

на поверхностное натяжение их смешанных водных растворов // Коллоид. журн. - 1996. - Т. 58. - № 2. - С. 155-162.

9 Бабак В.Г., Павлова А.Н., Свитова Т.Ф., Даниленко А.Н., Егоров В.В., Варламова Е.А. Бабак В.Г., Павлова А.Н., Свитова Т.Ф., Даниленко А.Н., Егоров В.В., Варламова Е.А. Поверхностные свойства и мицеллообразование в водных растворах гомологического ряда катионных поверхностно-активных мономеров // Коллоид. журн. - 1996. - Т. 58, № 1. - С. 5-12.

10 Бабак В.Г. Коллоидная химия в технологии микрокапсулирования. - Свердловск: Изд. Уральского ун-та, 1991. - Ч. 1. - 168 с.

11 Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 2006. - С. 96-110.

Е.М. Шайхутдінов, Қ.Б. Мұсабеков, Қ.Ж. Әбдиев, А.Ж. Жеңісова  
**2-акриламид-2-метилпропансульфон қышқылы мен винилбутил  
эфірі негізіндегі сополимерлердің беттік-активтігі**

Аталмыш жұмыста 2-акриламид-2-метилпропансульфон қышқылының винилбутил эфирімен сополимерлерінің (Н-АМС-ВБЭ) су-ауа фазааралық бөлу бетінде адсорбциясын зерттеу арқылы беттік-активтік қасиетін реттеуге болатын жоғары молекулалық БАЗ-ды синтездеу мүмкіндігі қарастырылған. Зерттеу нәтижесінде Н-АМС-ВБЭ сополимерінің мольдік құрамын (гидрофильдік-липофильдік балансын) өзгерте отырып беттік-активтік қасиеті алдын-ала белгілі полимерлік БАЗ синтездеуге болатындығы дәлелденді.

**Кілттік сөздер:** беттік активтілік, жоғары молекулалық қосылыстар, беттік-активтік заттар, беттік керілу, адсорбцияның стандарттық бос энергиясы.

Е.М. Shaikhutdinov, K.B. Musabekov, K.Zh. Abdiyev, A.Zh. Zhenisova  
**Surface-activity of the copolymers on the base of 2-acrylamido-  
2-methylpropanesulfonic acid and vinyl buthyl ether**

On the example of adsorption of copolymer of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid with vinyl butyl ether (H-AMS-VBE) at the water-air it was considered the creation of high molecular surfactants with adjustable surface-active properties. It was found that the polymeric surfactants with the certain surface-active properties can be created by changing the molar composition of copolymer (by regulating of the hydrophilic-lipophylic balance of the macromolecule).

**Keywords:** surface activity, high molecular compounds, surfactants, surface tension, standard free energy of adsorption.

УДК 541.64:678.744

<sup>1</sup>С.Б. Айдарова\*, <sup>1</sup>А.А. Шарипова, <sup>2</sup>К.Б. Мусабеков, <sup>2</sup>М.О.Исахов, <sup>3</sup>Р. Миллер

<sup>1</sup>Международный институт послевузовского образования “Excellence PolyTech”, Казахстан, г. Алматы

<sup>1</sup>Казахский национальный технический университет имени К.И.Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

<sup>3</sup>Институт им. Макса Планк, Германия, Потсдам/Гольм

\*E-mail: zvezda.s.a@gmail.com

**Эллипсометрическое исследование смешанных адсорбционных слоев  
полиаллиламиногидрохлорида с додецилсульфатом натрия на границе раздела  
фаз вода/воздух**

В данной работе исследовано методом тензиометрии поверхностное натяжение смеси ПААХ-ДДСNa, методом эллипсометрии определены адсорбция и толщина смешанного адсорбционного слоя ПААХ-ДДСNa на границе раздела фаз вода/воздух. Изотерма поверхностного натяжения коррелирует с кривой эллипсометрического параметра смешанных адсорбционных слоев ПААХ-ДДСNa. Показано, что с увеличением концентрации ПАВ адсорбция и толщина смешанного адсорбционного слоя ПААХ-ДДСNa увеличивается до 3 нм.

**Ключевые слова:** полиэлектролит, ПАВ, эллипсометрия, поверхностное натяжение, изотерма адсорбции.

## Введение

Бинарные растворы полимеров и поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко используются в различных отраслях промышленности вследствие способности регулировать свойства дисперсных систем за счет их особого поведения на различных границах раздела фаз. Для объяснения поведения смесей полимеров и ПАВ на границе вода/воздух широко используется классический метод поверхностного натяжения. Однако данные, полученные методом поверхностного натяжения трудно интерпретировать, поэтому для понимания поверхностных свойств смеси дополнительно используются другие методы, такие как эллипсометрия, измерение электрокинетического потенциала (дзета-потенциал), динамическое светорассеяние и другие [1-6].

Эллипсометрия позволяет исследовать процессы формирования адсорбционного слоя без прямого контакта с образцом, анализируя только поляризационное состояние света (луча), отраженного от поверхности образца. Изменение поляризационного состояния описывается двумя углами  $\Delta$  и  $\Psi$ , которые характеризуют способность поверхности отражать свет по-разному, поляризуя перпендикулярно и параллельно плоскости.

В свете вышеизложенного, представлял интерес исследование смешанных межфазных слоев катионного полиэлектролита полиаллиламиногидрохлорида с анионным ПАВ додецилсульфатом натрия на границе с воздухом методами поверхностного натяжения и эллипсометрии.

## Экспериментальная часть

### Объекты и методы исследования

В качестве катионного полиэлектролита использован полиаллиламиногидрохлорид (ПААХ) с молекулярной массой  $M_n = 5,6 \cdot 10^4$  производства "Aldrich" (Германия). Концентрация полиэлектролита оставалась неизменной и составляла  $10^{-2}$  осново-моль/л.

В качестве мицеллообразующего ПАВ использован анионоактивный ПАВ додецилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}SO_4Na$  (ДДСNa, фирмы "Aldrich" (Германия) марки «х.ч»). На экспериментальных изотермах поверхностного натяжения не обнаружен минимум, свидетельствующий об отсутствии поверхностно-активных примесей.

Поверхностное натяжение смеси ПААХ-ДДСNa измеряли методом анализа формы капли и пузырька на приборе PAT-1 (фирма «SINTERFACE», Берлин, Германия) принцип которого был подробно описан в [7,8]. Поверхностное натяжение сверхчистой MilliQ воды на границе с воздухом составляло 72,5 мН/м при комнатной температуре (22 °C).

Эллипсометрические измерения производились на эллипсометре Multiskop «Optrel» (Germany) ( $\lambda = 532$  нм,  $\varphi = 54.1^\circ$ ). Схема прибора и процедура расчета толщины адсорбционного слоя описаны в работах [9-11].

## Теоретические модели

Анализ зарубежной литературы показал, что существуют несколько теоретических моделей для интерпретации экспериментальных данных эллипсометрии, такие как однослойная, осажденная и сжатая двухслойная модели. Для обработки описания межфазных параметров используется в основном однослойная (гомогенный слой) модель [12].

Анализ экспериментальных данных эллипсометрии, основанный на теоретическом моделировании гомогенного межфазного слоя позволяет определить поверхностную концентрацию по уравнению

$$\Gamma_{\text{elli}} = d(n_1 - n_{H_2O})/(\delta n/\delta c) \quad (1)$$

где  $n_1$  и  $n_{H_2O}$  –показатель преломления исследуемого вещества и воды, соответственно,  $(\delta n/\delta c)$  – инкремент показателя преломления, который можно измерить экспериментально либо рассчитать.

Согласно двухслойной модели для определения диэлектрической постоянной двух слоев используются две эффективные средние приближения Винера и Максвелла-Гарнетта.

Согласно уравнению Винера, если изменения диэлектрической постоянной с увеличением концентрации постоянной, то первый слой характеризуется толщиной  $R-h$  и диэлектрическая постоянная равна:

$$\varepsilon_{1,1} = \phi \frac{V_{sa}}{V_{ca}} \varepsilon_{SiO_2} + \left(1 - \phi \frac{V_{sa}}{V_{ca}}\right) \varepsilon_{air}; \quad (2)$$

Тогда как второй слой характеризуется толщиной  $R+h$  и диэлектрическая постоянная равна:

$$\varepsilon_{1,2} = \phi \frac{V_{sw}}{V_{cw}} \varepsilon_{SiO_2} + \left(1 - \phi \frac{V_{sw}}{V_{cw}}\right) \varepsilon_{H_2O}; \quad (3)$$

где  $V_{sa} = p[2/3R^3 - (R^2h - h^3/3)]$  и  $V_{sw} = p[2/3R^3 + (R^2h - h^3/3)]$  –объемные доли на границе раздела фаз воздух и вода, соответственно.

Согласно уравнению Максвелла-Гарнетта:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_A \frac{\varepsilon_B(1 + 2f_B) - \varepsilon_A(2f_B - 2)}{\varepsilon_A(2 + f_B) - \varepsilon_B(1 - f_B)}. \quad (4)$$

где  $f_A$  и  $f_B$  –объемные доли, т.е.  $f_A + f_B = 1$ .

### Результаты и их обсуждение

Метод эллипсометрии позволяет фиксировать изменение поляризационного состояния света (фазы и амплитуды), отраженного от поверхности. На рисунке 1 представлена зависимость эллипсометрического параметра  $\Delta$  (изменение состояния фазы в поверхностном слое) (кривая 1) и поверхностного натяжения водных растворов смеси ПАВ с полиэлектролитом от концентрации ДДСNa (кривая 2). Как и предполагалось, с увеличением концентрации ПАВ поверхностное натяжение смеси уменьшается (кривая 2), что согласуется с результатами в представленных в [13-14].

Эллипсометрический параметр поверхностного слоя  $\Delta$  существенно отличается от значения  $360^\circ$  (который соответствует границе раздела фаз вода/воздух). При этом тенденция изменения значений эллипсометрического параметра (рисунок1 кривая 1) аналогична изменению поверхностного натяжения (рисунок 1 кривая 2). Другой эллипсометрический параметр  $\Psi$ , описывающий изменение амплитуды остается неизменной  $\Psi=1.69^\circ$ . Измерение проводили в интервале концентрации ДДСNa  $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$  осново-моль/л, после которой в связи с увеличением мутности раствора применимость метода ограничивается.

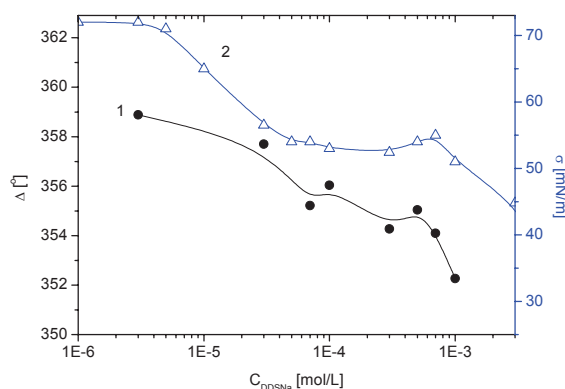


Рисунок 1 - Зависимость эллипсометрического параметра  $\Delta$  (кривая 1) и поверхностного натяжения (кривая 2) от концентрации смеси ПААХ-ДДСNa при постоянной концентрации ПААХ  $C_{ПААХ}=0.01$  осново-моль /л

Для интерпретации экспериментальных значений  $\Delta$  использована гомогенная модель однородного поверхностного слоя, которая характеризуется двумя параметрами: показателем преломления  $n_1$  и толщиной слоя  $\delta$ . С помощью гомогенной модели и принимая некоторые приближения методом эллипсометрии также можно получить значение поверхностной концентрации компонентов:

$$\Gamma = \phi \rho \delta, \quad (5)$$

где  $\phi$  и  $\rho$  являются объемной долей смеси в поверхностном слое и плотностью, соответственно. При хорошем приближении поверхностный слой, состоящий из системы полимер-ПАВ, образованной на границе раздела фаз вода/воздух описывается толщиной гомогенного поверхностного слоя  $\delta$ . Таким образом, показатель преломления  $n_l$  должен быть описан эффективным средним приближением Винера [15]:

$$n_l^2 = \phi_A n_A^2 + \phi_{SDS} n_{SDS}^2 + \phi_{PAH} n_{PAH}^2 + \phi_W n_W^2 \quad (6)$$

где  $\phi_i$  является объемной долей различных компонентов в поверхностном слое,  $n_A$  - показатель преломления воздуха и  $n_W = 1.33$  - показатель преломления воды.

Показатель преломления соприкасающихся фаз известны, тогда как объемные доли различных компонентов в поверхностном слое подлежат определению.

Для интерпретации данных мы рассматриваем две границы показателя преломления, соответствующие отдельным компонентам ДДСNa и ПААХ. Таким образом, показатель преломления поверхностного слоя смеси полиэлектролита с ПАВ возможно рассчитать следующим образом

$$n_l^2 = \phi_{\text{ДДСNa}} n_{\text{ДДСNa}}^2 + \phi_{\text{ПААХ}} n_{\text{ПААХ}}^2, \quad (7)$$

где  $\phi_{\text{ДДСNa}} = 1$  ( $n_l = n_{\text{ДДСNa}} = 1.43$ ) и  $\phi_{\text{ПААХ}} = 1$  ( $n_l = n_{\text{ПААХ}} = 1.38$ ) [16,17]

На рисунке 2 и 3 представлена зависимость поверхностной концентрации  $\Gamma$  (адсорбция) и толщины адсорбционного слоя смеси ПААХ-ДДСNa от концентрации ДДСNa.

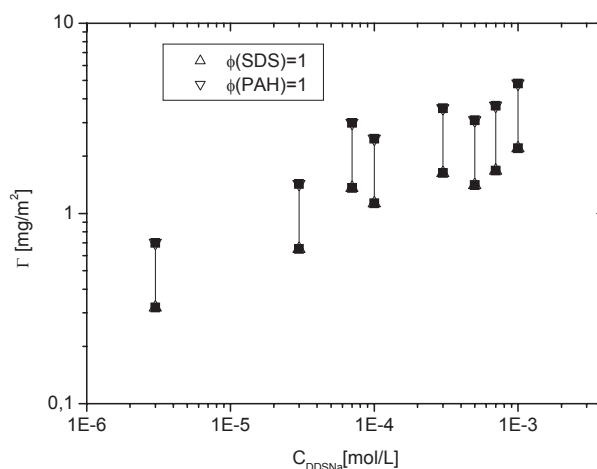


Рисунок 2 - Изотерма адсорбции смеси ПААХ-ДДСNa ПАВ при  $C_{\text{ПААХ}} = 10^{-2}$  осново-моль/л

Из рисунка видно, что увеличение концентрации ПАВ приводит к росту адсорбции и толщины смешанного адсорбционного слоя ПААХ-ДДСNa на границе раздела вода/воздух. Это можно объяснить образованием комплекса за счет электростатического взаимодействия катионного полиэлектролита и анионного ПАВ, что хорошо согласуется с ранее проведенными исследованиями проф. Мусабекова и сотр. [18]. Действительно с увеличением концентрации ДДСNa происходит насыщение комплекса молекулами ПАВ и это отражается на росте толщины смешанного адсорбционного слоя ПААХ-ДДСNa до 30А.

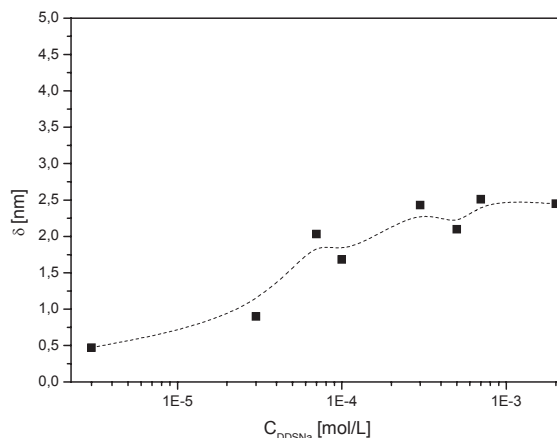


Рисунок 3 - Зависимость толщины адсорбционного слоя смеси ПААХ-ДДСNa от концентрации ДДСNa при  $C_{\text{ПААХ}} = 10^{-2}$  осново-моль/л

### Заклучение

Методом тензиометрии исследовано поверхностное натяжение смеси ПААХ-ДДСNa на границе раздела вода/воздух. Методом эллипсометрии определены адсорбция и толщина смешанного адсорбционного слоя ПААХ-ДДСNa на границе раздела фаз вода/воздух. Изотерма поверхностного натяжения коррелирует с кривой эллипсометрического параметра смешанных адсорбционных слоев ПААХ-ДДСNa. Показано, что с увеличением концентрации ПАВ адсорбция и толщина смешанного адсорбционного слоя ПААХ-ДДСNa увеличивается до 3 нм.

### Литература

- 1 Dubin P.L., Rigsbee D.R., Gan L.M., Fallon M.A. Equilibrium binding of mixed micelles to oppositely charged polyelectrolytes // *Macromolecules*. – 1988. – Vol.21. – P.2555–2559.
- 2 Almgren M., Hansson P., Mukhtar E., van Stam J. Aggregation of alkyltrimethylammonium surfactants in aqueous poly(styrenesulfonate) solutions // *Langmuir* – 1992. – Vol.8. – P.2405–2412.
- 3 Thalberg K., van Stam J., Lindbald C., Almgren M., Lindman B. Time-resolved fluorescence and self-diffusion studies in systems of a cationic surfactant and an anionic polyelectrolyte // *J. Phys. Chem.* – 1991. – Vol. 95. – P.8975–8982.
- 4 Abuin E.B., Scaiano J.C. Exploratory study of the effect of polyelectrolyte surfactant aggregates on photochemical behavior // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – Vol.106. – P. 6274–6283.
- 5 Asnacios A., Langevin D., Argillier J. Complexation of Cationic Surfactant and Anionic Polymer at the Air-Water Interface // *Macromolecules*. – 1996. – Vol. 29. P.7412–7417.
- 6 Gorelov A.V., Kudryashov E.D., Jacquier J.C., McLoughlin D.M., Dawson K.A. Complex formation between DNA and cationic surfactant // *Physica A*. – 1998. – Vol.249. P.216–225.
- 7 Loglio G., Pandolfini P., Miller R., Makievski A.V., Ravera F., Ferrari M., Liggieri L. Drop and Bubble Shape Analysis as Tool for Dilational Rheology Studies of Interfacial Layers, in “Novel Methods to Study Interfacial Layers”, *Studies in Interface Science*. - D. Möbius and R. Miller (Eds.). - Vol. 11. - Amsterdam: Elsevier, 2001. - P.439-484.
- 8 Zholob S.A., Makievski A.V., Miller R., Fainerman V.B.. Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2007. - Vol.134–135. P.322.
- 9 Ducharme D., Tessier A., Leblanc R.M. Null ellipsometer for the studies of thin films at gas–water interface // *Rev. Sci. Instrum.* – 1987 – Vol.58. – P.571.
- 10 Harke M., Teppner R., Schulz O., Motschmann H., Orendi H. Description of a single modular optical setup for ellipsometry, surface plasmons, waveguide modes, and their corresponding imaging techniques including Brewster angle microscopy // *Rev. Sci. Instrum.* – 1997. – Vol.68. –P.3130.
- 11 Miller R., Fainerman V.B., Makievski A.V., Kragel J., Grigoriev D.O., Ravera F., Liggieri L., Kwok D.Y., Neumann A.W. Characterisation of water/oil interfaces. *Encyclopaedic Handbook of Emulsion Technology*. - New York, 2001.- Marcel Dekker,.
- 12 Zang D., Stocco A., Langevin D., Wie B., Binks B. P. An ellipsometry study of silica nanoparticle layers at the water surface// *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol.11. – P.9522–9529.

- 13 Sharipova A., Aidarova S., Fainerman V.B., Stocco A., Cernoch P., Miller R. Dynamics of adsorption of polyallylamine hydrochloride/sodium dodecyl sulphate at water/air and water/hexane interfaces//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. – Vol.391. – P.112-118
- 14 Sharipova A., Aidarova S., Mucic N., Miller R. Dilational rheology of polymer/surfactant mixtures at water/hexane interface // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2011. – Vol.391. – P. 130-134
- 15 Aspnes D.E. Optical Properties of Thin Films // Thin Solid Films. – 1982. – Vol.89. –P. 249.
- 16 <http://www.molecularstation.com/wiki/SDS>.
- 17 Schauer C.L., Chen M., Chatterley M., Eisemann K., Welsh E.R., Price R.R., Schoen P.E., Ligler F.S. Color changes in chitosan and poly(allyl amine) films upon metal Binding // Thin Solid Films. – 2003. – Vol.434. –P.250–257.
- 18 Айдарова С.Б., Мусабеков К.Б., Абдиев К.Ж. Адсорбция полиэлектролитных ассоциатов на подвижных границах раздела фаз. Успехи коллоидной химии. – Л: Химия, 1991. – С. 209-223

С.Б. Айдарова, А.А. Шарипова, Қ.Б. Мұсабеков, М.О. Исахов, R.Miller  
**Су/ауа фаза шекарасында полиаллиламиногидрохлоридінің натрий додецилсульфатымен  
 адсорбциялық қабатының эллипсометриялық зерттеуі**

Бұл жұмыста су/ауа фаза шекарасында ПААХ- ДДСNa адсорбциялық қабатының тензиометрия әдісімен беттік керілуі, эллипсометрия әдісімен адсорбция мен адсорбциялық қабатының қалыңдығы зерттелді. ПААХ-ДДСNa адсорбциялық қабатының беттік керілуінің изотермасы эллипсометриялық параметрдің қисығымен корреляцияға түседі. БАЗдың концентрациясы өскен сайын адсорбция мен адсорбциялық қабатының қалыңдығы 3 нм-ге дейін артатындығы көрсетілген.

**Кілттік сөздер:** *полиэлектролиттер, БАЗ, эллипсометрия, беттік керілу, адсорбция изотермасы*

S. B. Aidarova, A.A. Sharipova, K.B. Musabekov, M.O. Issakhov and Reinhard Miller  
**Ellipsometric investigations of mixed adsorption layers of polyallylamine hydrochloride with sodium  
 dodecyl sulphate at the water/air interface**

The present work is devoted to the study of surface tension by tensiometry, adsorption and thickness of mixed adsorption layers of PAAH-SDS by ellipsometry at the water/air interface. Surface tension isotherm correlates with ellipsometry parameter curve of PAAH-SDS mixed adsorption layers. It is shown that the adsorption and the thickness of mixed adsorption layers increase with SDS concentration till 3 nm.

**Keywords:** *olyelectrolyte, surfactants, ellypsometry, surface tension, adsorption isotherm*

УДК 544.72

<sup>1</sup>Е.В. Селиверстова, <sup>1</sup>Н.Х. Ибраев, <sup>2,3</sup>С.Е. Кудайбергенов

<sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, г. Караганда,

<sup>2</sup>Лаборатория инженерного профиля, Казахский национальный технический университет  
им. К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

<sup>3</sup>Институт полимерных материалов и технологий, Казахстан, г. Алматы

**Свойства ленгмюровских монослоев на основе органорастворимого комплекса  
 катионный полиэлектролит-анионный пав и органических красителей**

*Исследованы фазовые состояния монослоев органорастворимого стехиометрического комплекса на основе катионного полиэлектролита и анионного ПАВ. Предложена методика формирования монослоев на поверхности раздела фаз вода-воздух, а также условия получения флуоресцирующих наноразмерных твердых пленок методом Ленгмюра-Блоджетт на основе поликомплекса и органических красителей. Выяснено, что для получения люминесцирующих пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе неамфифильных молекул органических красителей можно использовать их межмолекулярное взаимодействие с системой полиэлектролит–ПАВ*

**Ключевые слова:** *ленгмюровские монослои, органорастворимый комплекс, наноразмерные твердые пленки, метод Ленгмюра-Блоджетт, поликомплекс.*

**Введение**

Комплексы полиэлектролит–поверхностно-активное вещество (ПЭ–ПАВ) являются новым типом материалов, обеспечивающих целенаправленное воздействие на процессы формирования