

- 11 Taylor D. J., Thomas F., Penfold R. K. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface // Journal of Advances in Colloid & Interface Science.-2007.-Vol. 132, № 2.-P. 69-110.
- 12 Zhang X. L., Taylor D. J. F., Thomas R. K., Penfold J. Adsorption of polyelectrolyte/surfactant mixtures at the air–water interface: modified poly(ethyleneimine) and sodium dodecyl sulfate // Langmuir.-2011.-Vol. 27, № 6. P. 2601-2612.
- 13 Lippitch M. E., Draxker S., Kohker E. Organic materials for non-linear optics, vol.2: UK Society of Chemistry, London, 1991. 89 p.
- 14 El-Nadi L., Al-Houty L., Omar M. M., Ragab M. Organic thin film material producing novel blue laser // Chemical Physics Letters.- 1998.-Vol. 286.-P. 9-14.
- 15 Mansour A. F., Salem A. L., El-Sayed N. M.: Spectroscopy, photostability and optical efficiency of luminescent solar concentrator // Proceedings Indian Academy of Science. Chemistry.-1998.- Vol. 110.- P. 351-360.
- 16 Krishna M. M. G. Excited-state kinetics of the hydrophobic probe Nile Red in membranes and micelles // Journal of Physical Chemistry A.-Vol. 19.-P. 3589-3595.
- 17 Adamson A. Physical Chemistry of Surfaces: A Wiley-Interscience Publication, New York, 1997; 785 p.
- 18 Арсланов В.В. Полимерные монослои пленки Ленгмюра-Блоджетт. Полиреакции в организованных молекулярных ансамблях: структурные превращения и свойства // Успехи химии.- 1991.-Т. 60, № 6.- С.1155-1189.
- 19 Ibrayev. N.Kh., Alekseeva V. I., Marinina L. E., Savvina L. P. The effect of chromophore–chromophore interaction on the spectral luminescent properties of oxazine dye dimmers // Russian Journal of Physical Chemistry A.- Vol. 82, № 5.-P. 860–863.

Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев, С.Е. Құдайбергенов

**Органикалық бояғыш және анионды – БАЗ катионды полиэлектролит органикалық ерігіш кешені негізінде Ленгмюрлік монокабыршақтың қасиеті**

Катионды полиэлектролит және анионды БАЗ негізінде стехиометриялық комплексті органикалық ерігіш монокабыршақтың фазалық күйі зерттелді. Монокабыршақтың беттік бөлігін су-ауа фазасында алу әдісі, сонымен қатар поликомплекс және органикалық бояғыш негізінде флуоресцентті наноөлшемді қатты кабыршақты Ленгмюр-Блоджетт әдісімен алу ұсынылды. Амфифильді емес молекула негізінде люминесценциялаушы Ленгмюр-Блоджетт кабыршағын алу үшін олардың БАЗ-полиэлектролит жүйесімен органикалық бояғыштағы молекулааралық әсерлесулерін қолдануға болатындығы анықталды.

**Кілттік сөздер:** Ленгмюр монокабаттары, органикалық ерігіш комплекс, наноөлшемді қатты кабыршақты, Ленгмюр-Блоджетт әдісі, поликомплекс.

E.V. Seliverstova, N.Kh. Ibrayev, S.E. Kudaibergenov

**Properties of langmuir monolayers based on organosoluble cationic polyelectrolyte-anionic surfactant complex and organic dyes**

Phase states of monolayers of organosoluble stoichiometric polycomplex based on cationic polyelectrolyte and anionic surfactant has been studied. Formation of mixed monolayers consisting of polyelectrolyte-surfactant complex (PSC) and dye molecules at water-air interface was shown. Assembling conditions of fluorescent nanosized solid Langmuir-Blodgett (LB) films based on PSC and dyes were defined. It is ascertained that electrostatic interaction between polycomplex and dye molecules is responsible for formation of fluorescing LB films based on molecules of nonamphiphilic organic dyes.

**Keywords:** Langmuir monolayers, organosoluble complex, nanosized solid films, Langmuir-Blodgett method, polycomplex.

УДК 541.64:38

<sup>1</sup> Г.А. Мун, <sup>1</sup> П.И. Уркимбаева, <sup>2</sup> Д. Калдыбеков, <sup>1</sup> Р. Бакытбеков, <sup>1,2</sup> Е.М. Шайхутдинов

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

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

**Особенности взаимодействия ионных поверхностно-активных веществ с термочувствительными гидрогелями**

Показано, что взаимодействие поверхностно-активных веществ (ПАВ) катионного и анионного типов с неионными термочувствительными полимерными гидрогелями сопровождается существенным изменением

параметров их набухания. При сравнительно низких концентрациях ПАВ в окружающем растворе степень набухания продукта взаимодействия уменьшается, при высоких, напротив, увеличивается. Данное различие обусловлено тем, что при сравнительно низких концентрациях ПАВ гидрофобные взаимодействия приводят к образованию дополнительных физических узлов сшивки, а при высоких имеет места конвертация неионной сетки в полиэлектролитный гидрогель. Указанные факторы позволяют также осуществлять регулирование температуры фазового перехода гидрогеля рассматриваемого типа при помощи поверхностно-активных веществ.

**Ключевые слова:** поверхностно-активные вещества, термочувствительные полимерные гидрогели, гидрофобные взаимодействия, степень набухания.

## Введение

Термочувствительные полимерные гидрогели изучались во многих работах [1-4]. В настоящее время получены многочисленные образцы таких сеток, изучены их основные характеристики. Известно также последовательное термодинамическое описание явления термоиндуцированного коллапса сеток, одновременно содержащих как гидрофильные, так и гидрофобные мономерные звенья (данное описание основывается на учете усиления гидрофобных взаимодействий с ростом температуры). Для практических приложений актуальным является вопрос о возможности направленного регулирования поведением набухания термочувствительных гидрогелей. Этот показатель зависит от целого ряда факторов, в частности, известно, что на температуру фазового перехода как сшитого термочувствительного геля, так и его линейных аналогов существенное влияние оказывает присутствие низкомолекулярной соли. Однако соответствующий метод управления температурой фазового перехода не всегда является приемлемым. Этот вопрос, а также ряд других (в частности, образование микрогетерогенностей в полимерных гидрогелях, часто сопровождаемые процессами самоорганизации) делает актуальным изучение взаимодействия термочувствительных неионных сеток с поверхностно-активными веществами анионного и катионного типов широким диапазоне условий.

В данной работе изучается возможность модификации термочувствительных гидрогелей, полученных трехмерной радикальной сополимеризацией 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) с 2-гидроксиэтилакрилатом (ГЭА) при их взаимодействии с помощью цетилпиридиний бромидом (ЦПБ) и додецилсульфатом натрия (ДДСNa).

## Экспериментальная часть

Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК, Aldrich, США) очищали перекристаллизацией в этаноле, 2-гидроксиэтилметакрилат, 2-гидроксиэтилакрилат (Aldrich, США) очищали перегонкой под вакуумом. Цетилпиридиний бромид и додецилсульфат натрия марки «х.ч.» использовали без дополнительной очистки. Методика синтеза водорастворимых и сшитых сополимеров (СПЛ) ГЭМА-ГЭА описаны в работе [5].

Вискозиметрическое титрование проводили с помощью вискозиметра Уббелоде в термостатируемых условиях при  $25 \pm 0.1$  °C. Содержание ПАВ в водных растворах определяли по поглощению в ультрафиолетовой области на спектрофотометре UV-241-PC (Shimadzu). Максимум поглощения водных растворов цетилпиридиний бромида наблюдался при 260 нм. Калибровочную кривую строили в интервале концентраций от 0 до  $1(10^{-3})$  моль/л, в котором сохранялся основной закон светопропускания). Высвобождение поверхностно-активного вещества из гидрогелевых матриц осуществляли в воду объемом 20 мл в термостатируемой ячейке при постоянной температуре 293 К. При изучении термоиндуцированного коллапса равновесно набухшие полимеры в форме цилиндров диаметром 3-5 мм и высотой 1-3 мм помещали в термостатируемую ячейку с водой, выдерживали 30 мин до установления равновесной степени набухания при заданной температуре (293 - 358 К). Изменение объема геля фиксировали катетометром В-630 и оценивали величину относительного объема геля  $V/V_0$ , где  $V_0$  и  $V$  - объемы исходного образца при данных условиях набухания.

## Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены данные по кинетике набухания гидрогеля СПЛ ГЭМА-ГЭА в

присутствии ЦПБ и ДДСNa. Рисунок, в частности, показывает, что в относительно концентрированных растворах ПАВ гидрогель СПЛ ГЭМА-ГЭА дополнительно набухает, а более разбавленных растворах ПАВ имеет место сжатие полимерной сетки. Равновесная степень набухания геля, при этом оказывается выше для более гидрофобного ЦПБ.

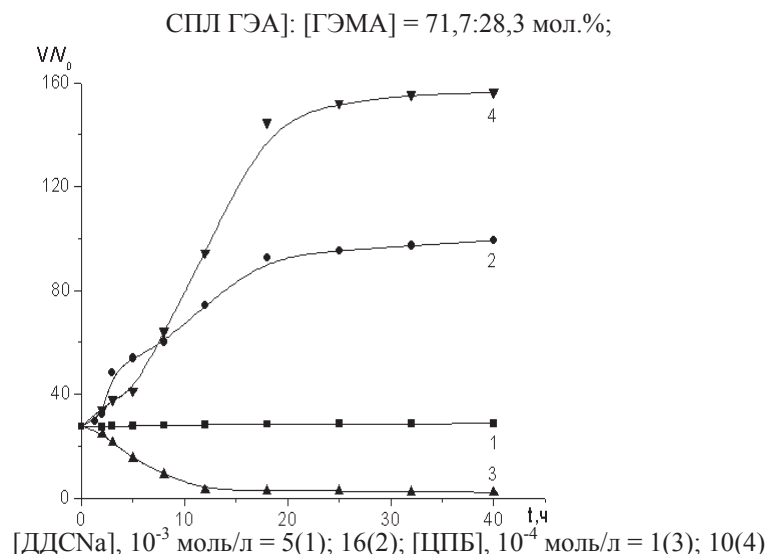


Рисунок 1 – Кинетика изменения относительного объема гидрогеля СПЛ ГЭМА-ГЭА в водных растворах ЦПБ и ДДСNa

Дополнительные сведения о влиянии гидрофобно-гидрофильного баланса на поведение продукта взаимодействия между гелем рассматриваемого типа и ПАВ были получены при исследовании по кинетике набухания геля различного состава в растворе ЦПБ. Установлено, что с увеличением содержания гидрофобных звеньев ГЭМА в составе сополимера полимерная сетка набухает сильнее. Это указывает на усиление взаимодействия геля с ПАВ по мере увеличения гидрофобности полимерной сетки.

Количественная оценка сорбции молекул ЦПБ гидрогелями СПЛ ГЭМА-ГЭА была проведена методом УФ-спектроскопии, позволяющим оценить количество ПАВ, сорбированного гидрогелем. Показано, что с увеличением содержания гидрофобной компоненты ГЭМА в составе сополимера ГЭМА-ГЭА увеличивается как амплитуда, так и скорость сорбции ЦПБ.

Устойчивость комплексов, образованных при взаимодействии гидрогеля рассматриваемого типа с ПАВ определяли, перенося продукт взаимодействия в дистиллированную воду и отслеживая изменения степени набухания. Установлено, что продукт взаимодействия только незначительно изменяет объем, что свидетельствует о низкой эффективности десорбции, т.е. о достаточно высокой стабильности комплекса.

Исследовалось влияние температуры на степень набухания поликомплексов ГЭМА-ГЭА-ПАВ (рисунок 2). Видно, что в результате взаимодействия с ионными ПАВ реакция геля на вариации температуры существенно изменяется. В частности, с ростом концентрации ПАВ имеет место увеличение амплитуды коллапса геля при термоиндуцированном фазовом переходе. Этот эффект является выраженными для более гидрофобного ПАВ (ЦПБ). Соответственно, можно говорить о существенном увеличении степени термочувствительности сетки за счет ее взаимодействия с ПАВ, причем это увеличение является тем более выраженным, чем выше степень гидрофобности самого ПАВ. Этот вывод подтверждают также данными показывающими, что увеличение степени термочувствительности тем выше, чем больше содержание гидрофобной компоненты в сетке. При этом, установлено, что при обработке растворами ПАВ гидрогелей исследуемого типа растворами ПАВ амплитуда коллапса увеличивается более чем в 70 раз.

Следует отметить, что данные визкозиметрического титрования, полученные в работе, однозначно показывают, что при взаимодействии линейного СПЛ ГЭМА-ГЭА с ПАВ имеет место конвертация неионного полимера в полиэлектролит, т.е. гидрофобные взаимодействия в рассматриваемой системе приводят к появлению достаточно устойчивого продукта, обладающего признаками электростатически заряженной системы. (Это подтверждается наличием

полиэлектrolитного эффекта в водных растворах СПЛ ГЭМА-ГЭА, комплексно-связанных с молекулами ионного ПАВ.)

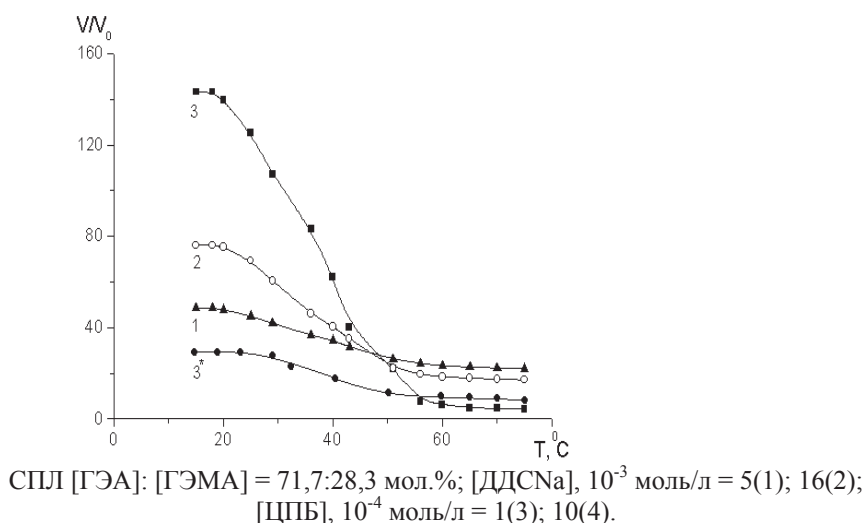


Рисунок 2 – Температурная зависимость относительного объема комплексов гидрогелей СПЛ ГЭМА-ГЭА с ЦПБ и ДДС в водных растворах соответствующих ПАВ

Однако влияние электростатического заряда, приобретенного сеткой, на ее поведение, не является однозначным и определяется двумя конкурирующими факторами. С одной стороны, взаимодействие вещества сетки с ПАВ может приводить к образованию дополнительных физических узлов сшивки. С другой стороны, полиэлектролитные гели обладают намного большими степенями набухания, нежели неионные, поэтому приобретение сеткой заряда может сопровождаться существенным повышением степени набухания. Обе эти ситуации реализуются в эксперименте, в зависимости от конкретных значений концентрации ПАВ.

Таким образом, комплекс «неионная сетка – ПАВ» может существовать в двух режимах. В одном мицеллоподобные структуры формируют микроструктуру сетки, за счет чего в ней появляются дополнительные узлы сшивки, в другом – равномерное распределение молекул ПАВ по объему обеспечивает конвертацию сетки в полиэлектролитную, а формирование дополнительных узлов сшивки в этих условиях становится затруднительным.

Переход от одного режима к другому, очевидно, зависит от эффективности гидрофобных взаимодействий. Следовательно, концентрация ПАВ, отвечающая условиям перехода, будет зависеть от температуры, соответственно, существуют условия, при которых данный переход может быть вызван за счет повышения или понижения температуры. Более того, один из рассматриваемых выше режимов отвечает более высоким (по сравнению с исходным состоянием) степеням набухания, а другой – более низким. Соответственно, переход от одного режима к другому, индуцируемый вариациями температуры, будут сопровождаться существенно большими изменениями степени набухания, нежели для случая исходной сетки.

## Заключение

Таким образом, результат взаимодействия неионной сетки, содержащей гидрофобную компоненту, в ПАВ зависит от характера распределения молекул ПАВ по объему. При низких концентрациях формируются мицеллоподобные структуры, в которые вовлекаются фрагменты сетки. Такие структуры играют роль дополнительных узлов сшивки, формирование которых приводит к уменьшению степени набухания геля. При высоких концентрациях ПАВ их молекулы распределены по объему равномерно и, напротив, имеет место увеличение степени набухания геля, который конвертируется в полиэлектролитный.

Такая неоднозначность влияния ПАВ на набухание геля дает возможность для существенного увеличения его степени термочувствительности, так как переход от одного режима взаимодействия сетки и ПАВ к другому может быть индуцирован повышением или понижением температуры. Тот же самый механизм обуславливает и возможность управления температурой фазового перехода, так как

соответствующий критический порог концентрации ПАВ зависит от эффективности гидрофобных взаимодействий, а, следовательно, от температуры.

## Литература

- 1 Okano T. Molecular design of temperature-responsive polymers as intelligent materials // Adv. Polym. Sci. – 1993. – Vol.109. – P. 179-197.
- 2 Галаев И.Ю. "Умные" полимеры в биотехнологии и медицине // Успехи химии.- 1995. –№ 64 (5) –Р. 102-107
- 3 Zhang J., Peppas N. A., Macromolecules Synthesis and Characterization of pH- and Temperature-Sensitive Poly(methacrylic acid)/Poly(N-isopropylacrylamide) Interpenetrating Polymeric Networks // Macromolecules. – 2000. – Vol.33. –P.102-107.
- 4 Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Ermukhambetova B.B., Nam I.K., Kan V.A., Kudaibergenov S.E. Thermo- and pH-sensitive amphiphilic gels of copolymers of vinyl ether of ethylene glycol // Polym. Adv. Technol. – 1999. – Vol.10. – P.151-156.
- 5 Khutoryanskaya O.V., Mayeva Z.A., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Designing Temperature-Responsive Biocompatible Copolymers and Hydrogels based on 2-Hydroxyethyl(meth)acrylates // Biomacromolecules. – 2008. – № 9 (12) – P.3353-3361.

Г.А.Мун, П.И.Уркимбаева, Д.Б.Калдыбеков, Р.Бакытбеков, Е.М.Шайхутдинов

### Ионды беттік-активті заттардың термосезімтал гидрогелдермен өзара әрекеттесу ерекшеліктері

Катиондық және аниондық типті беттік-активті заттардың (БАЗ) иондық емес полимерлі гидрогелмен өзара әрекеттесу нәтижесінде олардың ісіну параметрлерінің маңызды өзгерісі көрсетілген. Салыстырмалы түрде қоршаған ерітіндіде БАЗ-дың төменгі концентрациясында әрекеттесу өнімінің ісіну дәрежесі төмендейді, ал жоғары концентрациясында, керісінше артады. Мұндай айырмашылық БАЗ-дың төменгі салыстырмалы концентрациясында гидрофобтық әрекеттесу жағдайында қосымша физикалық тігілумен шартталған, ал жоғары концентрациясында иондық емес тордың полиэлектролиттік гидрогелге конвертациясы орын алады. Сондай-ақ, көрсетілген факторлар қарастырылып отырған типтегі гидрогелдердің фазалық ауысу температураларын реттеулерін беттік-активті заттар көмегімен жүзеге асыруына мүмкіндік береді.

**Кілттік сөздер:** беттік-активті заттар, термосезімтал полимерлі гидрогельдер, гидрофобтық әрекеттесулер, ісіну дәрежесі.

G.A.Mun, P.I.Urkimbayeva, D.B.Kaldybekov, R.Bakytbekov, E.M.Shaikhutdinov

### Peculiarities of the interaction of ionic surfactants with thermo-responsive hydrogels

The interaction of cationic and anionic type of surfactants with nonionic temperature-responsive polymer hydrogels accompanied by a significant changes in their swelling parameters were shown. Comparatively under low concentrations of surfactant in the surrounding solution the swelling degree of the product of interaction decreases and vice versa. It is due to the fact that at relatively low concentrations of surfactant the hydrophobic interactions lead to the formation of additional physical cross-linking nodes, while at high the conversion of nonionic network into polyelectrolyte hydrogel takes place. The indicated factors allow to carry out regulation the phase transition temperature of this type of hydrogel by surfactants as well.

**Keywords:** surfactants, temperature-responsive polymer hydrogels, hydrophobic interactions, swelling degree.

УДК 541. 18. 665. 61

С.С. Хамраев, А.А. Алимов, Р.Ж. Эшметов

Институт общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент

### Кинетические исследования для оптимизации условий синтеза дэмульгатора «КД»

Кинетическими исследованиями реакции конденсации глицерина, гексаметилентетрамина (ГМТА) и олеиновой кислоты установлены оптимальные условия (мольные соотношения реагирующих компонентов, температурный интервал реакции, её продолжительность) получения дэмульгатора «КД», соответствующие наилучшим его свойствам и эффективности действия на процесс разрушения водонефтяных эмульсий в тяжёлых и средних местных нефтях.