

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИКАТИОННЫХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ С ПРИРОДНЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

С.Л. Хилько, А.А. Котенко, М.И. Рогатко

*Институт физико-органической химии и углехимии  
им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк*

Методом тензиометрии исследованы закономерности формирования поверхностных слоев смесей дикатионного имидазолиевого ПАВ и природными полиэлектrolитами – солью гуминовой кислоты с  $\beta$ -лактоглобулином. Установлено, что процесс формирования межфазных слоев смесями ПАВ-полиэлектrolит с противоположно заряженными гидрофильными группами на границе жидкость-газ протекает по принципу конкурентной адсорбции при доминировании макромолекул полиэлектrolитов.

**Ключевые слова:** полиэлектrolиты; соль гуминовой кислоты;  $\beta$ -лактоглобулин; дикатионный имидазолиевый ПАВ; поверхностное натяжение; поверхностные слои; тензиометрия.

Одним из актуальных направлений химии и химической технологии является исследование адсорбционных свойств смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ). В таких смесях возможны проявления эффектов синергизма и антагонизма, что имеет как теоретическое значение, так и важные практические применения [1]. Такие системы широко используются при составлении рецептур моющих средств, пенообразователей, эмульгаторов, косметических средств, фармацевтических и других препаратов [1, 2].

Интерес к димерным ПАВ связан с необычными коллоидно-химическими свойствами, отличными от свойств их мономерных аналогов. Растворы димерных ПАВ характеризуются высокой способностью к образованию переменных агрегатных образований, т.е. к изменению физической формы мицеллярных структур. В значительной степени свойства димерных ПАВ определяются природой мостиковых фрагментов [3, 4].

Исследованиям взаимодействий в системах ПАВ-полиэлектrolит посвящено большое количество работ [5-8]. Это связано с тем, что эти системы имеют отношение к таким практически важным явлениям, как конформационное изменение биополимеров, флотация и флокуляция дисперсных систем, а также связано с созданием биочипов, систем депонирования лекарственных средств и генного материала и др. В этой

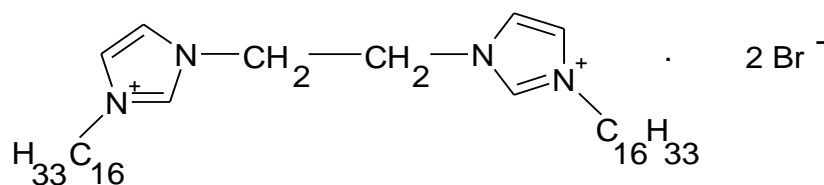
связи исследование закономерностей взаимодействий в системах ПАВ-полиэлектролит является актуальным.

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой один из наиболее обширных классов природных полиэлектролитов. Это наноразмерные ароматические полиоксиполикарбоновые кислоты, способные вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, участвовать в окислительно-восстановительных и сорбционных процессах [9, 10].

Взаимодействия в смесях димерных ПАВ с природными полиэлектролитами могут оказаться полезным, поскольку известно о биологических применениях геминальных ПАВ в качестве средств доставки лекарственных препаратов и ДНК в клетки организмов при их взаимодействии с биомолекулами [11, 12].

Целью работы было исследование взаимодействий дикатионного имидазольевого ПАВ и природными полиэлектролитами, солью гуминовой кислоты и  $\beta$ -лактоглобулином, методом тензиометрии.

В работе использовался дикатионный имидазольевый ПАВ с цетилсодержащим радикалом и мостиковым фрагментом с количеством метиленовых групп  $2 \times 1$  (рис. 1).



Р и с. 1. Общая формула дикатионного имидазольевого ПАВ (дибромид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-этан)

Гуминовые кислоты выделяли из образцов бурого угля Александрийского месторождения однократной экстракцией при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 8 при температуре 100 °С. Затем из «сырого» экстракта получали нерастворимые в воде гуминовые кислоты осаждением 5 % раствором HCl, который добавляли при постоянном перемешивании до pH 1-2. Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (pH 6-7). Промытые гуминовые кислоты сушили при  $t = 80$  °С до постоянной массы. Растворы гуматов натрия (ГН) для исследования получали

<sup>1</sup> \* Вещество синтезировано к.х.н. В.А. Михайловым (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко).

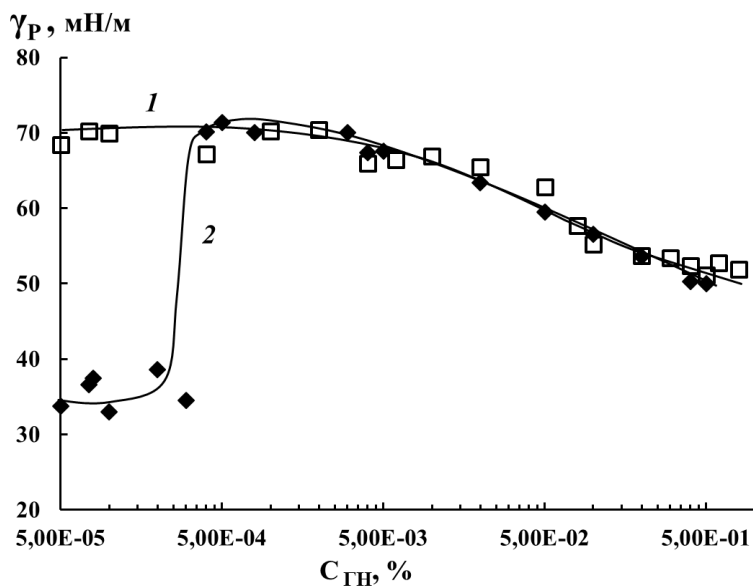
растворением промытых и сухих гуминовых кислот в 0,1 н растворе NaOH.

Равновесное поверхностное натяжение ( $\gamma_p$ , мН/м) водных растворов ПАВ при фиксированной концентрации измеряли методом формы висячей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany).

### Результаты и их обсуждение

Была выбрана концентрация дикатионного ПАВ, которая соответствует значению равновесного поверхностного натяжения, близкое к величине критической концентрации мицеллообразования (ККМ) –  $C_{ПАВ} = 10^{-5}$  моль/л. Эта концентрация была постоянной в смесях с полиэлектролитом. Концентрацию природных полиэлектролитов варьировали.

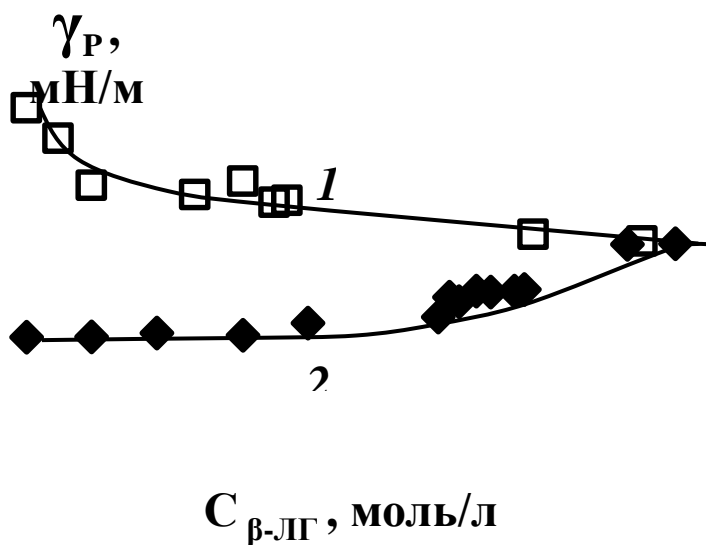
Как следует из рисунка 2, по мере увеличения концентрации гумата натрия в смеси с дикатионным ПАВ величина поверхностного натяжения растворов сначала возрастает, достигая значения  $\gamma_p$  при  $C_{ГН} = 5,8 \times 10^{-5} \%$ , характерного для раствора ГН при этой концентрации. Затем величина  $\gamma_p$  падает в соответствии с величиной равновесного значения поверхностного натяжения раствора гумата натрия.



Р и с. 2. Изменение равновесного поверхностного натяжения раствора гумата натрия (1) и смеси гумата натрия и димидазолиевого ПАВ (2) от концентрации гумата натрия (ГН) на границе раздела жидкость-газ

По мере увеличения концентрации  $\beta$ -лактоглобулина в смеси величина поверхностного натяжения растворов сначала мало изменяется,

а затем возрастает, достигая значения  $\gamma$ , характерного для раствора  $\beta$ -лактоглобулина (рис. 3).



Р и с. 3. Изменение равновесного поверхностного натяжения от концентрации растворов: 1 –  $\beta$ -лактоглобулин, 2 – смесь дикатионного ПАВ и  $\beta$ -лактоглобулина на границе раздела жидкость-газ

Можно предположить, что образование комплексов дикатионного ПАВ с гуматом натрия или с  $\beta$ -лактоглобулином связано с постепенным разрушением адсорбционного слоя димерного ПАВ по мере увеличения концентрации полиэлектролитов с образованием комплексов между ними в объеме раствора.

Такое поведение указывает на конкурентную адсорбцию димерного ПАВ и природных полиэлектролитов на поверхности раздела жидкость-газ. При этом полиэлектролиты проявляют доминирующее влияние на адсорбционные свойства по сравнению с дикатионным имидазолиевым ПАВ.

Необычность такого поведения связана с тем, что конкурируют за поверхность раздела фаз полиэлектролиты и ПАВ с противоположно заряженными гидрофильными группами. Обычно при взаимодействии анионных и катионных ПАВ на границе раздела фаз наблюдается образование электронейтральных комплексов этих ПАВ и усиление поверхностной активности, которое выражается в резком снижении поверхностного натяжения и характеризуется как проявление эффекта синергизма [1, 2, 13, 14].

При взаимодействии противоположно заряженных компонентов ПАВ-полиэлектролит также могут образовываться разнообразные

комплексы в зависимости от состава и природы компонентов на границах раздела фаз и в объеме раствора [15, 16].

### Выводы

1. Выявлено необычное поведение смесей дикатионного имидазолиевого ПАВ и природных полиэлектролитов, гумата натрия и  $\beta$ -лактоглобулина, на границе раздела жидкость-газ.

2. Образование комплексов между компонентами с противоположными зарядами приводит к отрицательному влиянию на характеристики поверхностного слоя на границе раздела фаз.

3. Образование молекулярных комплексов ПАВ-полиэлектролит в объеме раствора может оказаться полезным для практического применения.

### Список литературы

- 1 Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах [пер. с англ]. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 526 с.
- 2 Rosen M.J., Kunjappu J.T. Surfactants and interfacial phenomena. John Wiley & Sons Ltd.: New York, 2012. 616 p.
- 3 Menger, F.M., Keiper J.S., Azov V. Gemini surfactants with acetylenic spacers // *Langmuir* 2000. V. 16, No 5. P. 2062-2067.
- 4 Kamal M.S. A review of gemini surfactants: potential application in enhanced oil recovery // *Surfactants and Detergents*. 2016. V. 19, No 2. P. 223-236.
- 5 Thunemann A.F. Electroluminescent polyelectrolyte-surfactant complexes // *Langmuir*. 2001. V. 17, No 16. P. 5098-5102.
- 6 Macdonald P.M., Strashko V.A. Thermotropic phase transition in polyelectrolyte-surfactant complexes as characterized by deuterium NMR // *Langmuir*. 1998. V. 14, No 17. P. 4758-4764.
- 7 Duschner S., Grohn F., Maskos M. Cylindrical polyelectrolyte-comb-surfactant // *Polymer*. 2006. Vol. 47, No 21. P. 7391-7396.
- 8 Nylander T., Samoshina Y., Lindman B. Formation of polyelectrolyte-surfactant complexes on surfaces // *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2006. V. 16. P. 123-126.
- 9 Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / под ред. Е.И. Ермакова. // СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. 248 с.
- 10 Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances // *Soil Science*. 2001. V. 166, No 11. P. 810-832.
- 11 Mirgorodskaya A.B., Zakharova L.Ya, Khairutdinova E.I., Lukashenko S.S., Sinyashin O.G. Supramolecular systems based on gemini surfactants for enhancing solubility of spectral probes and drugs in aqueous solution // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016. V. 510, No 5. P. 33-42.
- 12 Sharma R., Kamal A., Abdinejad M., Mahajan R. K., Kraatz H. B. Advances in the synthesis, molecular architectures and potential applications of gemini

- surfactants // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. V. 248, No 10. P. 35-68.
- 13 Williams J.M. High internal phase water-in-oil emulsions: influents of surfactants and co-surfactants on emulsion stability and foam quality // *Langmuir*. 1991. V. 7, No 7. P. 1370-1377.
- 14 Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. Влияние химической природы компонентов на смачивающее действие растворов смесей поверхностно-активных веществ // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2004. Т. 45. № 3. С. 186-194.
- 15 Guillot S., McLoughlin D., Jain N. et al. Polyelectrolyte-surfactant complexes at interfaces and in bulk // *J. Physics: Condensed Matter*. 2003. V. 15, No 1. P. 219-224.
- 16 Пчелинцева М.Н., Кочурова Н.Н., Петцольд Г., Лунквиц К. Динамическое поверхностное натяжение водных растворов полиэлектролитных комплексов // *Коллоид. журн.* 2000. Т. 62, № 5. С. 672-677.

Об авторах:

ХИЛЬКО Светлана Леонидовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (83114, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70); e-mail: sv-hilko@yandex.ru

КОТЕНКО Алла Александровна – младший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (83114, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70)

РОГАТКО Марина Игоревна – младший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (83114, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70)

## INTERACTION OF DICATIONIC IMIDAZOLIUM SURFACTANTS WITH NATURAL POLYELECTROLYTES

S.L. Khil'ko, A.A. Kotenko, M.I. Rogatko

*The L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk*

The regularities of the formation of surface layers of mixtures of dicationic imidazolium surfactant with natural polyelectrolytes – humic acid salt and  $\beta$ -lactoglobulin were studied by tensiometry. It has been established that the formation of interfacial layers by surfactant-polyelectrolyte mixtures with oppositely charged hydrophilic groups at the liquid-gas interface proceeds according to the principle of competitive adsorption with the dominance of polyelectrolyte macromolecules.

**Keywords:** *polyelectrolytes; salt of humic acid;  $\beta$ -lactoglobulin; dicationic imidazolium surfactant; surface tension; surface layers; tensiometry.*