* – число атомов углерода в алкильном радикале, связанном с головной группой, *s* – число метиленовых групп в спейсерном фрагменте.



Экспериментальная часть

Соединение ДАБКО-16 было получено взаимодействием 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октана с цетилбромидом, аналогично работе [10]. Геминальные ПАВ 12-6-12 и 16-6-16 синтезированы по реакции цетилбромида с N,N' -тетраметилгексаметилендиамином. Цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) (Sigma) и полиакриловую кислоту (Sigma-Aldrich) с молекулярной массой 1800 использовали без дополнительной очистки.

Поверхностное натяжение измеряли методом отрыва кольца (Дю-Нуи) с помощью тензиометра Krüss K06 (Германия) при 25° С. Удельную электропроводность измеряли на кондуктометре Cond 720 фирмы «Inolab» (Германия) с использованием электрода TetraCon 325.

Размер агрегатов определяли методом динамического рассеяния света на характеристизаторе наночастиц «Malvern Zetasizer Nano» фирмы «Malvern» (Великобритания). Измерения проводили при угле рассеяния 173°.

Перед измерениями образцы фильтровали через мембранные фильтры «Millipore» с диаметром пор 0,45 мкм для удаления пыли. Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света анализировали с использованием метода кумулянтов и программы DTS (Nano), позволяющих оценить распределение агрегатов по размерам.

Обсуждение результатов

На рис. 1–3 приведены изотермы поверхностного натяжения для систем на основе монокатионных ПАВ и ПАК при варьировании природы головной группы ПАВ, концентрации ПАК и pH среды.

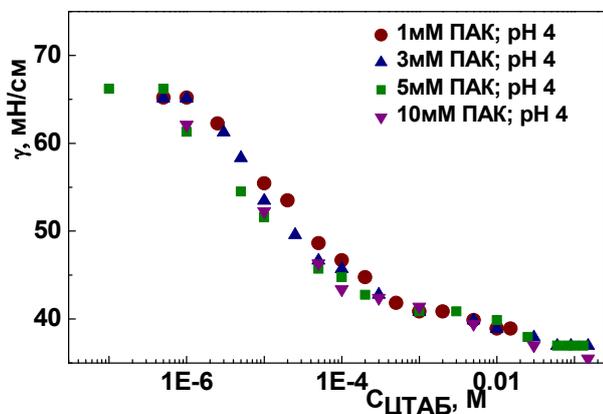


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения в системе ЦТАБ–ПАК от концентрации ПАВ; 25 °С

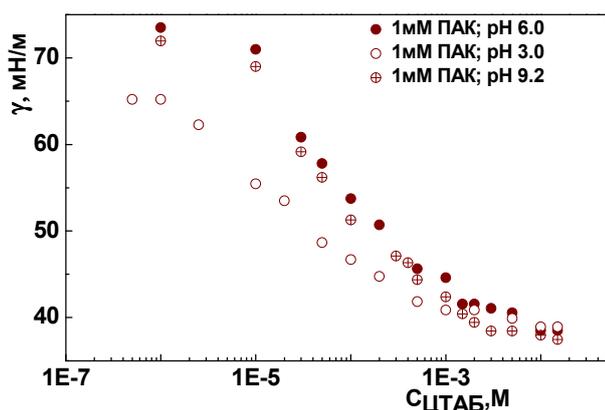


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения в системе ЦТАБ–ПАК от концентрации ПАВ при различных значениях pH; $C_{\text{ПАК}} = 1 \text{ мМ}$; 25 °С

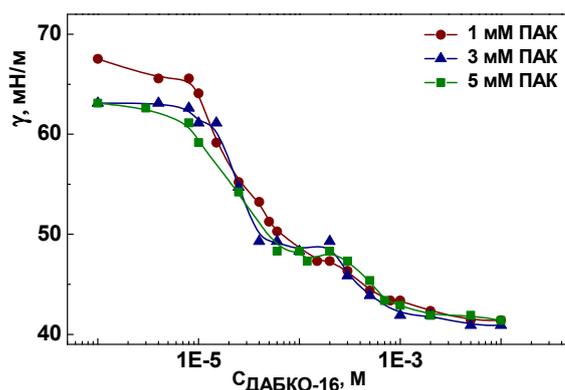


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения в системе ДАБКО-16–ПАК от концентрации ПАВ при варьировании концентрации ПЭ; 25 °С

С увеличением концентрации ПАК значения критической концентрации агрегации (ККА) несколько уменьшаются, подобная тенденция наблюдается в обеих исследованных системах, ЦТАБ–ПАК и ДАБКО-16–ПАК (табл. 1). Вместе с тем, имеются и существенные отличия. (1) Хотя величины критической концентрации мицеллообразования (ККМ) обоих катионных ПАВ в индивидуальных водных растворах одинаковы (~1 мМ) [10, 11], концентрационный порог агрегации ДАБКО-16 в присутствии ПАК на порядок ниже, что может говорить о большем сродстве этого катионного ПАВ к ПЭ по сравнению с ЦТАБ. (2) Для системы ДАБКО-16–ПАК четко выражены две критические концентрации, подобно бинарным системам на основе ПАВ и незаряженных полимеров. Значение $ККА_1$ соответствует началу смешанной агрегации, а $ККА_2$ – насыщению макромолекулы мицеллами, после чего вновь образуются индивидуальные мицеллы ПАВ, не связанные с ПЭ. Для растворов ЦТАБ–ПАК изотермы поверхностного натяжения, особенно в нейтральных и щелочных средах, имеют только один изгиб, как это наблюдается для бинарных систем на основе катионных ПАВ и сильного полиэлектролита.

Поскольку ПАК относится к слабым ПЭ, свойства систем будут в значительной степени зависеть от pH среды. Величина pH в подобных системах контролирует степень заряженности полимерной цепи, которая является одним из ключевых факторов, определяющих закономерности самоорганизации.

Таблица 1. Значения ККА бинарных систем ПАВ–ПЭ

С _{ПАК} *, мМ	ДАБКО-16–ПАК				ЦТАБ–ПАК	
	Тензиометрия		Кондуктометрия		Тензиометрия	Кондуктометрия
	ККА ₁ /мМ	ККА ₂ /мМ	ККА ₁ /мМ	ККА ₂ /мМ	ККА /мМ	ККА /мМ
1	0,062	2,3	0,017	1,2	0,4	0,7
3	0,060	1,1	0,013	1,2	0,2	1,1
5	0,054	1,2	0,011	1,2	0,17	1,3

* Концентрация полиэлектролита приведена в расчете на одно звено.

Согласно теоретическим представлениям, для полиэлектролитов существует критическая степень ионизации $\alpha_{кр}$, которая определяет характер их взаимодействия с противоположно заряженными ПАВ. Для системы на основе ПАК и гомологического ряда катионных ПАВ с триметиламмониевой головной группой эта величина, рассчитанная в рамках теории конденсации противоположно заряженных ионов Маннинга [12], составляет 0,35. Ниже этого значения взаимодействие партнеров осуществляется преимущественно за счет гидрофобного эффекта и некоторого вклада водородных связей, а выше – носит преимущественно электростатический характер.

Как следует из данных рис. 1, 2, величина рН оказывает достаточно заметное влияние на процесс совместной агрегации. Наиболее низкое значение ККА наблюдается при рН 3, а с увеличением рН ККА возрастает. Самопроизвольное значение рН в растворе катионное ПАВ–ПАК поддерживается вблизи величины 4,0. Анализ данных рис. 4 показывает, что при рН 3 ПАК представляет собой практически незаряженный полимер, а при рН 4, 6 и 9 величина α составляет 0,08; 0,43 и 0,91, соответственно, т.е. в отсутствие буфера $\alpha < \alpha_{кр}$ и взаимодействие ПАК с катионными ПАВ обусловлено не только электростатическими взаимодействиями, но и гидрофобным эффектом.

Графики зависимости электропроводности от концентрации ПАВ, представленные на рис. 5, также содержат изломы, отражающие изменение структурного поведения систем.

Здесь следует подчеркнуть, что для систем ПАВ–ПЭ связь между изменением электропроводности и агрегацией менее однозначна, чем в системах ПАВ–незаряженный полимер, поскольку взаи-

модействие компонентов может включать стадию комплексообразования полианионов с мономерными молекулами ПАВ.

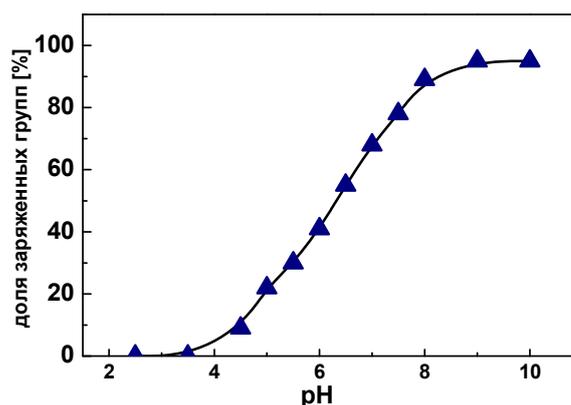


Рис. 4. Зависимость содержания заряженных форм ПАК от рН среды; 25 °С

В этом случае может наблюдаться изменение электропроводности вследствие высвобождения конденсированных противоположно заряженных полиэлектролита. Вероятно, по этой причине значение ККА, полученное кондуктометрическим методом, выше, чем тензиометрические значения (табл. 1).

Электростатический характер взаимодействия подтверждается данными по измерению электрокинетического потенциала (рис. 6). С ростом концентрации ЦТАБ наблюдается компенсационное изменение дзета потенциала от ~ -15 мВ до $+(25-30)$ мВ. Точка перезарядки незначительно зависит от концентрации ПЭ и лежит вблизи тензиометрического значения ККА.

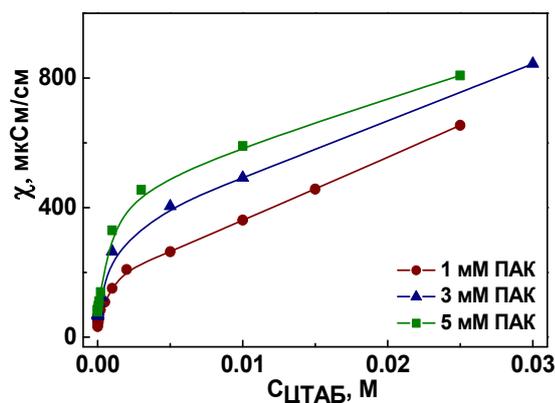


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности от концентрации ПАВ в системе ЦТАБ–ПАК

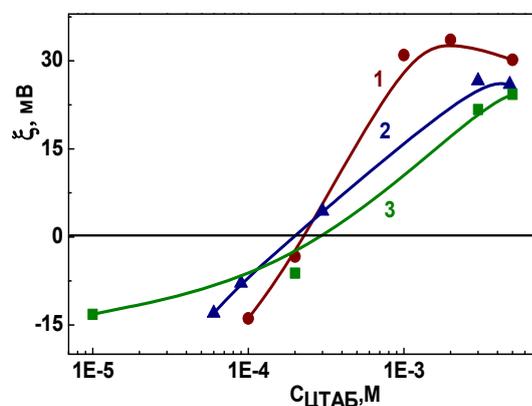


Рис. 6. Зависимость дзета потенциала системы ЦТАБ–ПАК от концентрации ЦТАБ: $C_{\text{ПАК}} = 0,001\text{М}$ (1), $0,003\text{М}$ (2), $0,005\text{М}$ (3)

Исследования, проведенные методом динамического рассеяния света, позволяют проанализировать изменение размера смешанных агрегатов и сделать предположение об их морфологии. Для всех систем ЦТАБ–ПАК, различающихся концентрацией полиэлектролита, соблюдается одинаковая закономерность: снижение размера комплексов с ростом концентрации ПАВ (рис. 7). Эти данные наглядно демонстрируют и моделируют процессы компактизации, протекающие при конденсации ДНК в присутствии катионных ПАВ. В индивидуальных растворах ПАК макромолекулы имеют размер ≥ 150 нм (предположительно, агрегаты, состоящие из нескольких клубков), который снижается при добавлении ПАВ. При высоких концентрациях ЦТАБ, соответствующих полной компенсации заряда полианионов, формируются небольшие комплексы ~ 2 нм, вероятно, представляющие

собой мицеллы, периферийно связанные с полиэлектролитными цепочками.

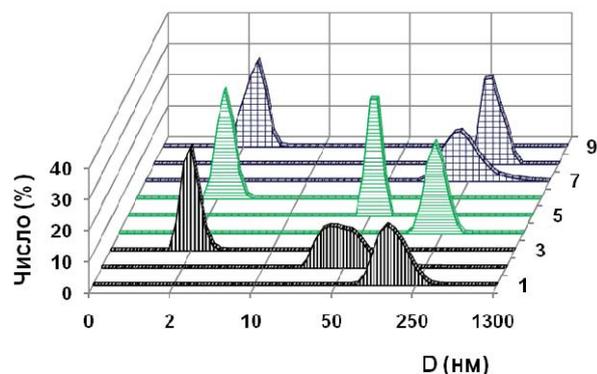


Рис. 7. Зависимость размеров агрегатов в бинарной системе ЦТАБ–ПАК от концентрации ПАВ: $C_{\text{ПАК}} = 0,001\text{М}$ (1–3), $0,003\text{М}$ (4–6), $0,005\text{М}$ (7–9); 1, 4, 7 – 0,1 мМ ЦТАБ; 2, 5, 6 – 1 мМ ЦТАБ; 3, 6, 9 – 5 мМ ЦТАБ

Таким образом, установлены факторы, контролирующие комплексообразование монокатионных ПАВ с полиакриловой кислотой, являющейся слабым полиэлектролитом. Показано влияние природы головной группы и pH среды на характер взаимодействия, измерены количественные параметры смешанных агрегатов.

Далее мы провели исследование бинарных систем на основе ПАК и геминальных ПАВ, включая оценку влияния длины углеводородного радикала на комплексообразование.

На рис. 8 представлена зависимость поверхностного натяжения комплексов ПАК-геминальное ПАВ от концентрации ПАВ.

В отличие от систем на основе геминального ПАВ с гексадецильными углеводородными радикалами (16-6-16), на изотермах поверхностного натяжения бинарного комплекса на основе 12-6-12 и ПАК наблюдаются две точки излома. Кроме того, при взаимодействии компонентов имеет место синергетический эффект: ККА бинарных систем 12-6-12–ПАК ниже ККА индивидуального раствора геминального ПАВ.

Важно отметить, что, несмотря на то что ККА индивидуального раствора 16-6-16 в 15 раз меньше чем 12-6-12 [13], в бинарных системах наблюдается обратная тенденция. При низкой концентрации ПАК (1 мМ) вторая критическая концентрация близка к ККА ПАВ, что, вероятно, обусловлено образованием индивидуальных мицелл, не связанных с макромолекулой.

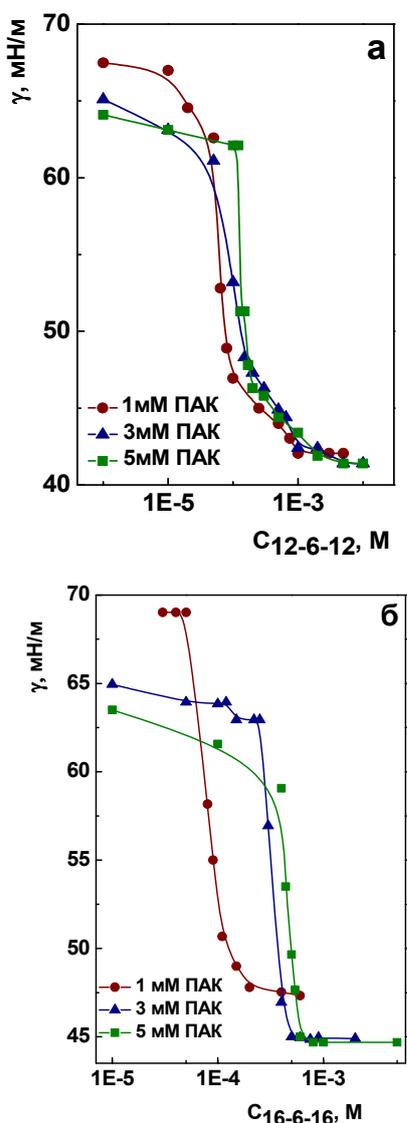


Рис. 8. Изотермы поверхностного натяжения бинарных систем ПАК–12-6-12 (а) и 16-6-16 (б) при постоянной концентрации ПАК; 25 °С

Таблица 2. Значения ККА бинарных систем ПАВ–ПАК

С _{ПАК} , мМ	12-6-12–ПАК		16-6-16–ПАК
	ККА, мМ Тензиометрия	ККА, мМ Кондуктометрия	ККА, мМ Тензиометрия
0	0,6		0,04
1	0,088 (0,8*)	0,86	0,13
3	0,15 (1,6*)	0,92	0,42
5	0,17 (2,5*)	0,81	0,62

* вторая критическая концентрация

Это является классическим поведением для систем на основе ПАВ и незаряженных полимеров [14]. Увеличение концентрации ПАК в растворе не оказывает существенного влияния на значение ККА, однако приводит к росту второй критической концентрации (табл. 2).

Размеры комплексов 12-6-12–ПАК (рис. 9) несколько выше, чем в случае 16-6-16–ПАК, однако для обеих систем наблюдаются одинаковые закономерности, а именно, гидродинамические диаметры смешанных систем уменьшаются с увеличением концентрации ПАВ.

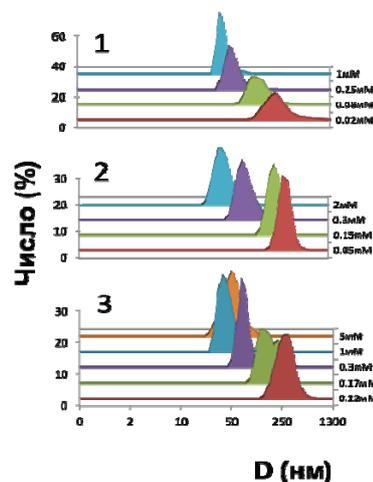


Рис. 9. Распределение размеров полимер-коллоидных комплексов 12-6-12–ПАК, усредненное по числу частиц, при различной концентрации ПАВ и фиксированной концентрации ПАК 1 мМ (1), 3 мМ (2), 5 мМ (3); 25 °С

Компенсационное изменение дзета потенциала бинарной системы (см. рис. 10 в качестве примера) подтверждает комплексообразование компонентов по электростатическому механизму. Нулевое значение дзета потенциала (С₀) для системы 12-6-12–ПАК ниже, чем для системы 16-6-16–ПАК. Это говорит о том, что компоненты начинают взаимодействовать при более низких концентрациях (табл. 3).

Таблица 3. Концентрации ПАВ, соответствующие нулевому значению дзета потенциала, в бинарной системе ПАК–ПАВ при различных концентрациях ПАК

ПАК, мМ	С ₀ , мМ	
	12-6-12	16-6-16
1	0,05	0,034
3	0,08	0,14
5	0,14	0,25

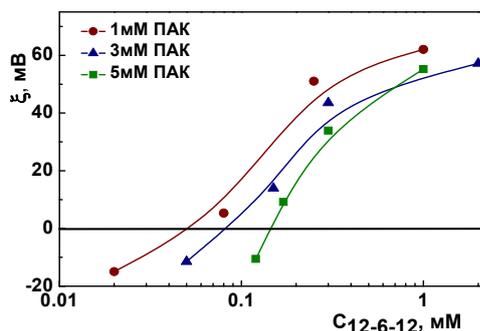


Рис. 10. Зависимость дзета потенциала комплекса 12-6-12-ПАК от концентрации ПАВ при фиксированной концентрации ПАК; 25 °С

Таким образом, на комплексообразование слабого полиэлектролита с геминальными ПАВ оказывает существенное влияние гидрофобность ПАВ. С уменьшением длины углеводородного радикала ПАВ повышается синергетическое взаимодействие компонентов, что подтверждается более низкими значениями ККА и концентраций, соответствующих точке нейтрализации (нулевого дзета потенциала).

Список литературы / References

1. Dias R. S., Pais A. A. C. C. Polyelectrolyte condensation in bulk, at surfaces, and under confinement // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010. Vol. 158. P. 48–62.
2. Langevin D. Complexation of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants in aqueous solutions // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 147–148. P. 170–177.
3. Taylor D. J. F., Thomas R. K., Penfold J. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 132. P. 69–110.
4. Noskov B. A., Loglio G., Miller R. Dilational surface viscoelasticity of polyelectrolyte/surfactant solutions: Formation of heterogeneous adsorption layers // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 168. P. 179–197.
5. Kogej K. Study of the effect of polyion charge density on structural properties of complexes between poly(acrylic acid) and alkylpyridinium surfactants // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107. P. 8003–8010.
6. Bykov A. G., Lin S.-Y., Loglio G., Lyadinskaya V. V., Miller R., Noskov B. A. Impact of surfactant chain length on dynamic surface properties of alkyltrimethylammonium bromide/polyacrylic acid solutions // *Colloids Surf. A.* 2010. Vol. 354. P. 382–389.
7. Pi Y., Shang Y., Liu H., Hu Y., Jiang J. Salt effect on the interactions between gemini surfactant and oppositely charged polyelectrolyte in aqueous solution // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 306. P. 405–410.
8. Golan Sh., Talmon Y. Nanostructure of complexes between cationic lipids and an oppositely charged polyelectrolyte // *Langmuir.* 2012. Vol. 28. P. 1668–1672.
9. Wang H., Wang Y. Studies on interaction of poly(sodium acrylate) and poly(sodium styrenesulfonate) with cationic surfactants: effects of polyelectrolyte molar mass, chain flexibility, and surfactant architecture // *J. Phys. Chem. B.* 2010. Vol. 114. P. 10409–10416.
10. Паширова Т. Н., Жильцова Е. П., Кашипов Р. Р., Лукашенко С. С., Захарова Л. Я., Коновалов А. И. Супрамолекулярные системы на основе 1-алкил-4-аза-1-азониабисцикло[2.2.2]октанбромидов // *Изв. АН. Сер. химическая.* 2010. № 9. С. 1699–1706. [Pashirova T. N., Zhiltsova E. P., Kashapov R. R., Lukashenko S. S., Litvinov A. I., Kadirov M. K., Zakharova L. Y., Kononov A. I. Supramolecular systems based on 1-alkyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromides // *Russian Chem. Bull.* 2010. Vol. 59, № 9. P. 1745–1752.]
11. Жильцова Е. П., Паширова Т. Н., Кашипов Р. Р., Гайсин Н. К., Гнездилов О. И., Гайсин Н. К., Гнездилов О. И., Лукашенко С. С., Волошина А. Д., Кулик Н. В., Зобов В. В., Захарова Л. Я., Коновалов А. И. Алкилированные производные 1,4-дизабисцикло [2.2.2]-октана: самоассоциация, каталитические свойства и биологическая активность // *Изв. АН. Сер. химическая.* 2012. № 1. С. 110–118. [Zhiltsova E. P., Pashirova T. N., Kashapov R. R., Lukashenko S. S., Voloshina A. D., Kulik N. V., Zobov V. V., Zakharova L. Y., Kononov A. I., Gaisin N. K., Gnezdilov O. I. Alkylated 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanes: self-association, catalytic properties, and biological activity // *Russian Chem. Bull.* 2012. Vol. 61, № 1. P. 113–120.]
12. Manning G. S. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 51. P. 924–938.
13. De S., Aswal V. K., Goyal P. S., Bhattacharya S. Role of spacer chain length in dimeric micellar organization. Small angle neutron scattering and fluorescence studies // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. P. 11664–11671.
14. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в растворах. М.: Бином, 2007. 528 с. [Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution.* Chichester. John Wiley & Sons Ltd., 2002, 562 p.]

Поступила в редакцию 28.02.2014 г.