

Н. М. Селиванова, Ю. С. Мясникова, Ю. Г. Галяметдинов

АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ БЛОК-СОПОЛИМЕРА PLURONIC P123 В ПРИСУТСТВИИ НЕИОННОГО ПАВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Ключевые слова: блок-сополимер, неионный ПАВ, критическая концентрация агрегации, мицелла.

Исследованы поверхностно-активные свойства амфифильного блок-сополимера Pluronic P123 в водных средах. Показано, что поверхностная активность блок-сополимера близка к неионным ПАВ. В водной среде формируются агрегаты с размером 14 нм. Изучены агрегационные свойства смешанных систем неионного ПАВ монододецилового эфира тетраэтиленгликоля и блок сополимера с учетом влияния мицеллярного состояния ПАВ и агрегатов макромолекул в растворе. Установлено преимущественное подавление формирования мицелл ПАВ в присутствии не агрегированных макромолекул Pluronic P123 и отмечено образование смешанных структур при высокой концентрации полимера и ПАВ, структура которых разрушается при разбавлении.

Keywords: block-copolymer, nonionic surfactant, critical aggregation concentration, micelle.

Surface active properties of amphiphilic block-copolymer Pluronic P123 in aqueous solution have been studied. Surface active of block-copolymer is similar to nonionic surfactant. Diameter of P123 aggregates equals to 14 nm. Aggregation properties of mixed system nonionic surfactant — block-copolymer considering the state of surfactant micelles and polymer aggregates in the solution have been investigated. Emissive suppression of micelles formation in the presence of Pluronic P123 macromolecules was founded. Formations of mixed structures at high concentrations of polymer and surfactant have been observed, but these aggregates are destroyed by dilution.

Введение

Процессы спонтанной самоорганизации амфифильных молекул как мономерной, так и полимерной природы привлекают повышенный интерес в традиционных направлениях – процессы солубилизации и смачивания различных поверхностей, и перспективных новых областях, таких как темплатный синтез наноматериалов, мицеллярный катализ, создание направленных средств доставки лекарственных препаратов [1-3].

Важные аспекты практического использования амфифильных полимеров во многом определяются их способностью к образованию мицелл. Мицеллы полимерных ПАВ используют для экстракции и разделения биологически активных веществ, как солубилизирующие агенты для фотоактивных молекул [4-6]. В последнее время актуально их использование в качестве контейнеров для доставки лекарственных препаратов и их пролонгированного действия [7]. По сравнению с молекулярными ПАВ, преимущества полимеров амфифильной природы заключаются в их меньшей токсичности и большей стабильности мицелл *in vivo*.

Чрезвычайно важными в научном и практическом отношении являются исследования взаимодействия мицеллообразующих полимеров и ПАВ. Сочетание ПАВ и полимера обеспечивает стабильность и реологические свойства, необходимые для специфических практических целей. Целью данной работы являлось изучение агрегационного поведения триблоксополимера Pluronic P123 в водной среде и установление закономерностей межмолекулярных взаимодействий при совместной ассоциации в композиции с оксиэтилированным ПАВ.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись мицеллярные и везикулярные системы на основе амфифильного триблоксополимера Pluronic P123, состоящего из оксиэтиленовых и оксипропиленовых звеньев PEO-PPO-PEO $(\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H})$ и неионогенного ПАВ – монододецилового эфира тетраэтиленгликоля C_{12}EO_4 (где $\text{EO}_4 = (-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_4$) в водной среде. Вещества являлись коммерческими продуктами фирмы Aldrich и использовались без дополнительной обработки.

Для исследования совместной ассоциации использовали два подхода, учитывая критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) сурфактанта и критическую концентрацию агрегации (ККА) полимера. В первом случае в систему P123/H₂O с концентрацией 0,5%, 1%, 2%, 5%, 7% масс добавляли следующие концентрации ПАВ: до ККМ $C_{\text{ПАВ}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л и после ККМ $C_{\text{ПАВ}} = 1,24 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Во втором случае в раствор ПАВ в диапазоне $C = 8,77 \cdot 10^{-6} - 2,758 \cdot 10^{-3}$ моль/л добавляли концентрации полимера до ККА $C_{\text{P123}} = 1,82 \cdot 10^{-6}$ моль/л и после ККА $C_{\text{P123}} = 4,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Расчетные навески блок-сополимера P123 и ПАВ растворяли в бидистиллированной воде при перемешивании при температуре 25 °С. Для установления фазового равновесия растворы стояли в течение суток.

Тензиометрические исследования проводили на аналоговом тензиометре К6 фирмы Kruss. Исследования проводили при температуре 25 °С. Для измерения размеров мицеллярных и везикулярных агрегатов использовался метод динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Malvern Zetasizer Nano компании Malvern Instruments. Перед измерениями растворы для

удаления пыли фильтровали через гидрофильный фильтр Millipore фирмы Millex HV Filter Unit 0,45 μm . Угол рассеяния света составлял $\theta=173^\circ$. Спектры флуоресценции исследуемых систем с использованием пирена в качестве флуоресцентного зонда регистрировали на сканирующем спектрофлуориметре Cary Eclipse фирмы Varian. Параметры щели возбуждения и эмиссии 5 нм. Флуоресцентный зонд пирен $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ ($\text{C}-1\cdot 10^{-6}$ моль/л) вводили в виде аликвоты объемом 3мкл. Измерения проводили после отстоявания растворов в течение 15 мин. Длина волны возбуждения пирена $\lambda=335\text{nm}$.

Результаты и их обсуждения

Поверхностно-активные свойства Pluronic P123

На рисунке 1 представлена изотерма адсорбции Pluronic P123. Кривая имеет вид близкий к изотерме водного раствора ПАВ, однако в исследуемой системе не наблюдается выхода на плато при высоких концентрациях полимера. Для водных растворов P123 величина поверхностного натяжения (σ) снижается до 34 мН/м. Значение ККА было определено по точке перегиба на графике зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации (рис. 1) и составляет $6,6\cdot 10^{-6}$ моль/л. Найденное значение близко к ККМ неионного ПАВ [8,9].

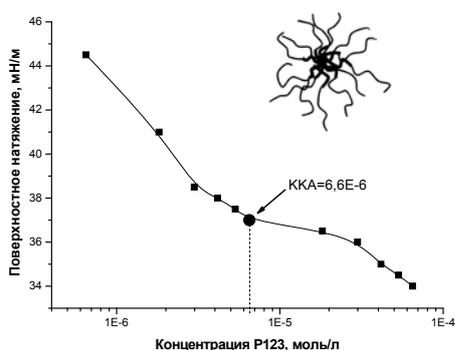


Рис. 1 – Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации для системы P123/H₂O

По данным флуоресцентного анализа, с использованием пирена в качестве оптического зонда, было установлено, что характерная тонкая колебательная структура пирена не изменяется в растворе исследуемого полимера. Однако меняется отношение интенсивности первого и третьего пика пирена (рис. 2.), что обусловлено уменьшением полярности окружения зонда, вызванное сольubilизацией пирена в гидрофобном ядре мицеллярного агрегата [10]. На рисунке 2 представлена концентрационная зависимость полярности пирена I_1/I_3 в системе P123/H₂O. По изломам на кривой было определено значение ККА = $6\cdot 10^{-6}$ моль/л. Полученное значение согласуется с данными тензиометрии.

При изучении системы P123/H₂O методом ДРС наблюдалось мономодальное распределение

частиц по размеру с максимумами $D_h=14$ нм при массовом содержании полимера в воде: 0,5%, 1%, 2 % масс.

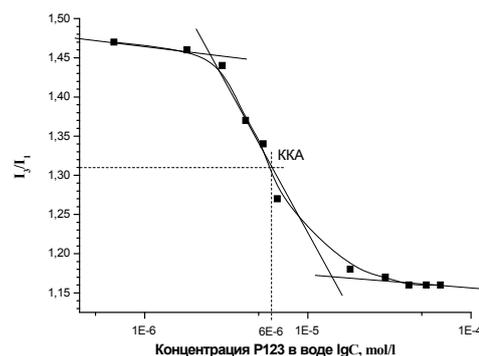


Рис. 2 – Концентрационная зависимость отношения интенсивности сигнала пирена в системе P123/H₂O

При дальнейшем увеличении концентрации до 5% и 7% масс образовывались агрегаты с $D_h=12$ и 10 нм, соответственно. Найденная тенденция к образованию более плотных агрегатов при увеличении концентрации полимера в растворе может быть связана с изменением конформации макромолекулы полимера. Полученные результаты согласуются с литературными данными [11,12]. Структура PEO-PPO-PEO агрегатов, образуемых в водной среде описывается моделью ядро-оболочка (core-corona) [13] в которой сферическое ядро формируется PPO сегментами и окружено оболочкой из более гидратированных PEO цепей.

Поверхностно-активные и агрегационные свойства смешанных систем ПАВ/полимер

На рисунке 3 представлены изотермы поверхностного натяжения систем P123/C₁₂EO₄/H₂O при концентрациях полимера $1,82\cdot 10^{-6}$ (до ККА) и $4,16\cdot 10^{-5}$ (после ККА) моль/л соответственно.

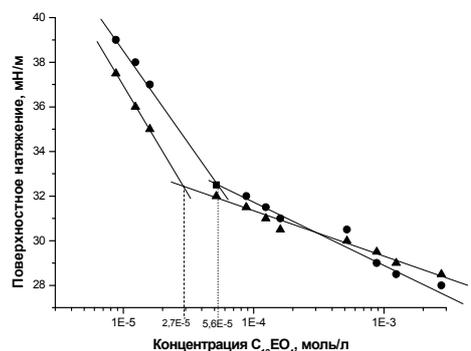


Рис. 3 – Изотерма поверхностного натяжения системы P123/C₁₂EO₄/H₂O при $C_{P123} = 1,82\cdot 10^{-6}$ моль/л (1) и $C_{P123}=4,16\cdot 10^{-5}$ моль/л (2)

Из данных тензиометрии видно, что при малых концентрациях полимера изотерма поверхностного натяжения значительно отличается от изотермы для P123 без добавок ПАВ (рис. 1). Это

указывает на то, что при малых содержаниях P123 поверхностные свойства систем определяются в основном присутствием $C_{12}EO_4$.

При увеличении концентрации полимера наблюдается увеличение поверхностной активности растворов ПАВ и уменьшение значения ККМ, что свидетельствует о преобладании влияния поверхностно-активных свойств полимера. В таблице 1 представлены поверхностно-активные и агрегационные свойства индивидуальных и смешанных систем.

Таблица 1 – Поверхностно-активные и агрегационные свойства индивидуальных и смешанных систем

Система	ККМ·10 ⁵ моль/л	σ , мН/м	D_h , нм
P123/ $C_{12}EO_4$ /H ₂ O $C_{P123}=1,82 \cdot 10^{-6}$ моль/л	5,60	32,2	14-18
P123/ $C_{12}EO_4$ /H ₂ O $C_{P123}=4,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л	2,70	32,5	14 и 50
P123/H ₂ O	0,66	37,0	14
$C_{12}EO_4$ /H ₂ O	5,42	30,0	30

Сравнительный анализ данных, представленных в таблице 1, показал, что полимер в меньшей степени влияет на значение поверхностного натяжения, однако заметно изменяет ККМ неионного ПАВ при его высоких концентрациях.

Анализ агрегационных свойств водных смешанных систем P123/ $C_{12}EO_4$ проводился в концентрационных пределах до ККА и после. Анализ кривых распределения частиц по размерам (рисунок 4) показал, что при малых концентрациях полимера ($C_{P123}=1,82 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в растворах $C_{12}EO_4$ /H₂O наблюдается мономодальное распределение частиц по размеру с максимумами (D_h) 18, 16 и 14 нм. Это свидетельствует о разрушении везикул ПАВ, для которых характерный размер составляет ~30 нм [9] и присутствию в растворе преимущественно мицелл полимера. При высокой концентрации $C_{пав} = 1,24 \cdot 10^{-3}, 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л в растворе возможно существуют смешанные мицеллы ПАВ-полимер размером 50 нм.

При содержании полимера в растворе выше ККА ($4,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л) наблюдается бимодальное распределение частиц по размеру, что говорит о присутствии в растворе как смешанных агрегатов ПАВ-полимер (50 нм), так и индивидуальных мицелл полимера (14 нм).

Для установления закономерностей влияния мономерных и мицеллярных растворов ПАВ на агрегационные свойства блок-сополимера исследовалась концентрационная зависимость растворов полимера 0,5%, 1%, 2%, 5%, 7 % масс при двух концентрациях $C_{12}EO_4$ до ККМ $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л и после ККМ $1,24 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

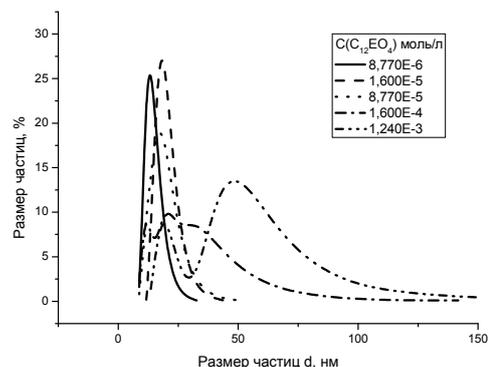


Рис. 4 – Распределение числа частиц по размеру для системы P123/ $C_{12}EO_4$ /H₂O $C_{P123} = 4,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л

При добавлении ПАВ с концентрацией ниже ККМ наблюдалось мономодальное распределение частиц по размеру с максимумами (D_h) 13,6 и 11,6 нм для концентраций: 0,5%, 1% и 2-7% масс соответственно. Найденные размеры агрегатов сопоставимы с размерами индивидуальных мицелл полимера с сохранением тенденции к уменьшению размера при увеличении концентрации полимера. При введении в растворы полимера мицеллярного раствора ПАВ во всем исследуемом концентрационном диапазоне наблюдалось разрушение мицелл ПАВ с образованием полимерных агрегатов диаметром 12 нм.

Заключение

Исследованы поверхностно-активные свойства амфифильного блок сополимера Pluronic P123 в водных средах, найдено значение ККА, которое составляет $6,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Показано, что поверхностная активность блок-сополимера близка к неионным ПАВ. Установлено образование в водных растворах Pluronic P123 агрегатов с размером 14 нм. Найдено, что с уменьшением концентрации полимера наблюдается тенденция к образованию более плотных агрегатов. Исследованы агрегационные свойства смешанных систем неионного ПАВ монододецилового эфира тетраэтиленгликоля и блок сополимера. Показано, что при низких концентрациях полимера наблюдается разрушение везикулярных структур ПАВ. При содержании полимера выше ККА при высокой концентрации ПАВ образуются смешанные агрегаты, размером 50 нм, структура которых разрушается при разбавлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 11-03-00679-а.

Литература

- Eckhard B. Micelle-Templated Oxides and Carbonates of Zinc, Cobalt, and Aluminum and a Generalized Strategy for Their Synthesis/ Ortel E., Bernsmeier D., Polte J., Strasser P., Vainio U., Emmerling F., and Kraehnert R. // Chem. Mater., 2013, 25 (14), pp 2749–2758

2. Selivanova N. M. Mesogenic and Luminescent Properties of Lyotropic Liquid Crystals Containing Eu(III) and Tb(III) Ions/ Galeeva A. I., Gubaydullin A. T., Lobkov V. S., Ga-lyametdinov Y. G.// *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 735–742
3. Khullar P. Block Copolymer Micelles as Nanoreactors for Self-Assembled Morphologies of Gold Nanoparticles/ Singh V., Mahal A., Kumar H., Kaur G., and Bakshi M. S.// *J. Phys. Chem. B*, 2013, 117 (10), pp 3028–3039
4. Xu J.-P. Gold-Nanoparticle-Stabilized Pluronic Micelles Exhibiting Glutathione Triggered Morphology Evolution Properties/ Yang X., Lv L.-P., Wei Y., Xu F.-M., and Ji J. // *Langmuir*, 2010, 26 (22), pp 16841–16847
5. Basak R. Encapsulation of Hydrophobic Drugs in Pluronic F127 Micelles: Effects of Drug Hydrophobicity, Solution Temperature, and pH/ Bandyopadhyay R. // *Langmuir*, 2013, 29 (13), pp 4350–4356
6. Samanta S. Interaction of Curcumin with PEO–PPO–PEO Block Copolymers: A Molecular Dynamics Study/ Roccatano D.//*J. Phys. Chem. B*, 2013, 117 (11), pp 3250–3257
7. Joung Yu. K. Heparin-Conjugated Pluronic Nanogels as Multi-Drug Nanocarriers for Combination Chemotherapy/ Jang J. Y., Choi J. H., Han D. K., and Park K. D.// *Mol. Pharmaceutics*, 2013, 10 (2), pp 685–693
8. Селиванова Н.М. Самодиффузия в лантансодержащей системе на основе неионного ПАВ в изотропном и мезоморфном состояниях по данным ЯМР/ Гнездилов О.И., Конов А.Б., Зуев Ю.Ф., Галяметдинов Ю.Г.// *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2008. № 3. С. 495-498
9. Селиванова Н.М. Влияние ионов лантаноидов на процессы самоорганизации монодецилового эфира тетраэтиленгликоля в водной и водно-деканольной средах/ Кузовкова М.А., Галеева А.И., Галяметдинов Ю.Г.// *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 18. С. 19-26
10. Селиванова Н.М. Агрегационные свойства неионного ПАВ по данным флуоресцентного тушения пирена в микрогетерогенных средах/ М.А. Кузовкова, Ю.Г. Галяметдинов// *Вестник Казанского технологического университета* – 2013. – 16 (4). – 85-88
11. Vasilescu M. Aggregation of pluronic f127 and polydimethylsiloxane-graft-polyether block copolymers in water and microstructure of aggregates as evaluated by molecular probe techniques/Bandula R.// *Revue Roumaine de Chimie*, 2011, 56(1), 57-64
12. Schillén K. Mixed Micelles of a PEO-PPO-PEO triblock copolymer (P123) and a nonionic surfactant (C₁₂EO₆) in water. A dynamic and static light scattering study // K. Schillén, J. Jansson, D. Löf, T. Costa // *J. Phys. Chem. B* – 2008. – 112. – 18. – 5551-5562
13. Wang Y. Interactions of Hydrophobically Modified Polyvinylamine with Pluronic Triblock Copolymer Micelles/ Chen X., Pelton R. // *Langmuir*, 2006, 22 (11), pp 4952–4958

© **Н. М. Селиванова** – к.х.н., доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, natsel@mail.ru; **Ю. С. Мясникова** – магистрант той же кафедры КНИТУ, yulkinm@mail.ru; Ю. Г. Галяметдинов – д.х.н., проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.