

Введение Процессы спонтанной самоорганизации амфифильных молекул как мономерной, так и полимерной природы привлекают повышенный интерес в традиционных направлениях – процессы солюбилизации 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 солюбилизующие 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 (НО(СН₂СН₂О)₂₀(СН₂СН(СН₃)О)₇₀(СН₂СН₂О)₂₀Н) и неионогенного ПАВ – монододецилового эфира тетраэтиленгликоля С₁₂ЕО₄ (где ЕО₄ = (–О–СН₂–СН₂–)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 концентраций ПАВ: до ККМ СПАВ = 1,6·10⁻⁵ моль/л и после ККМ СПАВ = 1,24·10⁻³ моль/л. Во втором случае в раствор ПАВ в диапазоне С = 8,77·10⁻⁶ – 2,758·10⁻³ моль/л добавляли концентрации полимера до ККА СР123 = 1,82·10⁻⁶ моль/л и после ККА СР123 = 4,16·10⁻⁵ моль/л. Расчетные навески блоксополимера 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 C₁₆H₁₀ (С-1·10⁻⁶ моль/л) вводили в виде аликвоты объемом 3мкл. Измерения проводили после отстаивания 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 сольбилизацией пирена в гидрофобном ядре мицеллярного агрегата [10]. На рисунке 2 представлена концентрационная зависимость полярности пирена I₁/I₃ 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 Dh= 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 Dh= 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 $CP_{123} = 1,82 \cdot 10^{-6}$ моль/л (1) и $CP_{123} = 4,16 \cdot 10^{-6}$ 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 C12EO4. 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·10⁵ моль/л σ , мН/м D_h , нм P123/C12EO4/H2O $CP_{123} = 1,82 \cdot 10^{-6}$ моль/л 5,60 32,2 14-18 P123/C12EO4/H2O $CP_{123} = 4,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л 2,70 32,5 14 и 50 P123/H2O 0,66 37,0 14 C12EO4/H2O 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/C12EO4 проводился в концентрационных пределах до ККА и после. Анализ кривых распределения частиц по размерам (рисунок 4) показал, что при малых концентрациях полимера ($CP_{123} = 1,82 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в растворах C12EO4/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 $CP_{123} = 1,24 \cdot 10^{-3}$, $1,6 \cdot 10^{-4}$ 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 C12EO4 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/C12EO4/H2O $CP_{123} = 4,16 \cdot 10^{-5}$ 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 монододециловый эфир 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