

А. А. Ханнанов, Л. Я. Захарова, М. П. Кутырева,
А. Р. Гатаулина, М. А. Воронин, Н. А. Улахович, Г. А. Кутырев

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРОПОЛИОЛА BOLTORN H20 С ПОМОЩЬЮ НЕИОННОГО ПАВ Brij-35

Ключевые слова: самоорганизация, гиперразветвленные полиэфиры, бинарные системы, совместная самоорганизация.

Проведено сравнительное исследование самоорганизации гиперразветвленных полиэфиropолиолов (ГРПО) второй генерации в водных растворах в присутствии ПАВ - Brij-35. Выявлено увеличение размеров совместных агрегатов ГРПО - Brij-35 с 8 до 25 нм при увеличении pH раствора. Повышение концентрации ГРПО или Brij-35 приводит к уменьшению размеров совместных агрегатов с 25 до 5 нм для ГРПО и с 110 до 5-8 нм для Brij-35.

Keywords: self-organization, hyperbranched polyesters, the binary system, the joint self-organization.

A comparative study of self-organization of hyperbranched polyesterpolyols (HBPP) of the second generation in aqueous solutions in the presence of surfactants - Brij-35 was done. An increase in the size of the joint units HBPP - Brij-35 from 8 to 25 nm with increasing pH is revealed. Increasing concentrations GRPO or Brij-35 reduces the size of the joint units from 25 to 5 nm for GRPO and from 110 to 8-5 nm for Brij-35.

Введение

Гиперразветвленные полиэфиropолиолы (ГРПО) обладают широким спектром практически полезных свойств, которые позволяют применять их для разработок методов генной терапии, транспорте ДНК и лекарственных препаратов [1]. Однако, плохая растворимость в воде ограничивает их функциональные возможности в этих областях [2]. Одним из путей повышения растворимости ГРПО является их химическая модификация. Данный подход повышения растворимости ГРПО был описан нами ранее на примере полиэфиropолиолов, модифицированных фрагментами акриловой кислоты с оценкой влияния химической модификации на агрегационные свойства производных [3]. Другим путем повышения растворимости ГРПО является их солюбилизация с использованием ПАВ [4]. Данное решение имеет два существенных преимущества. Во-первых, разработка наноконтейнеров для биодоставки лекарственных средств, диагностических зондов, генного материала требует контроля размера капсул – переносчиков, что может быть обеспечено мицеллами ПАВ. Во-вторых, солюбилизация в присутствии ПАВ более проста технологически и не требует применения сложных и долговременных синтетических методик.

Целью настоящего исследования является изучение свойств бинарной системы ГРПО-ПАВ с разработкой методики солюбилизации. Для работы нами был выбран неионный ПАВ Brij-35, имеющий склонность к формированию небольших мицеллярных агрегатов, с размерностью около 10 нм.

Экспериментальная часть

Из широкого ряда доступных гиперразветвленных полимеров, был выбран коммерчески доступный гиперразветвленный полиэфиropолиол второй генерации Boltorn H20 (1), который был синтезирован на основе мономера АВ₂-типа - 2,2-дигидроксиметилпропановой

кислоты и этоксилированного пентаэритрита в качестве ядра (16 гидроксильных группы, M_г=1749.8 г/моль, гидроксильное число 212.5 мг/г КОН, t_{пл.}=140-145⁰С) фирмы Perstorp Speciality Chemicals AB, Швеция (рис.1).

В работе применяли поверхностно-активное вещество Brij-35 фирмы Uniqema Americas LLC (M_г=1119 г/моль, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)=1.7×10⁻⁴ моль/л, T_{пл}=38).

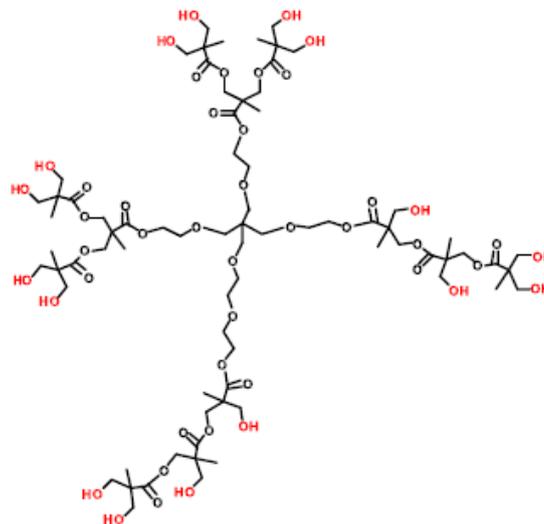


Рис. 1 - Структурная формула Boltorn H третьей генерации (BH30)

Приготовление растворов

Исходные и рабочие растворы полиэфиropолиолов Boltorn H20 готовили растворением их точных навесок в органических растворителях и воде и использовали в течение суток. Перед изучением растворы с целевыми веществами подвергали ультразвуковому диспергированию. Все растворы фильтровали через нанопористые (0.45 мкм) фильтры. Для титрования реагентов применяли раствор NaOH, очищенный от

карбонатов фильтрованием. Зависимость размеров частиц от величины pH среды изучали с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС). В пикнометр помещали навеску переосаждённого вещества с точностью до 0.0005г, после чего растворяли ее в воде. Для более эффективного растворения смесь выдерживали в ультразвуковой ванне, после нагревали при постоянном перемешивании, при температуре 40-50⁰С.

Подготовка растворов для автотитрования включала себя следующие операции: готовили три раствора для титрования (если титруемое вещество имеет кислотную среду, готовили растворы NaOH с концентрацией 1.0 и 0.1 М и раствор HCl с концентрацией 0.1 М, если среда щелочная – растворы HCl с концентрацией 1.0 и 0.1 М и раствор NaOH с концентрацией 0.1 М). Все растворы, используемые в титровании, фильтровали через нанопористые 0.45 мкм фильтры и помещали в специальные емкости для автотитратора. Встроенный электрод автотитратора калибровали по четырем буферным растворам, с pH 4.01, 7.01, 9.22 и 10.01.

Аппаратура

Размеры частиц измеряли методом динамического рассеяния света на характеристоре наночастиц «Malvern Zetasizer Nano» фирмы «Malvern» (Великобритания). Измерения проводили при угле рассеяния 173⁰. 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, позволяющего оценить распределение агрегатов по размерам (ISO 13321:1996). Автотитрование при изучении самоорганизации проводили на автотитраторе MPT-2 «Malvern Zetasizer Nano» фирмы «Malvern» (Великобритания), совмещенным с характеристором наночастиц «Malvern Zetasizer Nano», с использованием программы DTS (Nano). Значения pH среды изучали комбинированным pH-электродом HI 1330 фирмы «Hanna Instruments» (Германия). Кондуктометрические исследования проводили на кондуктометре WTW InoLab Cond 720. Тензиометрические исследования проводили на тензиометре Kruss (Германия) с палладиевым кольцом.

Обсуждение результатов

Установлено, что индивидуальный Boltorn H20 (BH20) не растворяется в воде, и поэтому была предпринята попытка солюбилизировать его с использованием неионного ПАВ Brij-35, значение ККМ которого составляет 1.7×10^{-4} М. Были рассмотрены бинарные системы BH20 - Brij-35. Смешанная система BH20 - Brij35 после процесса солюбилизации демонстрирует свойства, значительно отличающиеся от свойств входящих в нее компонентов. Собственные агрегаты Brij-35 имеют гидродинамический диаметр $D_h \sim 3-5$ нм, который не изменяется при изменении pH среды. В

бинарной системе BH20 - Brij-35 образуются смешанные агрегаты. С увеличением концентрации Brij-35 размеры смешанных агрегатов уменьшаются в три раза (рис. 2). Кроме того, увеличивается однородность частиц. Полная солюбилизация достигается при концентрации Brij-35 равной 0.06 М, в этом случае в растворе наблюдается один тип частиц с $D_h=7$ нм. В области концентрации Brij-35 0.03 – 0.06 М, вероятно, наблюдается классическая мицеллярная солюбилизация BH20, а в диапазоне концентраций ПАВ 0.0075 - 0.03 М существуют совместные агрегаты.

Следует отметить, что агрегация соединений, содержащих ионогенные группы, способные вступать в кислотно-основные взаимодействия с водой, будет протекать как pH-зависимый процесс. В связи с этим изучили влияние pH на количественные параметры агрегации в системе BH20 - Brij-35. Установлено, что с увеличением pH возрастает размер агрегатов BH20 - Brij-35 (рис. 3) от 10 до 30 нм. С одной стороны, увеличение pH среды может приводить к увеличению вклада ионизированных групп полимера и усилению диссоциации по механизму водородного связывания, с другой – присутствие одноименно заряженных групп будет препятствовать ассоциации из-за их электростатического отталкивания. Вероятно, взаимная компенсация этих двух тенденций ограничивает рост размера агрегатов на уровне $D_h \sim 30$ нм. Ключевым фактором в образовании смешанных агрегатов в данной системе является водородная связь, на что указывает симбатное изменение pH среды, среднего гидродинамического диаметра частиц и дисперсности системы.

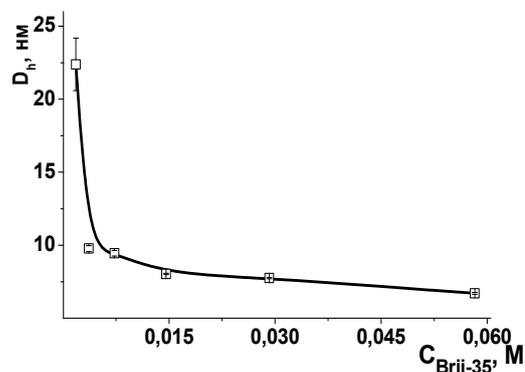


Рис. 2 - Зависимость среднего гидродинамического диаметра агрегатов BH20-Brij-35 от концентрации Brij-35; $c(\text{BH20}) = 0.141$ мМ, $\text{pH}=6.25$; 25°C

Так как солюбилизация BH20 достигается при концентрации ПАВ намного выше точки ККМ, то можно предположить образование системы водородных связей между ГРПО и мицеллой ПАВ.

В тоже время, необходимо оценить влияние BH20 на свойства раствора ПАВ. Изучены электропроводность и поверхностное натяжение раствора Brij-35 в присутствии ГРПО.

Установлено, что присутствие BH20 снижает общее поверхностное натяжение ПАВ в растворе в диапазоне концентраций Brij-35 до точки

ККМ, при этом сдвига точки ККМ не происходит. После ККМ наблюдается классическая солюбилизация, и величина поверхностного натяжения в растворе Brij-35 и бинарной системе совпадает. Это подтверждает высказанное выше предположение, что до точки ККМ существуют совместные агрегаты, которые обладают более высокой поверхностной активностью, чем индивидуальные агрегаты Brij-35.

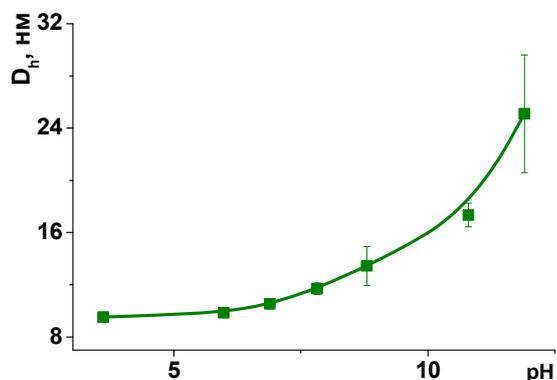


Рис. 3 - Зависимость среднего гидродинамического диаметра агрегатов BH20 - Brij-35 от значения pH среды, $c(\text{BH20}) = 0.256$ мМ, $c(\text{Brij-35}) = 0.077$ М, $t = 25^\circ\text{C}$

Изучение электропроводности (рис. 4) однозначно подтверждает синергетическое поведение смешанной системы. Электропроводность системы до точки ККМ и какое-то время после нее значительно выше, чем в индивидуальном растворе. В областях высоких концентраций так же наблюдается образование однородных частиц с электропроводностью равной индивидуальным мицеллам ПАВ.

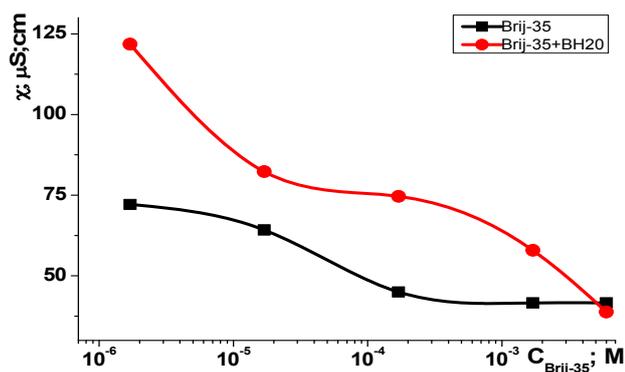


Рис. 4 - Зависимость электропроводности в растворах BH20-Brij-35 и Brij-35 от концентрации ПАВ, $c(\text{BH20})=3.97 \times 10^{-4}$ М

В тоже время показатели pH индивидуального раствора ПАВ и системы BH20 - Brij-35 существенно различаются (рис. 5) до точки ККМ и сближаются после нее. Полученные результаты так же подтверждают предположение о существовании совместных агрегатов BH20 - Brij-35 при низких концентрациях ПАВ и классической

солюбилизации в растворах с высокой концентрацией.

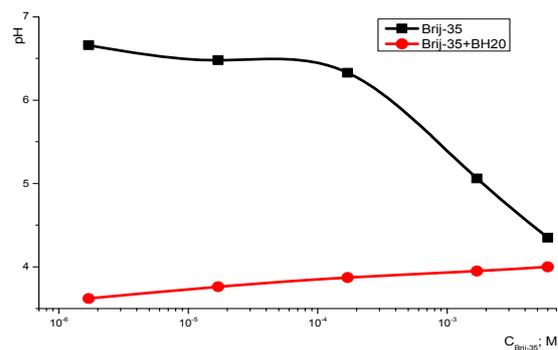


Рис. 5 - Зависимость pH растворов BH20-Brij-35 и Brij-35 от концентрации ПАВ, $c(\text{BH20})=3.97 \times 10^{-4}$ М

Кроме того, возможно проникание гибких молекул ПАВ между ветвями полимера с образованием органо-неорганической среды.

По данным динамического светорассеяния размер смешанных агрегатов в бинарной системе BH20-Brij-35 до точки солюбилизации составляет 110 нм (рис. 6).

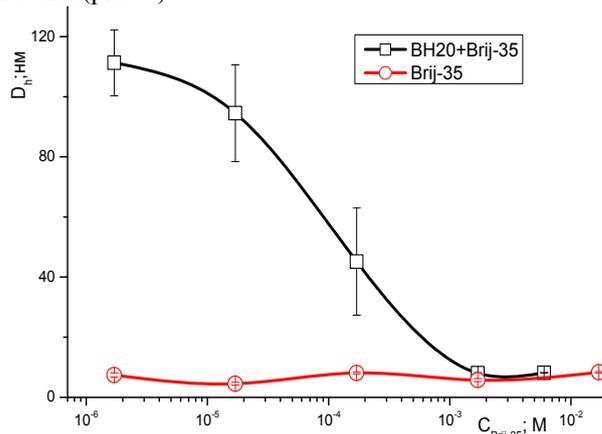


Рис. 6 - Значение среднего гидродинамического диаметра частиц (D_h) в растворах BH20-Brij-35 и Brij-35 от концентрации ПАВ, $c(\text{BH20}) = 3.97 \times 10^{-4}$ М

Таким образом, разработана простая методика солюбилизации гиперразветвленного полиэфиополиола Boltorn H20 в мицеллярном растворе неионного ПАВ Brij-35, позволяющая получить совместные агрегаты и нанокapsулы 110 и 30 нм соответственно.

Литература

1. Hult A. Hyperbranched polymers / A. Hult, M. Johansson, E. Malmström // Adv. Polym. Sci. - 1999. - Vol. 143. - P. 1-34.
2. Muhammad I. Encapsulation using hyperbranched polymers: From research and technologies to emerging applications / Muhammad I., Matthias S., // Ind. Eng. Chem. Res. - 2010, - Vol. 49. - P. 1169-1196
3. Ханнанов А.А. Самоагрегация в водных растворах модифицированных полиэфиополиолов третьей генерации / А.А.Ханнанов, Л.Я.Захарова, М.П. Кутырева, М.А. Воронин, Н.А. Улахович, Г.А. Кутырев

© **А. А. Ханнанов** – аспирант каф. неорганической химии КФУ, arthann@gmail.com; **М. П. Кутырева** - канд. хим. наук, доц. каф. неорганической химии КФУ, mkutyreva@mail.ru; **Л. Я. Захарова** - д-р хим. наук, проф. каф. органической химии КНИТУ, зав. лаб. высокоорганизованных сред ИОФХ им.А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, lucia@iorg.ru; **М. А. Воронин** - канд. хим. наук, н.с. лаб. высокоорганизованных сред ИОФХ им.А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, voronin@iorg.ru; **Н. А. Улахович** – д-р хим. наук, проф. каф. неорганической химии КФУ, Nikolay.Ulakhovich@kpfu.ru; **А. Р. Гатаулина** - канд. хим. наук, асс. каф. неорганической химии КФУ, alphiag@mail.ru; **Г. А. Кутырев** – д-р хим. наук, проф. каф. переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, genkutyrev@mail.ru.