

УДК 544.77.022;544.777

Д. Р. Габдрахманов, Д. А. Кузнецова, Э. А. Васильева, Е. С. Крылова, Л. Ф. Сайфина, В. Э. Семенов, Л. Я. Захарова

ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ НОВОГО АМФИФИЛЬНОГО ГЕТЕРОЦИКЛА: АГРЕГАЦИОННЫЕ И СОЛЮБИЛИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Арбузова, д. 8, 420088 Казань, Россия, Республика Татарстан
E-mail: Nemez1988@yandex.ru

Сформированы супрамолекулярные системы на основе нового катионного амфифила с 1,2,3-триазольной головной группой и тремя гидрофобными радикалами различной длины (n-пентильным, n-октильным и n-децильным) и полиэлектролитного компонента, в качестве которого выступала полиакриловая кислота. Показано, что нековалентная модификация супрамолекулярной системы полиакриловой кислотой способна снизить пороги агрегации в водных растворах с 0,56 до 0,04 мМ. Вычислены термодинамические адсорбционные параметры для индивидуальных растворов ПАВ и бинарной системы ПАВ/полиэлектролит, согласно которым сделаны заключения о специфике упаковки молекул амфифила в адсорбционном слое на границе раздела фаз вода/воздух. Выявлено, что как в присутствии полиэлектролита, так и в его отсутствие в водных растворах формируются агрегаты, гидродинамический диаметр которых превышает 100 нм. Определено, что электрокинетический потенциал индивидуальных растворов амфифила в зависимости от концентрации ПАВ варьируется в диапазоне +20–+80 мВ. Обнаружено, что добавление ПАВ вызывает компенсацию заряда полиэлектролита с достижением изоэлектрической точки при концентрации амфифила 0,16 мМ. Продемонстрировано, что солюбилизующая способность системы может быть увеличена более чем в 10 раз при переходе от индивидуальных растворов к бинарной смеси с полиэлектролитом.

Ключевые слова: 1,2,3-триазолы; амфифил; полиэлектролит; полиакриловая кислота; агрегация; солюбилизация.

DOI: 10.18083/LCAppl.2018.4.16

D. R. Gabdrakhmanov, D. A. Kuznetsova, E. A. Vasilieva, E. S. Krylova, L. F. Saifina, V. E. Semenov, L. Ya. Zakharova

**POLYMER-COLLOID COMPLEXES BASED ON A NOVEL AMPHIPHILIC HETEROCYCLE:
AGGREGATION AND SOLUBILIZATION CHARACTERISTICS**

Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS
8 Arbuzov St., Kazan, 420088, Russia. E-mail: Nemez1988@yandex.ru

Supramolecular systems based on a novel cationic amphiphile bearing 1,2,3-triazole head groups and three hydrophobic tails of various length (n-pentyl, n-octyl and n-decyl) as well as polyacrylic acid acting as polyelectrolyte have been fabricated. It was shown, that noncovalent modification of supramolecular system by polyacrylic acid is capable to reduce the aggregation thresholds of aqueous solutions from 0,56 to 0,04 mM. Thermodynamic adsorption parameters for individual surfactant solutions and surfactant/polyelectrolyte binary systems were calculated. In accordance with them, conclusions about the specificity of amphiphile packing mode at the air/liquid interface have been made. Formation of aggregates with the hydrodynamic diameter more than 100 nm in the absence and in the presence of polyelectrolyte was revealed. It was determined, that the electrokinetic potential of individual surfactant solutions varies in the range from +20 to +80 mV. The addition of surfactants to polyelectrolyte induces the charge compensation at the amphiphile concentration of 0,16 mM, when the isoelectric point is reached. It was demonstrated that solubilization properties of system could be increased more than 10-fold by transition from individual surfactant solutions to surfactant/polyelectrolyte binary system.

Key words: 1,2,3-triazoles, amphiphile, polyelectrolyte, polyacrylic acid, aggregation, solubilization.

Введение

В настоящее время смешанные композиции на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и полиэлектролитов (ПЭ) имеют широкий круг применения, начиная от моющих средств, лакокрасочных изделий, косметических средств и заканчивая фармацевтическими препаратами и протоколами для биотехнологий [1, 2]. Однако развитие индустрии и технологий предъявляет новые требования к подобным композициям, среди которых особо следует отметить снижение экономических затрат на формирование этих систем и их соответствие критериям «зеленой» химии. Данные обстоятельства стимулируют развитие работ в области фундаментального исследования бинарных систем ПАВ–ПЭ и создания композиций на их основе. В своем большинстве подобные публикации описывают явления, протекающие в системах ионогенный амфифил – противоположно заряженный полиэлектролит за счет притяжения кулоновских взаимодействий притяжения [1], и условно могут быть разделены на два типа. К первому типу относятся исследования систем, представляющих собой смесь катионного ПЭ и анионного ПАВ. В рамках данного направления ведутся как исследования фундаментального характера по оценке за-

рядовых и морфологических характеристик агрегатов [3], так и разработки новых практически полезных прикладных материалов: композиций, демонстрирующих высокую эффективность при адсорбции на межфазных границах [4, 5]; эмульгаторов [6] и стабилизаторов эмульсий [7] на основе производных биосовместимого хитозана. В исследования второго типа входят полимер-коллоидные комплексы на основе анионного ПЭ (полистирол-сульфонат, производные полиакриловой кислоты) и катионного амфифила (как правило, представлены ПАВ аммониевого ряда). Подобные композиции проявили себя как эффективные пенообразователи [8], некоторые из которых обладали термочувствительностью [9]; на основе данного типа комплексов можно получать гели различной структуры [10] и тонкие пленки [11]. Распространенной тематикой исследований в этом направлении является подбор оптимального состава комплексов и условий их формирования, например, исследование полимер-коллоидных комплексов в условиях варьирования ионной силы водного раствора [12,13], замены монокатионных ПАВ в составе комплекса на дикатионные ПАВ [14], переход от водных сред к органическим [15]. Все вышесказанное объединяет использование концентрации одного из компонентов в

качестве инструмента для варьирования свойств системы, однако на данный момент известны и примеры применения УФ-излучения [16] и приложенного электрического поля [17] для варьирования морфологии агрегатов ПАВ-полиэлектролит и физико-химических характеристик среды.

Таким образом, исследования систем на основе ионногенных амфифилов и противоположно заряженных полиэлектролитов являются актуальной и востребованной областью знаний. Вместе с этим следует отметить тот факт, что в современ-

ных работах мало или практически не задействована линия исследований, посвященных апробации новых амфифильных соединений в качестве компонентов для подобных полимер-коллоидных систем. С целью заполнения этого пробела в рамках данной работы нами в качестве амфифильного компонента ПАВ-полиэлектролитных систем выбран оригинальный катионный амфирил с 1,2,3-триазолиевой головной группой и тремя гидрофобными радикалами различной протяженности – соединение **T-3** (рис. 1).



Рис. 1. Структура амфифила **T-3** (а) и мономерного звена полиакриловой кислоты (б)

Fig. 1. Structures of the amphiphile **T-3** (a) and a monomeric unit of polyacrylic acid (b)

Подобная архитектура амфифильного строительного блока и особенности 1,2,3-триазольного цикла (ароматический характер, наличие асимметрично-замещенных фрагментов, высокий дипольный момент, способность выступать в качестве акцептора при образовании водородных связей [18]) являются предпосылкой для формирования уникальных по морфологии агрегатов в водных средах и основой для формирования жидкокристаллических мезофаз [19]. Полиэлектролитным компонентом служила полиакриловая кислота как один из наиболее удобных модельных и хорошо изученных объектов, в том числе и в работах нашего авторского коллектива [20,21].

Эксперимент

Амфирил **T-3** синтезировали согласно схеме 1. На первой стадии в условиях реакции диполярного 1,3-циклоприсоединения Хьюсена – Мельдаля – Шарплесса (CuAAC) взаимодействием 1-*n*-пентилазида **1** с 1-*n*-децином **2** получали 1,2,3-триазол **3** (схема 1). В условиях этой реакции специфично образуются N1, C4-дизамещенные 1,2,3-триазолы [22, 23]. На второй стадии алкилирование атома N3 1,2,3-триазола **3** бромистым *n*-децилом приводит к целевому амфирилу **T-3**.

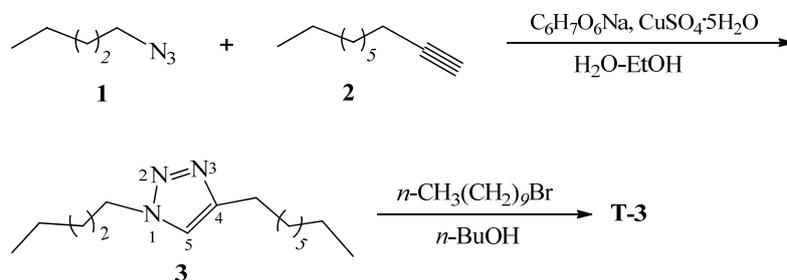


Схема 1. Синтетический путь получения амфифила **T-3**

Scheme 1. Synthetic route for preparation of the amphiphile **T-3**

1-н-Пентил-4-н-октил-1,2,3-триазол (3).

Смешивали растворы 2,0 г (17,0 ммоль) 1-н-пентилазида **1** [24] и 20 мл 2,34 г (17,0 ммоль) 1-н-децина **2** в 20 и 30 мл этилового спирта и добавляли в смесь раствор 0,085 г (0,4 ммоль) пентагидрата сульфата меди и 0,67 г (3 ммоль) аскорбата натрия в 9,0 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Реакционную смесь упаривали, в остаток добавляли 100 мл $CHCl_3$, осадок отфильтровывали, фильтрат промывали водой (2×100 мл), $CHCl_3$ сушили над $MgSO_4$. После упаривания растворителя получали 3,24 г (73 %) соединения **3**. Масло. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3124, 2954, 2923, 2851, 1655, 1469, 1383, 1155, 1057, 1028, 1002, 766. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ_H , м.д. (J , Гц): 7.81 с (1H, $C4_{TP}H$), 4.28 т (2H, $N1_{TP}CH_2$, $^3J_{HH}$ 7.0), 2.46 т (2H, $C4_{TP}CH_2$, $^3J_{HH}$ 7.3), 1.80–1.77 м (2H, CH_2), 1.58–1.55 м (2H, CH_2), 1.30–1.25 м (14H, $7CH_2$), 0.86–0.83 м (6H, $2CH_3$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_C , м.д.: 147.65, 122.14, 49.47, 31.64, 29.78, 29.34, 29.13, 29.02, 28.95, 28.41, 25.44, 22.45, 21.89, 14.1, 14.05. Масс-спектр MALDI-TOF, m/z : 252.0 $[M+H]^+$; вычислено для $C_{15}H_{29}N_3$ 252.2. Найдено, %: С 71.60; Н 11.67; N 16.76. $C_{15}H_{29}N_3$. Вычислено, %: С 71.66; Н 11.63; N 16.71.

1-н-Пентил-3-н-децил-4-н-октил-1,2,3-триазолийбромид (Т-3). Раствор 3,0 г (12,0 ммоль) соединения **3** и 2,70 г (12,2 ммоль) бромистого н-децила в 100 мл CH_3CN кипятили в течение 48 ч. По охлаждении реакционной смеси растворитель упаривали, остаток сушили в вакууме (1 мм рт. ст.). Выход амфифила **Т-3** количественный. Масло. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3150, 2957, 2925, 2856, 1622, 1576, 1466, 1378, 1188, 1151, 1059, 723. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ_H , м.д. (J , Гц): 9.85 с (1H, $C4_{TP}H$), 4.85 т (2H, $N3_{TP}CH_2$, $^3J_{HH}$ 7.1), 4.45 т (2H, $N1_{TP}CH_2$, $^3J_{HH}$ 7.0), 2.85 т (2H, $C4_{TP}CH_2$, $^3J_{HH}$ 7.6), 2.07–2.04 м (2H, CH_2), 2.01–1.98 м (2H, CH_2), 1.81–1.78 м (2H, CH_2), 1.58–1.55 м (2H, CH_2), 1.37–1.29 м (26H, $13CH_2$), 0.94–0.88 м (9H, $3CH_3$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м.д.: 143.25, 128.87, 49.47, 53.31, 50.87, 34.08, 30.90, 28.48, 28.24, 29.78, 27.85, 27.46, 27.36, 26.79, 22.91, 21.75, 21.14, 18.22, 13.22, 13.10, 12.95, 12.91, 12.59. Масс-спектр MALDI-TOF, m/z : 393.2 $[M+H-Br]^+$; вычислено для $C_{25}H_{50}BrN_3$ 393.4. Найдено, %: С 63.59; Н 10.60; Br 17.00; N 8.82. $C_{15}H_{29}N_3$. Вычислено, %: С 63.54; Н 10.66; Br 16.91; N 8.89.

Спектры ЯМР (1H , ^{13}C) соединений **3**, **Т-3** регистрировали на Фурье-спектрометре AVANCE-500 (Bruker) с рабочей частотой 500,13 МГц (1H) и 125,77 МГц (^{13}C) в $CDCl_3$ и ДМСО- d_6 при температуре 30 °С, внутренний стандарт тетраметилсилан. ИК-спектры соединений записывали в тонком слое на Фурье-спектрометре Vector 22 (Bruker) при стандартных условиях в диапазоне 4000–400 cm^{-1} при разрешении 4 cm^{-1} . Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI-TOF) получали на масс-спектрометре UltraFlex III фирмы Bruker. Элементный анализ проводили на С,Н,Н-анализаторе EuroVector.

В качестве полиэлектролитного компонента в работе использовали полиакриловую кислоту средней молекулярной массы 1800 г/моль (Aldrich).

Тензиометр Krüss K06 использовали для измерения поверхностного натяжения по методу Дю Нуи (отрыв кольца). Объем растворов для проведения тензиометрических измерений составлял не менее 10 мл. Кольцо между измерениями обрабатывали этиловым спиртом и обжигали в пламени горелки.

Значения максимальной адсорбции Γ_{max} находили из уравнения адсорбции Гиббса (1).

$$\Gamma_{max} = \frac{1}{2.3nRT} \lim_{c \rightarrow KKM} (d\pi / d \lg c), \quad (1)$$

здесь π – поверхностное давление, равное разности поверхностного натяжения растворителя и раствора при данной концентрации ПАВ ($\pi = \gamma_0 - \gamma$).

Константа n принимает значение 2 для ионных ПАВ, содержащих одновалентные мицеллообразующий ион и противоион, и значение 3 для димерных ПАВ, содержащих двухвалентный мицеллообразующий ион и два одновалентных противоиона.

Величины минимальной площади поверхности в расчете на молекулу ПАВ, A_{min} , свободной энергии мицеллообразования, ΔG_m , и стандартной свободной энергии адсорбции, ΔG_{ad} , рассчитывали по следующим формулам (2–4).

$$A_{min} = \frac{10^{18}}{N \times \Gamma_{max}}, \quad (2)$$

$$\Delta G_{ad} = \Delta G_m - \frac{\pi KKM}{\Gamma_{max}}, \quad (3)$$

$$\Delta G_m = (1 + \beta)RT \ln(KKM). \quad (4)$$

Здесь N – число Авогадро, β – степень связывания противоионов.

Для измерения удельной электропроводности использовали кондуктометр *Inolab Cond 720*.

Проведение эксперимента по динамическому и электрофоретическому рассеянию света осуществлялось на характеристизаторе наночастиц *ZetaSizer Nano* фирмы «*Malvern*». В качестве источника лазерного излучения выступал He-Ne газовый лазер мощностью 4 мВт и длиной волны 633 нм. Анализ полученных сигналов выполняли на основании частотного и фазового анализа рассеянного света при помощи прилагаемого к прибору программного обеспечения. Угол рассеяния при всех измерениях составлял 173° . Определение размеров частиц, выполняемое программным обеспечением, проводили согласно уравнению Стокса – Эйнштейна для сферических частиц (уравнение 5):

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}, \quad (5)$$

здесь k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя, R – гидродинамический радиус. Все растворы перед измерением фильтровали через фильтры *Millipore* с диаметром пор 450 нм для удаления пыли.

Регистрацию спектров флуоресценции пирена ($1 \cdot 10^{-6}$ моль/л) проводили на спектрофлуориметре *Cary Eclipse* при температуре 25°C и длине волны возбуждающего излучения 335 нм. Спектры испускания регистрировали в диапазоне 350–500 нм со скоростью сканирования 120 нм/мин. Для измерений использовали кювету толщиной 1 см. На основании полученных спектральных данных для пирена были определены интенсивности флуоресценции первого (I_I) пика при 373 нм, третьего (I_{III}) пика при 384 нм.

С целью тестирования солубилизирующей способности системы в отношении гидрофобных соединений к раствору ПАВ или бинарной системы ПАВ–полиэлектролит добавляли избыток порошка красителя (Оранж ОТ) и термостатировали полученную смесь при комнатной температуре в течение 48 часов. Количественный анализ содержания солубilizата выполняли с применением метода электронной спектроскопии.

Регистрацию электронных спектров поглощения проводили с применением спектрофотометра *Specord 250 PLUS* фирмы «*Analytik Jena*» в диапазоне длин волн 200–700 нм. Толщину кювет ва-

рировали таким образом, чтобы значение оптической плотности находилось в диапазоне 0,5–0,8.

Результаты и их обсуждение

С использованием нескольких независимых друг от друга методов были оценены агрегационные пороги систем на основе Т-3. Тензиометрические исследования (рис. 2) позволили установить, что для индивидуальных водных растворов катионного амфифила величина критической концентрации мицеллообразования (ККМ, точка перегиба на изотерме поверхностного натяжения) составляет 0,56 мМ. Введение в систему полиакриловой кислоты в концентрации 1 мМ (в расчете на звено) более чем на один порядок величины увеличивает агрегирующую способность системы: перегиб на изотерме поверхностного натяжения, соответствующий величине критической концентрации агрегации и отражающий начало образования совместных агрегатов ПАВ/полиэлектролит, наблюдается при концентрации ПАВ 0,04 мМ.

Дальнейшее увеличение содержания ПАВ в бинарной системе Т-3/ПАК, вероятно, ведет к имобилизации ассоциатов ПАВ на макромолекуле ПЭИ, которая продолжается вплоть до концентрации Т-3 1 мМ, отвечающей достижению насыщения агрегатами ПАВ макромолекулы полиэлектролита.

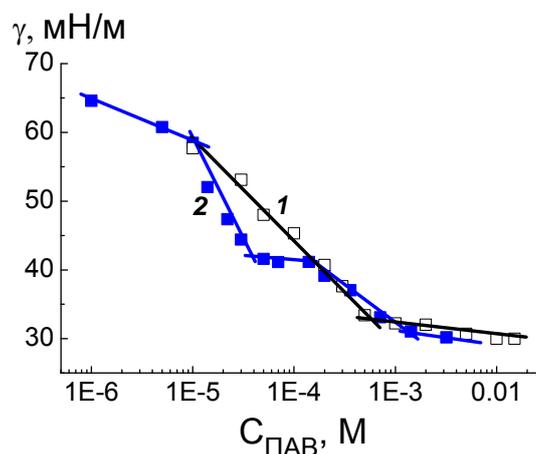


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения индивидуальных водных растворов Т-3 (1) и бинарной системы Т-3/ПАК (2); $T = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{ПАК}} = 1 \text{ мМ}$

Fig. 2. Surface tension isotherms of the individual aqueous solutions of Т-3 (1) and the binary system Т-3/РАА (2); $T = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{РАА}} = 1 \text{ мМ}$

Полученные тензиометрические данные подвергали количественной обработке с целью вычисления некоторых термодинамических пара-

метров для индивидуальных водных растворов **T-3** и бинарной системы **T-3/ПАК** (табл. 1).

Таблица 1. Термодинамические параметры для индивидуальных водных растворов **T-3** и бинарной системы **T-3/ПАК**

Table 1. Thermodynamical parameters for the individual aqueous solutions of **T-3** and the **T-3/PAA** binary system

Система	β	$10^6 \Gamma_{\max} / \text{моль м}^{-2}$	$A_{\min} / \text{нм}^2$	$\pi_{\text{ККМ}} / \text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$	$-\Delta G_m / \text{кДж моль}^{-1}$	$-\Delta G_{ad} / \text{кДж моль}^{-1}$
T-3	0,692	1,26	1,32	39,1	31,2	62,4
T-3/ПАК	0,943	2,52	0,66	30,0	48,8	60,8

На основании полученных данных можно утверждать, что введение в систему полимерной составляющей вызывает 1) значительное увеличение степени связывания бромидного противоиона, возможно, являющееся следствием морфологической перестройки и формированием другого типа агрегатов в случае ПАВ/полиэлектролитной системы; 2) понижением свободной энергии мицеллообразования, указывающим на более значительную термодинамическую выгодность формирования ассоциатов в случае бинарной системы **T-3/ПАК** и незначительным изменением свободной энергии адсорбции; 3) двукратным уменьшением площади, приходящейся на одну молекулу

ПАВ. Подобное явление, вероятно, имеет место из-за того, что в случае индивидуальных растворов ПАВ в силу своих геометрических особенностей молекула **T-3** располагается на границе раздела фаз вода/воздух таким образом, чтобы все три ее гидрофобных хвоста оказались вытолкнутыми в воздух (рис. 3, а). При введении в систему ПАК вследствие действия электростатических сил притяжения молекулы **T-3** больше не могут сохранять на границе раздела фаз вода/воздух такое расположение, чтобы плоскость ароматического кольца была параллельна поверхности раздела фаз (рис. 3, б), ввиду чего занимают меньшую площадь поверхности.

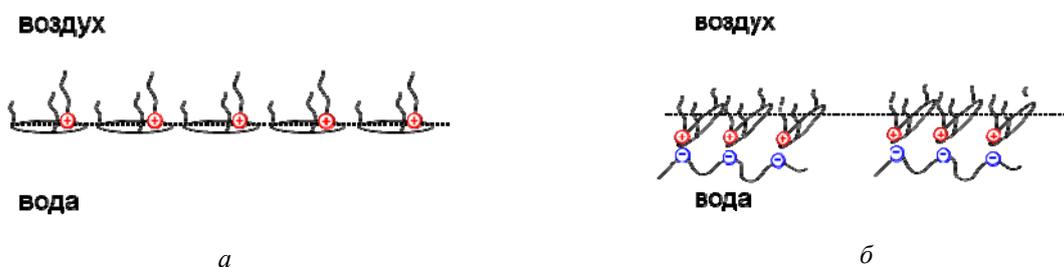


Рис. 3. Схематическое изображение расположения молекул **T-3** в адсорбционном слое на границе раздела фаз вода/воздух в случае индивидуальных водных растворов **T-3** (а) и бинарной системы **T-3/ПАК** (б)

Fig. 3. Schematic representation of the location of **T-3** molecules in the adsorption layer at the air/water interface for the individual solutions of **T-3** (а) and the **T-3/PAA** binary system (б)

Сопоставление полученных тензиометрических данных с результатами кондуктометрического анализа позволяет заключить, что зафиксированные в последнем случае критические точки практически на один порядок величины превышают тензиометрические величины ККМ: соответствующие перегибы на зависимостях удельной

электропроводности от концентрации ПАВ зафиксированы при 3,6 мМ для индивидуальных водных растворов **T-3** и 0,37 мМ в случае бинарной системы **T-3/ПАК** (рис. 4). Подобное расхождение данных двух методов может являться следствием различной чувствительности данных методов.

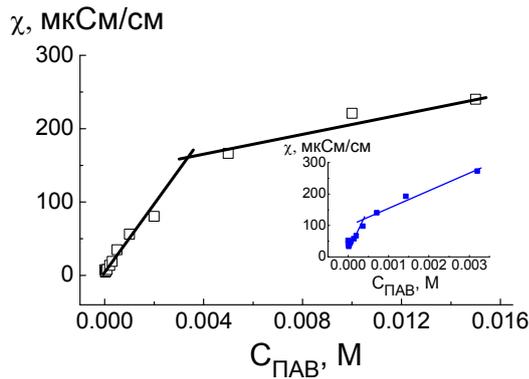


Рис. 4. Зависимости удельной электропроводности водных растворов Т-3 и бинарной системы Т-3/ПАА (на вставке) от концентрации ПАВ; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{ПАА}} = 1\text{ мМ}$

Fig. 4. Specific conductivity versus surfactant concentration for the individual solutions of Т-3 and the Т-3/РАА binary system (at inset); $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{РАА}} = 1\text{ мМ}$

Эксперименты по динамическому рассеянию света для водных растворов Т-3 (рис. 5, а) позволили установить, что выше точки ККМ в раство-

рах данного амфифила происходит формирование крупных агрегатов с $D_{\text{H}} \geq 100\text{ нм}$. Следует отметить, что с увеличением концентрации Т-3 происходит укрупнение сформированных агрегатов вплоть до 500 нм, отражающее вышеупомянутый процесс морфологической перестройки агрегатов Т-3. Введение в систему полиэлектролитной составляющей вносит минорные изменения в размерные характеристики системы: подобно индивидуальным растворам ПАВ наблюдается формирование агрегатов двух типов с D_{H} в области 100 нм и незначительным вкладом агрегатов с гидродинамическим диаметром в области 200–300 нм (рис. 5, б).

Следует отметить, что для бинарной системы ПАВ/полиэлектролит не зафиксировано формирование небольших агрегатов с D_{H} в районе 2 нм, характерное для индивидуальных растворов ПАА и обусловленное существованием макромолекул полиэлектролита в форме клубка. Это, вероятно, связано с тем, что введение в систему ПАВ вызывает разворачивание полимерных клубков в ходе взаимодействия компонентов системы.

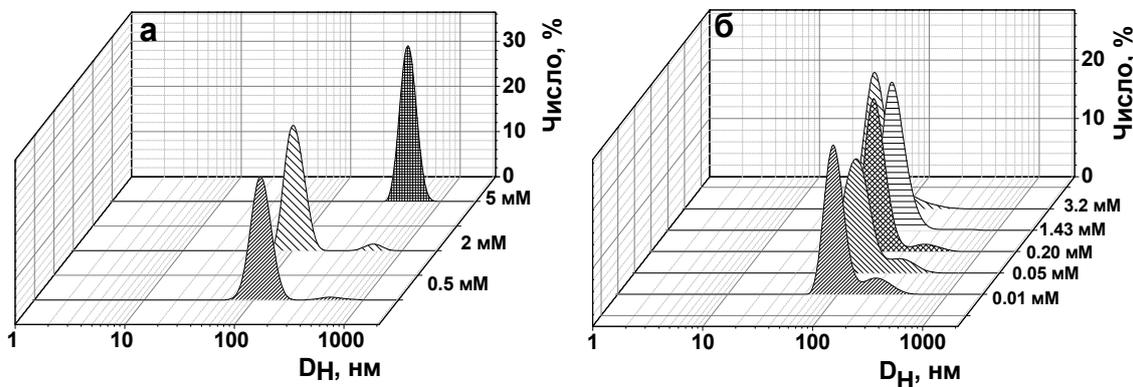


Рис. 5. Распределение агрегатов по размерам, усредненное по числу частиц, для водных растворов Т-3 (а) и бинарной системы Т-3/ПАА (б); $C_{\text{ПАА}} = 1\text{ мМ}$, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 5. Size distribution of aggregates, averaged by the number of particles, for aqueous solutions of Т-3 (а) and the Т-3/РАА binary system (b); $C_{\text{РАА}} = 1\text{ мМ}$, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Наблюдаемое агрегационное поведение ПАВ имеет место, вероятней всего, в силу вышеупомянутых геометрических особенностей исследуемого амфифила: наличие трех гидрофобных фрагментов и одного гидрофильного фрагмента обеспечивает так называемое цилиндрическое строение молеку-

лы Т-3. Согласно известным данным [25], подобное строение амфифильной молекулы в отличие от конусообразной молекулы ДТАБ, характеризующейся формированием небольших мицелл, предполагает формирование агрегатов с низкой кривизной поверхности.

Оценку зарядовых характеристик агрегатов **T-3** в водных растворах проводили с помощью метода электрофоретического рассеяния света. В ходе исследований было показано, что в зависимости от концентрации амфифила дзета-потенциал системы варьируется в широких пределах от 25 мВ до 80 мВ, причем с ростом концентрации ПАВ величина электрокинетического потенциала увели-

чивается (рис. 6, а). Интересно отметить, что в области ниже ККМ величина дзета-потенциала отличается от нуля, что свидетельствует в пользу существования предмицеллярных агрегатов в растворах **T-3**. Увеличение дзета-потенциала с ростом концентрации ПАВ указывает на рост агрегатов **T-3**, что хорошо согласуется с данными динамического рассеяния света.

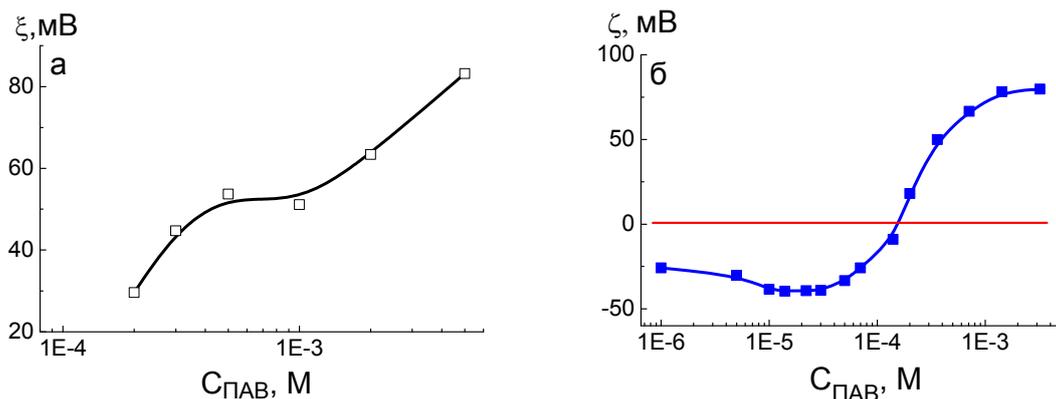


Рис. 6. Зависимость электрокинетического потенциала водных растворов **T-3** (а) и бинарной системы **T-3/ПАК** (б) от концентрации ПАВ; $C_{\text{ПАК}} = 1$ мМ, $T = 25$ °С

Fig. 6. Electrokinetic potential versus surfactant concentration for the individual solutions of **T-3** (а) and the **T-3/PAA** binary system (b); $C_{\text{PAA}} = 1$ mM, $T = 25$ °C

Существование положительно заряженных частиц в водных растворах **T-3** должно вызывать компенсацию отрицательного заряда ПАК. Действительно, электрофоретическое титрование ПАК раствором **T-3** (рис. 6, б) позволило установить, что добавление ПАВ вызывает нейтрализацию заряда ПАК с достижением изоэлектрической точки при концентрации ПАВ 0,16 мМ. Незначительное снижение величины ζ -потенциала в области низких концентраций ПАВ, возможно, свидетельствует о разворачивании полиэлектролитной молекулы в растворе в ходе увеличения степени диссоциации ПАК.

Флуоресцентная спектроскопия с использованием пирена в силу его чувствительности к полярности микроокружения хорошо зарекомендовала себя в качестве альтернативного способа определения ККМ ПАВ. Количественной оценкой изменения этой характеристики в данном методе служит соотношение интенсивностей первого и третьего колебательного пиков пирена. В случае **T-3**, как это типично для многих организованных систем на основе ПАВ, можно наблюдать значительное снижение величины I_1/I_3 , являющееся следствием перехода гидрофобного зонда из по-

лярной объемной среды в гидрофобное микроокружение мицеллярной псевдофазы (рис. 7).

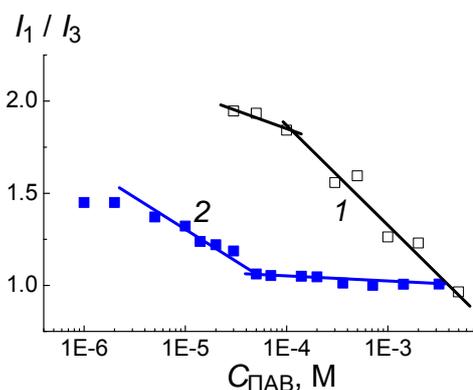


Рис. 7. Зависимость отношения интенсивностей первого и третьего колебательных пиков пирена от концентрации ПАВ для водных растворов **T-3** (1) и бинарной системы **T-3/ПАК** (2); $T = 25$ °С, $C_{\text{ПАК}} = 1$ мМ

Fig. 7. Dependence of the intensity ratio of the first and third vibrational peaks of pyrene on the concentration of surfactant for the individual aqueous solutions of **T-3** (1) and the **T-3/PAA** binary system (2); $T = 25$ °C, $C_{\text{PAA}} = 1$ mM

За точку ККМ, по одному из сложившихся представлений, принимается концентрация ПАВ, делящая участок резкого снижения величины I_1/I_3 пополам. Таким образом, найденная методом флуоресцентной спектроскопии величина ККМ для Т-3 составила 0,7 мМ. Добавление полимерного компонента в систему (рис. 7) вызывает снижение величины I_1/I_3 с 2 до 1,5, что свидетельствует о локализации пирена в гидрофобных доменах полиэлектролита. Наблюдающееся снижение величины I_1/I_3 с ростом концентрации ПАВ подтверждает гипотезу о формировании дополнительных гидрофобных доменов, образующихся в ходе адсорбции молекул ПАВ на полимерной макромолекуле. Данный процесс продолжается вплоть до концентрации Т-3 0,05 мМ, соответствующей и хорошо согласующейся с данными тензиометрии о точке ККА, после которой значение I_1/I_3 выходит на плато. Точки на плато соответствуют локализации пирена в агрегатах ПАВ, иммобилизованных на поверхности макромолекулы ПАК.

Для оценки чисел агрегации ассоциатов Т-3 в отсутствие и в присутствии полиакриловой кислоты проводили дополнительные флуориметрические измерения по тушению флуоресценции посредством введения в систему цетилпиридиний бромида (ЦПБ).

Расчеты, проведенные на основании полученных данных (табл. 2), указывают на то, что как в случае индивидуальных растворов ПАВ, так и бинарной системы ПАВ/полиэлектролит агрегаты представляют собой олигомеры с низкими числами агрегации. Вероятно, в силу действия геометрических особенностей молекулы Т-3 формирования мицеллоподобных агрегатов, характеризующихся числами агрегации в диапазоне 50–100, в данном случае не происходит.

Таблица 2. Числа агрегации N при различных концентрациях ПАВ для индивидуальных водных растворов Т-3 и бинарной системы Т-3/ПАК

Table 2. Aggregation numbers N at various surfactant concentrations for the individual aqueous solutions of Т-3 and the Т-3/PAA binary system

	Т-3		Т-3/ПАК	
$C_{\text{ПАВ}}$, мМ	1,0	2,0	0,14	0,71
N	2	6	5	20

Для оценки сольбилизирующего потенциала систем на основе Т-3 применяли метод спектрофо-

тометрии и гидрофобный краситель Оранж ОТ, у которого при переходе в водорастворимую форму в электронном спектре поглощения появляется полоса с максимумом при 495 нм. В случае Т-3 зафиксирована низкая способность к сольбилизации Оранж ОТ (рис. 8). Очевидно, крупные агрегаты с рыхлой упаковкой не способны удержать гидрофобный гость в своем гидрофобном ядре.

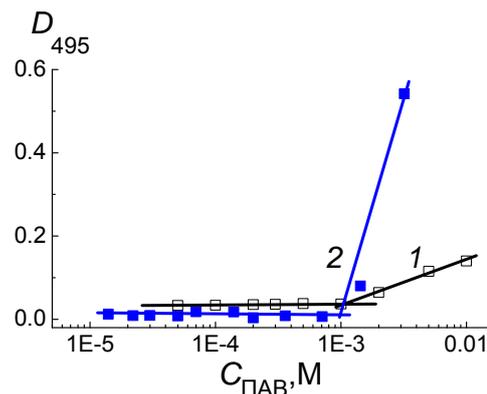


Рис. 8. Зависимость оптической плотности при длине волны 495 нм от концентрации ПАВ для бинарной системы Т-3/Оранж ОТ (1) и тройной системы Т-3/ПАК/Оранж ОТ (2); $C_{\text{ПАК}} = 1$ мМ, $T = 25$ °С

Fig. 8. Optical density at 495 nm versus surfactant concentration for the binary system Т-3/Orange OT (1) and the triple system Т-3/PAA/Orange OT (2); $C_{\text{PAA}} = 1$ mM, $T = 25$ °C

Введение в систему полиэлектролитной составляющей более чем на один порядок увеличивает сольбилизирующее действие системы (рис. 8): рассчитанные величины сольбилизационной емкости S (число молей сольбилизированного вещества на 1 моль ПАВ) в случае индивидуальных растворов Т-3 и бинарной системы Т-3/ПАК составили, соответственно, 0,002 моль красителя/моль ПАВ и 0,026 моль красителя/моль ПАВ. Подобное явление может быть связано с формированием дополнительных гидрофобных доменов при комплексобразовании ПАВ с полиэлектролитом, в которых могут локализоваться молекулы неполярного красителя.

Выводы

Таким образом, на основании представленных результатов можно заключить, что стратегия формирования супрамолекулярных систем на

основе нового амфифильного строительного блока и противоположно заряженного полиэлектролита проявила себя достаточно перспективной с точки зрения создания композиций с высокими агрегационными характеристиками и солюбилизационной активностью по отношению к гидрофобным молекулам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00144).

Список литературы / References

- Lindman B., Nylander T. Polymer-surfactant Interactions. *Cosmetic Science and Technology*. New York: Elsevier Inc., 2017, 449–469. DOI: 10.1016/B978-0-12-802005-0.00026-4.
- Gradzielski M., Hoffmann I. Polyelectrolyte-surfactant complexes (PESCs) composed of oppositely charged components. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*, 2018, **35**, 124–141. DOI: 10.1016/j.cocis.2018.01.017.
- Fan Y., Kellermeier M., Xu A., Boyko V., Mirtschin S., Dubin P.L. Modulation of Polyelectrolyte–Micelle Interactions via Zeta Potentials. *Macromolecules*, 2017, **50** (14), 5518–5527. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00584.
- Banerjee S., Cazeneuve C., Baghdadi N., Ringeissen S., Léonforte F., Leermakers F.A.M., Luengo G.S. Modeling of Polyelectrolyte Adsorption From Micellar Solutions Onto Biomimetic Substrates. *J. Phys. Chem. B*, 2017, **121** (37), 8638–8681. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05195.
- Llamas S., Guzmán E., Akanno A., Fernández-Peña L., Ortega F., Campbell R.A., Miller R., Rubio R.G. Study of the Liquid / Vapor Interfacial Properties of Concentrated Polyelectrolyte – Surfactant Mixtures Using Surface Tensimetry and Neutron Reflectometry: Equilibrium, Adsorption Kinetics and Dilational Rheology. *J. Phys. Chem*, 2018, **122** (8), 4419–4450. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12457.
- Lasareva E.V., Chernuchina A.I., Gabrielyan G.A. Preparation, surface activity and colloidal properties of the ionic complex of chitosan with hexadecyl-oligoxyethylene hemisuccinate. *Carbohydr. Polym*, 2018, **183**, 123–130. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.11.089.
- Senra T.D.A., Campana-Filho S.P., Desbrières J. Surfactant-polysaccharide complexes based on quaternized chitosan. Characterization and application to emulsion stability. *Eur. Polym. J*, 2018, **104**, 128–135. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.05.002.
- Schulze-Zachau F., Braunschweig B. Structure of Polystyrene Sulfonate/Surfactant Mixtures at Air-Water Interfaces and their Role as Building Blocks for Macroscopic Foam. *Langmuir*, 2017, **33** (14), 3499–3540. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00400.
- Soledad Lencina M.M., Miconi E.F., Fernández Leyes M.D., Domínguez C., Cuenca E., Ritacco H.A. Effect of surfactant concentration on the responsiveness of a thermoresponsive copolymer/surfactant mixture with potential application on “Smart” foams formulations. *J. Colloid Interface Sci*, 2018, **512**, 455–486. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.10.090.
- Andersson M., Hansson P. Phase Behavior of Salt-Free Polyelectrolyte Gel–Surfactant Systems. *J. Phys. Chem. B*, 2017, **121** (24), 6064–6080. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02215.
- Piccinini E., Tuninetti J.S., Otamendi J.I., Moya S.E., Ceolín M., Battaglini F., Azzaroni O. Surfactants as Mesogenic Agents in Layer-by-Layer Assembled Polyelectrolyte/Surfactant Multilayers: Nanoarchitected “Soft” Thin Films Displaying a Tailored Mesostucture. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2018, **20**, 9298–9308. DOI: 10.1039/C7CP08203G.
- Kaczmarek D., Diget J.S., Nyström B., Gyulaia G., Mészáros R., Gilányi T., Varga I. Response of block copolyelectrolyte complexes to addition of ionic Surfactants. *Colloids Surf., A*, 2017, **532**, 290–296. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.04.078.
- Pal A., Yadav S. Influence of salt on interaction between imidazolium based ionic liquid [C12mim][Br] and anionic polyelectrolyte poly(sodium-4-styrenesulfonate). *J. Mol. Liq*, 2017, **229**, 309–318. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.12.060.
- Delisavva F., Štěpánek M.M., Kereiche S., Hordyjewicz-Baran Z., Marie-Sousai A., Prochazka K. Coassembly of Gemini Surfactants with Double Hydrophilic Block Polyelectrolytes Leading to Complex Nanoassemblies. *Macromolecules*, 2017, **50** (21), 8745–8754. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01330.
- Kogejka K., Šorl S. Temperature dependence of solution properties of anionic polyelectrolyte-cationic surfactant complexes in ethanol. *J. Mol. Liq*, 2017, **228**, 103–111. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.09.092.
- Martin N., Sharma K.P., Harniman R.L., Richardson R.M., Hutchings R.J., Alibhai D., Li M., & Mann S. Light-induced dynamic shaping and self-division of multipodal polyelectrolyte-surfactant microarchitectures via azobenzene photomechanics. *Sci. Rep*, 2017, **7**, 41327–41339. DOI: 10.1038/srep41327.
- Ritacco H.A. Electro-optic Kerr effect in the study of mixtures of oppositely charged colloids. The case of polymer-surfactant mixtures in aqueous solutions. *Adv. Colloid Interface Sci*, 2017, **247**, 234–257. DOI: 10.1016/j.cis.2017.05.015.
- Tome A.C. Product class 13: 1,2,3-triazoles. *Science of synthesis* / eds. R.C. Storr, T.L. Gilchrist. Stuttgart-N.-Y.: Thieme, 2004, 415 p. DOI: 10.1055/sos-SD-013-00626.
- Stappert K., Mudring A.V. Triazolium based ionic liquid crystals: Effect of asymmetric substitution. *RSC Adv.*, 2015, **5**, 16886–16896. DOI: 10.1039/C4RA14961K.

-
-
20. Vasilieva E., Ibragimova A., Lukashenko S., Konovalov A., Zakharova L. Mixed self-assembly of polyacrylic acid and oppositely charged gemini surfactants differing in the structure of head group. *Fluid Phase Equilib.*, 2014, **376**, 172–180. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.06.007.
21. Ibragimova A.R., Mirgorodskaya A.B., Vasilieva E.A., Khairutdinova E.I., Meleshko T.K., Ivanov I.V., Yakimansky A.V., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Zakharova L.Y. Polyelectrolyte nanocapsules with controlled properties fabricated by layer-by-layer deposition of polyethyleneimine and graft-copolyimide with polymethacrylic acid side chains. *Colloids Surf., A*, 2017, **526**, 20–31. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.11.065.
22. Yan F., Lartey V., Jariwala K., Bowser S., Damodaran K., Albenze E., Luebke, D.R., Nulwala H.B., Smit B., Haranczyk M. Toward a Materials Genome Approach for Ionic Liquids: Synthesis Guided by Ab Initio Property Maps. *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 13609–13620. DOI: 10.1021/jp506972w.
23. Tornøe C.W., Christensen C., Meldal M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 3057–3064. DOI: 10.1021/jo011148j.
24. Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2596–2606. DOI: 10.1002/1521-3773(20020715)41.
25. Israelachvili J. N., Mitchell D. J., Ninham B. W. Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2: Mol. Chem. Phys.*, 1976, **72**, 1525–1535. DOI: 10.1039/F29767201525.

Поступила в редакцию 27.09.2018 г.
Received 27 September 2018