

О.П. АРТИКУЛЬНИЙ,^{1,2} В.І. ПЕТРЕНКО,³ М.В. АВДЄЄВ,² Л.А. БУЛАВІН¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Просп. академіка Глушкова, 4, Київ 03680; e-mail: artykulnyi@gmail.com)

² Об'єднаний інститут ядерних досліджень
(Вул. Жоліо-Кюрі 6, Дубна 141980, Росія)

³ BCMaterials, Basque Centre for Materials, Applications and Nanostructures,
(UPV/EHU Science Park, Leioa, Spain)

КОМПЛЕКСИ МІЦЕЛ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН З ПОЛІМЕРАМИ У ВОДНИХ РІДИННИХ СИСТЕМАХ

УДК 539

Огляд присвячений структурним дослідженням самоорганізації та агрегації у водних рідинних системах поверхнево-активних речовин (ПАР) та полімерів. У роботі збільшено наведено результати досліджень взаємодії іонних ПАР з неіонними полімерами. Розглянуто можливості методу малокутового розсіяння нейтронів, а також рефлектометрії, для дослідження структури міцел, агрегатів міцел з полімерами та складних багатокомпонентних систем з наночастинками, де важливу роль відіграють процеси міцелутворення та комплексоутворення. Наведено коротку інформацію про деякі комплементарні методи структурного аналізу рідинних систем із самоорганізацією.

Ключові слова: міцели, поверхнево-активні речовини, комплекси ПАР-полімер.

1. Вступ

Рідинні системи міцел поверхнево-активних речовин (ПАР) є предметом сучасних досліджень в області молекулярної фізики, фізичної хімії, біофізики та низки інших академічних дисциплін. Значна увага до систем з самоорганізацією на основі розчинів ПАР та полімерів зумовлена, насамперед, унікальними властивостями утворюваних нано- та мікророзмірних міцел за рахунок міжмолекулярної взаємодії, структура та властивості яких досить чутливі до змін термодинамічних параметрів системи [1,2]. Такі системи знайшли широке застосування у різних промислових галузях, таких як видобуток нафти, виробництво косметики, у фармацевтиці та харчових технологіях.

Спонтанний процес утворення міцел у розчинах ПАР при критичній концентрації міцелутворення (ККМ) та процес формування ПАР-полімерних агрегатів при критичній концентрації агрегації (ККА) описується у термінах зародження нової мікрофази гідрофобних доменів або закону діючих мас [1]. При цьому, міцели являють собою динамічні структури з середнім часом піврозпаду 10^{-3} с.

Термодинамічно рівноважний стан кожної міцелярної системи визначає параметр середнього числа агрегації N_{agg} , тобто середнього числа мономерів, що входять до структури однієї міцели, та параметр степені іонізації α , що має зміст частки дисоційованих молекул іонного ПАР у складі міцели. У міцелярних системах з концентрацією ПАР, близькою до ККМ, міцели мають сферичну форму з радіусом, який дорівнює довжині гідрофобної частини молекули поверхнево-активної речовини, що у випадку насичених вуглеводнів оцінюється напівемпіричною формулою Танфорда [3].

Зі збільшенням концентрації ПАР у системі, додаванням солі та зміною рН відбувається значне зростання міцел за розмірами та зміна їх морфології (рис. 1, а): виникають еліпсоїдні, циліндричні міцели, а також міцели з розгалуженнями, везикули, ламели, тощо [4]. Тенденція до зростання та набуття тієї чи іншої форми міцели значною мірою описується критичним параметром упаковки (КПУ), що має геометричний зміст співвідношення об'єму мономера v до добутку довжини молекули l на площу поперечного перерізу полярної частини a . В неполярних розчинниках можливе формування так званих обернених міцел із зовнішньою неполярною оболонкою та полярними групами, зосередженими в ядрі (всередині міцели).

© О.П. АРТИКУЛЬНИЙ, В.І. ПЕТРЕНКО,
М.В. АВДЄЄВ, Л.А. БУЛАВІН, 2020

778

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2020. Т. 65, № 9

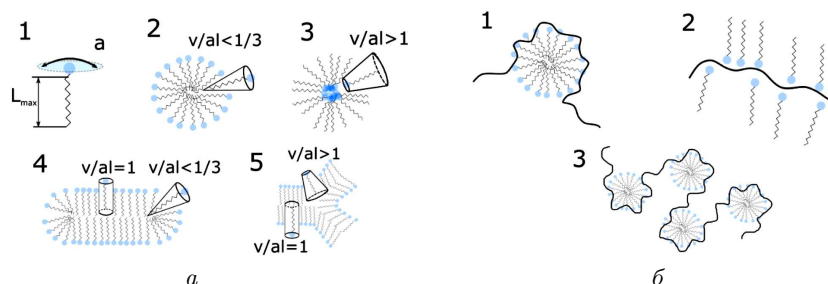


Рис. 1. Схематичне зображення міцелярних структур (а): мономер ПАР (1), сферична міцела (2), обернена міцела (3), циліндрична міцела (4), циліндрична міцела з розгалуженням (5). Схематичне зображення комплексів ПАР–полімер (б): з міцелами ПАР (1), з мономерами ПАР (2), структура комплексів з декількома міцелами (3). Співвідношення v/al – критичний параметр упаковки, L_{\max} – довжина витягнутого вуглеводного ланцюжка у складі молекули ПАР

Попри те, що основи сучасних уявлень про міцелування ПАР у рідинних системах з нейтральним полімером [5] та поліелектролітами [6, 7] були закладені ще в 70-х та 80-х роках минулого століття, вони залишаються актуальними і дають надійне підґрунтя для досліджень багатоконпонентних систем [8, 9].

В залежності від типу ПАР (неіонна, катіонна, аніонна, цвітеріонна) та, відповідно, взаємодіючого з молекулами ПАР полімеру (неіонний, поліелектроліт) можливі різні механізми адсорбції, що описуються трьома типовими ізотермами зв'язування: кооперативною, некооперативною та антикооперативною [10]. При цьому, молекули ПАР можуть вбудовуватися в структуру комплексів подинці або міцелами (рис. 1, б).

2. Експериментальні методи дослідження ПАР та ПАР-полімерних комплексів

Оскільки процес формування міцел та ПАР-полімерних комплексів одночасно впливає на різні фізико-хімічні властивості системи, такий процес може бути досліджений низкою експериментальних методів [11]. Це дає змогу зіставляти/порівнювати та доповнювати результати, отримані різними методами. Уніфікований підхід для визначення параметра ККМ відносно різних спостережуваних в експерименті величин ϕ як функції концентрації C запропонував Філіпс [12], означивши ККМ як концентрацію, при якій зміна нахилу залежності $\phi(C)$ відбувається найшвидше:

$$\left(\frac{d^3\phi}{dC^3}\right)_{C=\text{ККМ}} = 0. \quad (1)$$

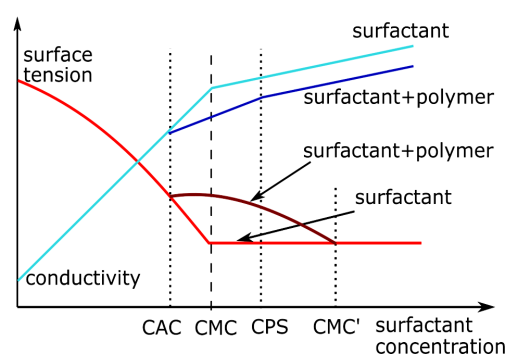


Рис. 2. Схематичне зображення типових залежностей поверхневого натягу та провідності розчину від концентрації ПАР та вплив додавання нейтрального полімеру на їх поведінку; ККА – критична концентрація агрегації, ККМ – критична концентрація міцелування, КНП – концентрація насичення полімеру, ККМ' – критична концентрація міцелування у системах з полімером

Найпоширенішими методами дослідження ПАР та ПАР-полімерних систем є такі: вимірювання поверхневого натягу, кондуктометрія та флуоресцентна спектроскопія. Схематичне зображення експериментальних залежностей провідності та поверхневого натягу від концентрації ПАР у міцелярних рідинних системах без та з додаванням нейтрального полімеру наведені на рис. 2.

Поверхневий натяг розчинів ПАР однозначно визначається концентрацією мономерів ПАР, що активно адсорбуються на міжфазну межу поділу рідина/повітря і, таким чином, мінімізують поверхневу енергію. Для концентрацій розчину більших за ККМ додавання в розчин ПАР не призводить до змін поверхневого натягу, оскільки всі надлишкові молекули беруть участь в утворенні міцел. Вважаючи розчин ПАР ідеальним, а про-

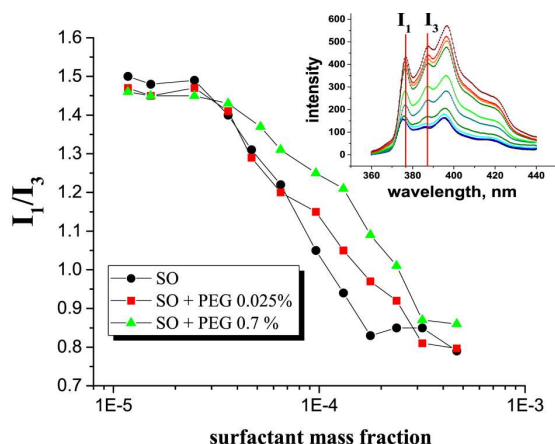


Рис. 3. Експериментальна залежність параметра полярності від концентрації іонного олеату натрію (ОН), визначеного із спектрів флуоресценції пірену (вставка) у присутності нейтрального полімеру ПЕГ молекулярної маси 35 кДа різної концентрації

цес адсорбції такий, що описується ізотермою Ленгмюра, маємо вираз для поверхневого натягу σ як функції концентрації мономерів x_i ПАР у розчині:

$$\sigma = \sigma_0 - RT\Gamma_\infty \log(1 + K_s x_i), \quad (2)$$

де σ_0 – поверхневий натяг розчинника, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, Γ_∞ – поверхневий надлишок насичення молекул ПАР.

Для рідинних систем розчинів ПАР при додаванні полімеру рівняння (1) потребує врахування залежності $x_i = x_i(X_t, P_t)$ від загальної концентрації ПАР у системі X_t та концентрації полімеру, P_t , оскільки деяка частина мономерів ПАР взаємодіє з полімером утворюючи комплекси. Теоретичні моделі опису взаємодії ПАР-полімер, що визначають баланс мономерів ПАР, дозволяють отримати залежність $\sigma = \sigma(X_t, P_t)$, вимірювану в експерименті [13].

Молекули іонних ПАР добре дисоціюють у воді та їх розчини мають властивості класичних електролітів. Таким чином, для іонних ПАР можна визначити характерні параметри ККМ та ККА шляхом вимірювання питомої провідності κ , що має лінійну залежність від концентрації $\kappa = \kappa(C)$, зі зміною нахилу при ККМ [14]. У системах з додаванням полімеру нахил кривої змінюється двічі, при ККА та при концентрації насичення полімеру (КНП) [15].

Метод флуоресцентної спектроскопії [16] у дослідженнях міцелоутворення ПАР базується на вимірюванні спектра випромінювання, доданого до системи речовини-зонда, молекули якого чутливі до полярності середовища мікрооточення. Зазвичай, в ролі зонда використовують ароматичний барвник пірен, що добре розчиняється в гідрофобних доменах гетерогенної системи, при цьому, поглинуте ультрафіолетове випромінювання (338) нм зумовлює спектр флуоресценції, що складається з п'яти широких смуг. Перша (372 нм) та третя (384 нм) з таких смуг чутливі до діелектричної проникності середовища мікрооточення, а їх співвідношення I_1/I_3 називається параметром полярності і безпосередньо вимірюється в експерименті (рис. 3). У полярному середовищі параметр полярності набуває значення в діапазоні від 1,5 до 2, тоді як у неполярному середовищі приймає значення, менші від одиниці. Монотонне зменшення параметра полярності при зростанні концентрації ПАР може свідчити про формування міцел та перехід молекул пірену з розчинника у склад гідрофобного ядра міцели.

3. Структурні дослідження багатокомпонентних рідинних систем з ПАР

Магнітні рідинні системи, що являють собою суспензії магнітних частинок покритих стабілізуючим шаром молекул аніонної ПАР, таких як олеат натрію (ОН), лауринової кислоти (ЛК) чи додецилбензенсульфонатної кислоти (ДБСК) [17–19] мають біомедичне застосування, зокрема для гіпертермічного методу видалення пухлин [20] та отримання томографічного зображення [21]. Для покращення біосумісності магнітних рідинних систем використовують метод модифікації поверхні наночастинок полімерним шаром поліетиленгліколю (ПЕГ) [22], що має протейні резистивні властивості та протидіє швидкому виведенню магнітних частинок з організму [23]. Від типу молекул ПАР та параметрів відповідної міцелярної системи значним чином залежить стабільність магнітної рідинної системи [24]. Додавання поліетиленгліколю до систем магнітних рідин призводить до змін структури агрегатів магнітних частинок в об'ємі системи [25] та порушення балансу мономерів ПАР, що призводить до зменшення ста-

більності всієї системи. Слід відзначити, що лише певне співвідношення між доданим полімером та концентрацією магнітних наночастинок (кількістю використаного ПАР) призводить до структурної реорганізації у такого типу водних ферофлюїдах. Також за допомогою методу нейтронної рефлектометрії було показано значну відмінність в структурній організації частинок на межі поділу ферофлюїд/тверде тіло для початкових водних магнітних рідинних систем (лише молекули ПАР в системі) та після їх модифікації ПЕГ полімером [26]. Слід відзначити, що згідно з даними нейтронної рефлектометрії початкова водна магнітна рідинна система, як і високостабільний ферофлюїд на основі неполярного розчинника, мають схожу поведінку на межі поділу ферофлюїд/тверде тіло [27]. В таких системах спостерігалась адсорбція лише одиночних наночастинок, а не їх агрегатів.

Вплив типу поверхнево-активної речовини на структурну організацію водних ферофлюїдів було розглянуто на основі малокутового розсіяння нейтронів. Спостерігалися агрегати різних розмірів та типів для магнетитових магнітних наночастинок у дейтерованій воді при стабілізації систем олеату натрію або додецилбензолсульфоновою кислотою [24]. Завдяки вимірюванню поверхневого натягу була знайдена істотна відмінність в значеннях критичних концентрацій міцелоутворення для двох типів поверхнево-активних речовин. Знайдена структурна відмінність агрегатів в ферофлюїдах була пов'язана з молекулами ПАР у водних розчинах, в тому числі з відмінністю параметрів структури та взаємодії міцел, а саме числом агрегації, зарядом міцели, її середнім розміром, поверхневим потенціалом і т.д. [28, 29].

Незважаючи на широкий спектр розчинників, що використовуються як рідинні основи ферофлюїдів, керований синтез високостабільних водних магнітних рідинних систем за умов, близьких до нейтральних, все ще є проблемою. Прямий спосіб боротьби з агрегацією – це використання так званого стеричного відштовхування, шляхом покриття магнітних наночастинок одним або декількома шарами поверхнево-активних речовин. Внаслідок чого зменшуються сили притягання в системі за рахунок збільшення середньої відстані між магнітними частинками, що і запобігає агрегації в ферофлюїдах. Зауважимо, що структура і агрегаційна стабільність зазвичай визначається типом

поверхнево-активної речовини та її вмістом в магнітній рідинній системі.

Як було показано раніше, ефективність стабілізації і розподіл за розмірами магнітних частинок в неполярних ферофлюїдах залежать від типу поверхнево-активної речовини [30, 31]. Кореляція між ефективністю поверхнево-активної речовини як стабілізатора та структурою неполярних магнітних рідинних систем при надлишку ПАР була виявлена за допомогою малокутового розсіяння нейтронів [30, 32].

Для полярних ферофлюїдів, в тому числі і водних магнітних рідинних систем, необхідно сформувати певний надлишок поверхнево-активної речовини, аби створити другий шар молекул ПАР на поверхні магнітних наночастинок з метою забезпечення так званої стеричної стабілізації з подвійним шаром. В цьому випадку тип поверхнево-активної речовини та його кількість також впливають на структуру та стабільність магнітної рідинної системи, як це було показано в попередніх МКРН дослідженнях ефективності різних поверхнево-активних речовин для стабілізації водних ферофлюїдів [33].

За допомогою МКРН було зафіксовано сигнал розсіяння від міцел (олеату натрію та ДБСК) в об'ємі водної магнітної рідинної системи. Оцінка об'ємної частки ПАР в міцелах ?_{міс} проводилася відповідно до методики, запропонованої в [28] при структурному аналізі формування міцел в водних технічних ферофлюїдах з подвійною стабілізацією додецилбензолсульфоновою кислотою.

Відзначимо принципову важливість використання МКРН в представлених дослідженнях багатоконпонентних систем з ПАР. Дані малокутового розсіяння нейтронів дають схожі за розмірами агрегатів результати у порівнянні з електронною мікроскопією та динамічним розсіянням світла. Застосування варіації контрасту в нейтронному методі дозволило зрозуміти внутрішню структуру агрегатів. Без нейтронних даних збільшення розміру агрегатів, після введення в магнітну рідинну систему ПЕГ, за даними мікроскопії або динамічного розсіяння світла можна інтерпретувати як формування оболонки ПЕГ навколо магнетиту з товщиною порядку довжини полімеру. Ця досить популярна схема інтерпретації даних розсіяння світла, що, як впливає з малокутового розсіяння нейтронів, є принципово помилковою інтер-

претацією, тому гідродинамічний розмір з даних про розсіяння світла слід розглядати як характеристику агрегаційної стійкості колоїдної системи.

Для трьох компонентних систем на прикладі кремнієвих наночастинок, протеїну та ПАР було показано, що синергетичний характер взаємодії між складовими компонентами, незважаючи на те, що всі компоненти мають однойменний електричний заряд, дає можливість утворення та співіснування складних структур, таких як агрегати наночастинок разом з сурфактант-полімерними комплексами [9]. Здатність утворювати комплекси полімеру полівінілпіролідону (ПВП) з аніонним ПАР додецилсульфатом натрію (ДСН) дозволяє маніпулювати властивостями полімерного шару, адсорбованого на поверхню кремнієвих наночастинок, а ступінь взаємодії між аніонним ПАР та нейтральним полімером може регулюватися додаванням в систему неіонного ПАР (алкоголь етоксілату (С13Е7)), що утворює змішані з ДСН міцели та зменшує їх електростатичну взаємодію [8]. Також важливу роль ПАР-полімерні комплекси мають у системах цільової доставки лікарських засобів [34], де можуть покращити розчинність фармакологічних компонентів та запобігти їх випаданню в осад [35].

У випадку напіврозведених розчинів полімеру, тобто для концентрацій порядку концентрації перекриття (C^*) полімерних ланцюжків, міцели іонного ПАР можуть за певних умов виступати в ролі зв'язуючих ланок між окремими молекулами полімеру, таким чином, ефективно утворюючи полімерну сітку з реологічними властивостями, подібними до гелю [36]. Процес утворення в'язкопружних гелів залежить від температури розчину і є зворотним [37]. При дослідженні в'язкості таких розчинів було виявлено значне зростання зсувної в'язкості, зумовлене утворенням сітки, на відміну від випадку розведених полімерних розчинів ($C < C^*$), де процес агрегування міцел призводить до зменшення в'язкості розчину [38].

У роботі [39] по дослідженню параметра числа агрегації міцел (N_{agg}) додецилсульфат натрію (ДСН) у присутності нейтрального полімеру поліетиленоксиду (ПЕО) молекулярної маси 20 кДа авторами було показано за допомогою методу флуоресцентної спектроскопії, що взаємодія міцел з полімером призводить до суттєвого зменшення параметра числа агрегації міцел в декілька разів та

зростання параметра полярності I_1/I_3 , що свідчить про агрегування міцел меншого розміру та розрідженим гідрофобним доменом, куди краще можуть проникати молекули розчинника. Однак, подібне зменшення розміру міцели також має місце в розчинах з додаванням мономерів, як це було показано методом флуоресцентної спектроскопії та МКРН на прикладі мономерів акриламід у та сурфактанту ДСН [40], де молекули акриламід убудовуються в оболонку міцели і збільшують її ступінь іонізації.

Важливою характеристикою в ПАР-полімерних системах є параметр молекулярної маси полімеру. На прикладі класичної системи ДСН та ПЕО було отримано залежності ізотерм зв'язування і показано [41], що агрегація має місце для полімеру з масою більше ніж 1 кДа, при цьому, значення ККА поступово зменшується для більших молекулярних мас та досягає сталого значення при молекулярній масі 8 кДа. Окрім довжини полімерного ланцюжка на здатність формувати комплекси значним чином впливає також параметр жорсткості, або ж персистентна довжина полімеру, що впливає на максимальну можливу кількість молекул ПАВ, агрегованих на одній молекулі полімеру та оптимальне число агрегації самої міцели в структурі утвореного комплексу [42].

Комп'ютерна симуляція методом молекулярної динаміки [43] дозволила проаналізувати ступінь інкорпорації полімеру в структуру міцели. Було показано, що ланки полімеру головним чином входять в полярну оболонку міцели та, таким чином, додатково покривають поверхню гідрофобного домену і зменшують площу контакту з полярним розчинником. Авторами було показано, що гідрофобна взаємодія є головним фактором агрегації нейтрального полімеру з міцелами ПАР.

4. Молекулярно-термодинамічна модель міцелоутворення та формування комплексів ПАР-полімер

Вищезгадані експериментальні результати досліджень взаємодії нейтральних полімерів з ПАР було узагальнено та описано в рамках молекулярно-термодинамічної теорії комплексоутворення [44, 45], що базується на теоретичному описі термодинаміки міцелоутворення [46] і розширює його на випадок полімер-міцелярних комплексів.

У загальному вигляді, вільна енергія міцелоутворення складається з п'яти членів, кожен з яких відображає окремий фізико-хімічний фактор, що впливає на процес формування міцел:

$$\frac{\Delta\mu_{\text{mic}}^0}{kT} = \frac{\Delta\mu_{\text{hc/w}}^0}{kT} - \ln\left(\frac{\Omega_{\text{mic}}}{\Omega_{\text{hc}}}\right) + \frac{\Delta\mu_{\sigma}^0}{kT} - \ln\left(1 - \frac{a_p}{a}\right) + \frac{\Delta\mu_{\text{elec}}^0}{kT}, \quad (3)$$

де перший доданок відповідає за зміну вільної енергії, пов'язану зі зміною локального середовища оточення гідрофобної частини молекули ПАР. Другий доданок описує зміну вільної енергії у зв'язку зменшення конформаційного простору вуглеводного ланцюжка в міцелі Ω_{mic} у порівнянні з еквівалентним вуглеводневим ланцюжком у рідкій вуглеводневій фазі Ω_{hc} . Третій доданок зумовлений формуванням міжфазної межі поділу між ядром міцели та розчинником. Четвертий доданок виражає степінь стеричного відштовхування гідрофільних частин молекул ПАР у оболонці міцели, де a_p/a є відношення площі поверхні міцели, зайнятої полярними частинами ПАР до всієї площі міцели. Детальний вигляд перших чотирьох доданків та опис параметрів, що до них входять, наводяться в роботі [47]. Останній доданок відповідає за електростатичну взаємодію між зарядженими частинами молекули ПАР, що описується наближеним розв'язком нелінійного рівняння Пуассона–Больцмана [48].

Рівноважна концентрація міцел зі ступеню агрегації N визначається рівнянням:

$$X_N = X_1 \left\{ \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{\text{mic}}^*}{kT}\right) \right\}^N, \quad (4)$$

де значення $\Delta\mu_{\text{mic}}^*$ – знаходиться з умов мінімізації вільної енергії, описаної у рівнянні (1).

У найпростішому вигляді, розширена теоретична модель міцелоутворення на випадок асоціювання полімеру враховує ефект додаткового покриття ланками полімеру гідрофобного ядра міцели від середовища розчинника [45], що зменшує вільну енергію системи. Більш детальну модель процесу адсорбції полімеру на поверхню міцели було розглянуто у роботі [44], де авторами було використано теоретичний підхід, розроблений для взаємодії полімеру з колоїдними частинками [49] та розглянуто модель утворення мультиміцелярних

комплексів шляхом поетапної адсорбції міцел на полімерному ланцюжку з утворенням так званої структури “перлинового намиста”.

5. Структурний аналіз методом малокутового розсіювання нейтронів та рефлектометрії

Значного розвитку досягнув підхід до вивчення структури міцелярних систем методом малокутового розсіювання нейтронів (МКРН), рентгенівського та синхротронного випромінювання [50, 51]. Експериментальна залежність інтенсивності пружного когерентного розсіювання від модуля вектора розсіювання $I(q)$ інтерпретується у термінах форм-фактора $P(q)$ та структурного фактора $S(q)$:

$$I(q) = n_p P(q) S(q). \quad (5)$$

Форм-фактор $P(q)$ є квадратом амплітуди розсіювання $F(q)$ та описує інтенсивність розсіювання на одній міцелі і пов'язан з розподілом густини довжини розсіювання (ГДР) всередині міцели $\rho(\mathbf{r})$, точніше, величиною контрасту $\Delta\rho(\mathbf{r}) - \rho_0$ відносно ГДР розчинника ρ_0 :

$$P(q) = |F(q)|^2 = \int_{\Omega} |(\rho(\mathbf{r}) - \rho_0) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}|^2 d\mathbf{r}. \quad (6)$$

Для міцелярних систем зазвичай застосовують модельні форм-фактори сфери, еліпсоїда, циліндра, гнучкого циліндра, тощо [52].

Структурний фактор $S(q)$, що враховує ближній порядок і являє собою фур'є-перетворення парної кореляційної функції $g(r)$:

$$S(q) = 1 + 4\pi n \int (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr. \quad (7)$$

Для знаходження функції $g(r)$, зазвичай потрібно розв'язати рівняння Орнштейна–Церніке в середньосферичному наближенні [53] з потенціалом міжчастинкової взаємодії, що описується кулонівським потенціалом екранованих сфер з ефективним діаметром σ :

$$V(r) = \begin{cases} \pi\varepsilon_0\varepsilon\sigma^2\psi_0^2 \frac{e^{-k(r-\sigma)}}{r}, & \text{якщо } r > \sigma, \\ \infty, & \text{якщо } r < \sigma, \end{cases} \quad (8)$$

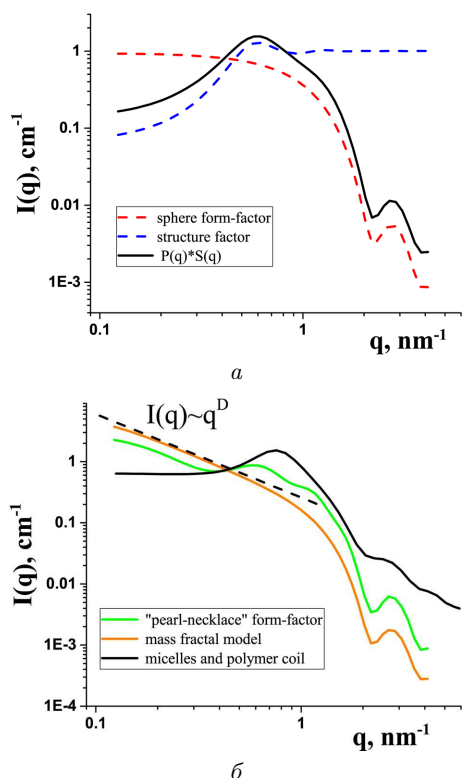


Рис. 4. Модельні криві розсіяння для міцелярних систем: міцели сферичної/еліпсоїдної форми з урахуванням структурного фактора (а); графіки модельних форм-факторів, що описують розсіяння на ПАР-полімерних комплексах (б). Показник ступеневої залежності моделі масового фракталу D приймає значення в діапазоні від 1,5 до 2,5

де ψ – поверхневий потенціал, що пов’язаний з зарядом міцели z_m та радіусом Дебая κ :

$$\psi_0 = \frac{z_m}{\pi \epsilon_0 \epsilon \sigma (2 + \kappa \sigma)}. \quad (9)$$

В загальному випадку, форма міцели відмінна від сферичної та має деякий розподіл за розмірами, що описується функцією полідисперсності. Тому, розраховується ефективний структурний фактор $S'(q)$ розглядаючи сферичні частинки з ефективним діаметром D_{eff} та структурний фактор з урахуванням полідисперсності та відхилення від сферичної форми міцели у припущенні, що положення міцели не залежить від її орієнтації та розміру [54]:

$$S(q) = 1 + \frac{|F(q)|^2}{|F(q)|^2} (S'(q) - 1), \quad (10)$$

де $\langle \dots \rangle$ – усереднення за розміром та орієнтацією міцел.

Описаний вище підхід у низці класичних робіт дозволив отримати вичерпну інформацію про структуру міцел та їх взаємодію [55–57]. На рис. 4 наведено модельні криві $I(q)$, що використовуються для опису експериментальних даних розсіяння на міцелярних систем розчину ПАР (рис. 4, а) та комплексів, утворених з полімером (рис. 4, б)

Експериментальні дані МКРН для міцелярних систем розчину іонної ПАР описуються модельною кривою $I_m(q)$ розсіяння на заряджених сферах або еліпсоїдах. Для систем з нейтральним полімером при концентрації ПАР, більшою за стехіометричне співвідношення, інтенсивність розсіяння являється сумою двох внесків: розсіяння на міцелах $I_m(q)$ та розсіяння на структурі полімерного клубка $I_p(q)$. При стехіометричних співвідношеннях ПАР та полімеру, розсіяння відбувається головним чином на комплексах, та описується моделлю “pearl-necklace” або масового фракталу [58].

Вплив нейтрального полімеру ПЕГ на структуру та взаємодію аніонної ПАР було вивчено за допомогою МКРН у широкому діапазоні концентрацій речовин з варіацією молекулярної маси полімеру [29, 59]. Концентраційні залежності параметра числа агрегації міцели, ступені іонізації та параметра анізотропії форми показали тенденції формування у складі комплексів сферичних міцел з меншим числом агрегації та більшим ступенем іонізації у порівнянні з вільними міцелами, проте, характерна відстань між міцелами зменшується внаслідок взаємодії з полімером.

Метод нейтронної рефлектометрії дозволяє отримати інформацію про структуру плоских шаруватих систем та міжфазних границь. Вимірювана в експерименті величина, коефіцієнт відбиття, $R(q)$ як функція нормальної складової модуля вектора розсіяння дозволяє відновити профіль розподілу густини довжини розсіяння $\rho(z)$ по глибині досліджуваної системи [60]. Для дослідження рідинних систем, зокрема розчину ПАР та полімерів, застосовується рефлектометрія з горизонтальним розташуванням поверхні відбиття, що дозволяє досліджувати вільну поверхню міжфазної границі рідина/повітря [61]. Таким чином, метод нейтронної рефлектометрії зручний для структурного аналізу адсорбованого шару ПАР або комплексів ПАР-полімер на межі подлу рідина/повітря

[62]. У роботі [63] було досліджено вплив аніонної ПАР на профіль полімерного шару на твердій підкладці. В наш час разом з так званою класичною рефлектометриєю (дзеркальне відбиття), активно розвивається та використовується метод малокутового розсіяння в області малих кутів відбиття [64]. Цей метод дозволяє отримувати структурні характеристики наночастинок в площині зразка.

6. Висновки

Прикладні дослідження багатокомпонентних рідинних систем, до складу яких входять підсистеми із властивостями самоорганізації, спираються на результати досліджень класичних мицелярних систем. Проте, синергетична природа взаємодії між складовими компонентами системи призводить до явищ не характерних для окремих підсистем. Таким чином, стає необхідним використовувати уже існуючі розроблені підходи до вивчення мицелярних систем та адаптувати їх до багатокомпонентних рідинних систем, що було висвітлено в даній роботі на прикладі мицелярних систем водних розчинів ПАР з додаванням полімеру.

Показано актуальність структурних досліджень рідинних систем ПАР та систем поверхнево-активних речовин і полімерів для широко кола застосувань. На прикладі експериментальних робіт для ПАР, ПАР-полімерних рідинних систем, а також багатокомпонентних систем з наночастинами, показано унікальні можливості методу малокутового розсіяння нейтронів. Наведено коротку інформацію про деякі сучасні комплементарні методи структурного аналізу рідинних систем з самоорганізацією.

1. B. Kronberg, K. Holmberg, B. Lindman. *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers* (Wiley, 2014).
2. J. Kwak. *Polymer-Surfactant Systems* (CRC Press, 1998).
3. C. Tanford. Micelle shape and size. *J. Phys. Chem.* **76**, 3020 (1972).
4. R. Zana, E.W. Kaler. *Giant Micelles: Properties and Applications* (CRC Press, 2007).
5. E.D. Goddard. Polymer-surfactant interaction: Part I. Uncharged water-soluble polymers and charged surfactants. In: *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins* (CRC Press, 2018), Chap. 4.
6. E.D. Goddard. Polymer-surfactant interaction: Part II. Polymer and surfactant of opposite charge. *Colloids Surf.* **19**, 301 (1986).
7. D. Langevin. Complexation of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants in aqueous solutions. A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **147–148**, 170 (2009).
8. B. Cattoz, W.M. De Vos, T. Cosgrove *et al.* Manipulating interfacial polymer structures through mixed surfactant adsorption and complexation. *Langmuir* **28**, 6282 (2012).
9. S. Mehan, A.J. Chinchalikar, S. Kumar *et al.* Small-angle neutron scattering study of structure and interaction of nanoparticle, protein, and surfactant complexes. *Langmuir* **29**, 11290 (2013).
10. P. Hansson, B. Lindman. Small-angle neutron scattering study of structure and interaction of nanoparticle, protein, and surfactant complexes. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1**, 604 (1996).
11. K.C. Tam, E. Wyn-Jones. Insights on polymer surfactant complex structures during the binding of surfactants to polymers as measured by equilibrium and structural techniques. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 693 (2006).
12. J.N. Phillips. The energetics of micelle formation. *Trans. Faraday Soc.* **51**, 561 (1955).
13. J.C.G. Bell, C.J.W. Breward, P.D. Howell *et al.* Macroscopic modeling of the surface tension of polymer-surfactant systems. *Langmuir* **23**, 6042 (2007).
14. J. Goronja, A. Janosevic-Lezaic, B. Dimitrijevic *et al.* Determination of critical micelle concentration of cetyltrimethylammonium bromide: Different procedures for analysis of experimental data. *Hem. Industr.* **70**, 485 (2016).
15. V.J. Sovilj, L.B. Petrovic. Influence of molecular characteristics of nonionic cellulose ethers on their interaction with ionic surfactant investigated by conductometry. *Colloid Polym. Sci.* **284**, 334 (2005).
16. F.M. Winnik, S.T.A. Regismond. Fluorescence methods in the study of the interactions of surfactants with polymers. *Colloids Surf. A* **118**, 1 (1996).
17. D. Bica, L. Vékás, M.V. Avdeev *et al.* Sterically stabilized water based magnetic fluids: Synthesis, structure and properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 17 (2007).
18. E. Tombacz, D. Bica, A. Hajdu *et al.* Surfactant double layer stabilized magnetic nanofluids for biomedical application. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 204103 (2008).
19. A.V. Nagorny, V. Socoliuc, V.I. Petrenko *et al.* Structural characterization of concentrated aqueous ferrofluids. *J. Magn. Magn. Mater.* **501**, 166445 (2020).
20. C. Alexiou, R. Schmid, R. Jurgons *et al.* Targeted tumor therapy with “magnetic drug targeting”: Therapeutic efficacy of ferrofluid bound mitoxantrone. In: *Ferrofluids. Magnetically Controllable Fluids and Their Applications*. Edited by S. Odenbach (Springer, 2002), p. 233.
21. B. Gleich, J. Weizenecker. Tomographic imaging using the nonlinear response of magnetic particles. *Nature* **435**, 1214 (2005).
22. E. Illes, M. Szekeres, E. Kupcsik *et al.* PEGylation of surfactant magnetite core-shell nanoparticles for biomedical application. *Colloids Surf. A* **460**, 429 (2014).
23. V. Zavisova, M. Koneracka, M. Muckova *et al.* Magnetic fluid poly(ethylene glycol) with moderate anticancer activity. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1408 (2011).

24. V.I. Petrenko, O.P. Artykulnyi, L.A. Bulavin *et al.* On the impact of surfactant type on the structure of aqueous ferrofluids. *Colloids Surf. A* **541**, 222 (2018).
25. M.V. Avdeev, A.V. Feoktystov, P. Kopcansky *et al.* Structure of water-based ferrofluids with sodium oleate and polyethylene glycol stabilization by small-angle neutron scattering: Contrast-variation experiments. *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 959 (2010).
26. M. Kubovcikova, I.V. Gapon, V. Zavisova *et al.* On the adsorption properties of magnetic fluids: Impact of bulk structure. *J. Magn. Magn. Mater.* **427**, 67 (2017).
27. M.V. Avdeev, V.I. Petrenko, I.V. Gapon *et al.* Comparative structure analysis of magnetic fluids at interface with silicon by neutron reflectometry. *Appl. Surf. Sci.* **352**, 49 (2015).
28. V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, V.M. Garamus *et al.* Micelle formation in aqueous solutions of dodecylbenzene sulfonic acid studied by small-angle neutron scattering. *Colloids Surf. A* **369**, 160 (2010).
29. O.P. Artykulnyi, V.I. Petrenko, L.A. Bulavin *et al.* Effect of polyethylene glycol on the structure of micellar solutions of sodium oleate in water according to the data of small-angle neutron scattering. *J. Surf. Invest. Synchr. Neutr. Techn.* **12**, 1142 (2018).
30. V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin *et al.* Effect of surfactant excess on the stability of low-polarity ferrofluids probed by small-angle neutron scattering. *Crystallogr. Rep.* **61**, 121 (2016).
31. M.V. Avdeev, D. Bica, L. Vekas *et al.* Comparative structure analysis of non-polar organic ferrofluids stabilized by saturated mono-carboxylic acids. *J. Colloid Interface Sci.* **334**, 37 (2009).
32. V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov *et al.* Effect of surfactant excess in non-polar ferrofluids probed by small-angle neutron scattering. *Solid State Phenom.* **152–153**, 198 (2009).
33. V.I. Petrenko, V.L. Aksenov, M. V. Avdeev *et al.* Analysis of the structure of aqueous ferrofluids by the small-angle neutron scattering method. *Phys. Solid State.* **52**, 974 (2010).
34. M.D. Chavanpatil, A. Khadair, J. Panyam *et al.* Surfactant-polymer nanoparticles: A novel platform for sustained and enhanced cellular delivery of water-soluble molecules. *Pharm. Res.* **24**, 803 (2007).
35. S. Qi, S. Roser, K.J. Edler *et al.* Insights into the role of polymer-surfactant complexes in drug solubilisation/stabilisation during drug release from solid dispersions. *Pharm. Res.* **30**, 290 (2013).
36. B. Nyström, K. Thuresson, B. Lindman *et al.* Rheological and dynamic light-scattering studies on aqueous solutions of a hydrophobically modified nonionic cellulose ether and its unmodified analogue. *Langmuir* **11**, 1994 (1995).
37. B. Nyström, B. Lindman. Dynamic and viscoelastic properties during the thermal gelation process of a nonionic cellulose ether dissolved in water in the presence of ionic surfactants. *Macromolecules* **28**, 967 (1995).
38. P. Hansson, B. Lindman. Surfactant-polymer interactions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci* **1**, 604 (1996).
39. R. Zana, P. Lianos, J. Lang *et al.* Fluorescence probe studies of the interactions between poly(oxyethylene) and surfactant micelles and microemulsion droplets in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **89**, 41 (1985).
40. G. Bastiat, B. Grassl, J. Francois. Micellar copolymerization of associative polymers: Study of the effect of acrylamide on sodium dodecyl sulfate-poly(propylene oxide) methacrylate mixed micelles. *J. Colloid Interface Sci.* **289**, 359 (2005).
41. R. Meszaros, I. Varga, T. Gilanyi. Effect of polymer molecular weight on the polymer/surfactant interaction. *J. Phys. Chem. B* **109**, 13538 (2005).
42. J. Van Stam, N. Wittouck, F.C. De Schryver. The role of polymer flexibility on the interaction with surfactant micelles: poly(vinyl alcohol) and sodium dodecyl sulphate aqueous micelle interactions studied by dynamic fluorescence quenching. *Can. J. Chem.* **73**, 1765 (1995).
43. B.Z. Shang, Z. Wang, R.G. Larson. Molecular dynamics simulation of interactions between a sodium dodecyl sulfate micelle and a poly(ethylene oxide) polymer. *J. Phys. Chem. B* **112**, 2888 (2008).
44. Y.J. Nikas, D. Blankshtein. Complexation of nonionic polymers and surfactants in dilute aqueous solutions. *Langmuir*. **10**, 3512 (1994).
45. R. Nagarajan. Thermodynamics of nonionic polymer-micelle association. *Colloids Surf.* **13**, 1 (1985).
46. S. Puvvada, D. Blankshtein. Molecular-thermodynamic approach to predict micellization, phase behavior and phase separation of micellar solutions. I. Application to nonionic surfactants. *J. Chem. Phys.* **92**, 3710 (1990).
47. A. Naor, S. Puvvada, D. Blankshtein. An analytical expression for the free energy of micellization. *J. Phys. Chem.* **96**, 7830 (1992).
48. H. Ohshima, T.W. Healy, L.R. White. Accurate analytic expressions for the surface charge density/surface potential relationship and double-layer potential distribution for a spherical colloidal particle. *J. Colloid Interface Sci.* **90**, 17 (1982).
49. E. Eisenriegler, A. Hanke, S. Dietrich. Polymers interacting with spherical and rodlike particles. *Phys. Rev. E* **54**, 1134 (1996).
50. L.A. Feigin D.I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering* (Springer, 1987) [ISBN: 978-1-4757-6626-4].
51. L.A. Bulavin. *Neutron Diagnostics of Matter Liquid State* (Chornobyl, 2012) (in Ukrainian) [ISBN: 978-966-02-6196-9].
52. J.S. Pedersen. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: Modeling and least-squares fitting. *Adv. Colloid Interface Sci.* **70**, 171 (1997).
53. J.P. Hansen, J.B. Hayter. A rescaled MSA structure factor for dilute charged colloidal dispersions. *Mol. Phys.* **46**, 651 (1982).

54. M. Kotlarchyk, S. Chen. Analysis of small angle neutron scattering spectra from polydisperse interacting colloids. *J. Chem. Phys.* **79**, 2461 (1983).
55. L.A. Bulavin, V.M. Garamus, T.V. Karmazina *et al.* Measurements of structural and electrostatic parameters and surface tension of micelles of an ionic surfactant versus concentration, ionic strength of solution and temperature by small-angle neutron scattering. *Colloids Surf. A* **131**, 137 (1998).
56. M. Kakitani, T. Imae, M. Furusaka. Investigation of mixed micelles of dodecyldimethylamine oxide and sodium dodecyl sulfate by SANS: Shape, size, charge, and interaction. *J. Phys. Chem.* **99**, 16018 (1995).
57. W.R. Chen, P.D. Butler, L.J. Magid. Incorporating intermicellar interactions in the fitting of SANS data from cationic wormlike micelles. *Langmuir* **22**, 6539 (2006).
58. O.P. Artykulnyi, A.V. Shibaev, M.M. Avdeev *et al.* Structural investigations of poly(ethylene glycol)-dodecylbenzenesulfonic acid complexes in aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* **308**, 113045 (2020).
59. O.P. Artykulnyi, V.I. Petrenko, L.A. Bulavin *et al.* Impact of poly (ethylene glycol) on the structure and interaction parameters of aqueous micellar solutions of anionic surfactants. *J. Mol. Liq.* **276**, 806 (2019).
60. X.L. Zhou, S.H. Chen. Theoretical foundation of X-ray and neutron reflectometry. *Phys. Rep.* **257**, 223 (1995).
61. M.V. Avdeev, V.I. Bodnarchuk, V.I. Petrenko *et al.* Neutron time-of-flight reflectometer GRAINS with horizontal sample plane at the IBR-2 reactor: Possibilities and prospects. *Cryst. Rep.* **62**, 1002 (2017).
62. D.J.F. Taylor, R.K. Thomas, J. Penfold. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* **132**, 69 (2007).
63. M. Moglianetti, J.R.P. Webster, S. Edmondson *et al.* A neutron reflectivity study of surfactant self-assembly in weak polyelectrolyte brushes at the sapphire-water interface. *Langmuir* **27**, 4489 (2011).
64. S. Jaksch, T. Gutberlet, P. Müller-Buschbaum. Grazing-incidence scattering—status and perspectives in soft matter and biophysics. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **42**, 73 (2019).

Одержано 10.04.20

O.P. Artykulnyi, V.I. Petrenko,
M.V. Avdeev, L.A. BulavinCOMPLEXES OF SURFACTANT MICELLES
WITH POLYMERS IN AQUEOUS LIQUID SYSTEMS

S u m m a r y

Researches on the structural self-organization and aggregation in aqueous liquid systems of surfactants and polymers have been reviewed. Main attention is focused on the results obtained for the interaction of ionic surfactants with non-ionic polymers. Capabilities of the small-angle neutron scattering and neutron reflectometry methods for the study of the micellar structure, micelle-polymer aggregates, and complex multicomponent systems with nanoparticles are considered. Brief information is provided on some complementary methods used for the structural analysis of liquid systems with self-organization.