

УДК 547.458+547.99

## Межфазные свойства амфифильных систем на основе природных полимеров — производных хитина

Ж. Дебриер, В. Г. Бабак

*ЖАК ДЕБРИЕР (JACQUES DESBRIERES) — профессор, руководитель группы физики и химии полимеров Университета По. Область научных интересов: химическая модификация, физикохимические и функциональные свойства полисахаридов, капсулирование биологически-активных веществ, стабилизация двухфазных систем. E-mail: jacques.desbrieres@univ-pau.fr*

*ВАЛЕРИЙ ГЕОРГИЕВИЧ БАБАК — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). Область научных интересов: нано- и микрокапсулирование биологически активных веществ; получение нано- и микроволокон из биосовместимых полимеров для биоинженерии, дилатантная реология межфазных адсорбционных и ленгмюровских слоев ПАВ и полиэлектролитов, высококонцентрированные фторированные эмульсии, термодинамика микроскопических жидких пленок и линейного натяжения.*

119991 Москва, ул. Вавилова, 28, ИНЭОС РАН, тел. (499)135-07-32, факс (499)135-50-85,  
E-mail babak@ineois.ac.ru

### Введение

Амфифильные полимеры проявляют сильную межфазную активность. Это связано с наличием большого числа различных гидрофильных и гидрофобных групп в их структуре. Первые в основном представляют собой гидроксильные, уретановые и карбоксильные группы, в то время как вторые являются алкильными цепями и жирнокислотными остатками, если ограничиться только примерами, наиболее подробно описанными в литературе [1—9]. Амфифильные полимеры образуют моноили полимолекулярные мицеллы, а также водные дисперсии агрегатов и хорошо адсорбируются на межфазных поверхностях. Это приводит к сильному снижению поверхностного и межфазного натяжений. Кроме того, водные дисперсии проявляют тенденцию к заметному увеличению вязкости, вызванному межмолекулярными взаимодействиями гидрофобных групп, что способствует образованию полимолекулярных ассоциатов и разветвленных структур. Многочисленные примеры использования таких полимеров относятся к защите окружающей среды (очистка промышленных стоков), в том числе, рекуперации углеводородов. Особый интерес представляет их применение в сфере биомедицины [10—13]. Полисахариды, являясь природными полимерами, проявляют биосовместимость и используются при микрокапсулировании лекарственных средств для их пролонгированного действия, а также в качестве реоло-

гических модификаторов, что связано с жесткостью структуры [14—18].

В данной работе рассмотрены достижения в модификации межфазных свойств полисахаридных систем на основе хитина. Хитин представляет особый интерес, поскольку он, после целлюлозы, занимает второе место по распространенности среди природных полимеров. Хитин выделяют преимущественно из панцирей ракообразных. Структура его повторяющегося звена показана на рис. 1а.

### Межфазная активность полисахаридных систем на основе хитина

Амфифильные свойства полисахаридов можно изменять, воздействуя как на гидрофобные, так и на гидрофильные группы. Поскольку большинство полисахаридов являются полиэлектролитами, то их гидрофильность можно контролировать, изменяя плотность заряда (или число ионогенных групп на одно сахаридное звено), или, в случае, когда ионогенными группами являются слабые кислоты или основания, путем изменения рН среды, что влияет на степень ионизации этих групп. Гидрофобность полисахаридов можно контролировать путем ковалентного присоединения гидрофобных групп к гидрофильному макромолекулярному скелету, что дает алкилированные полиэлектролиты — «полимыла» (рис. 1б), или путем образования нестехиометрических

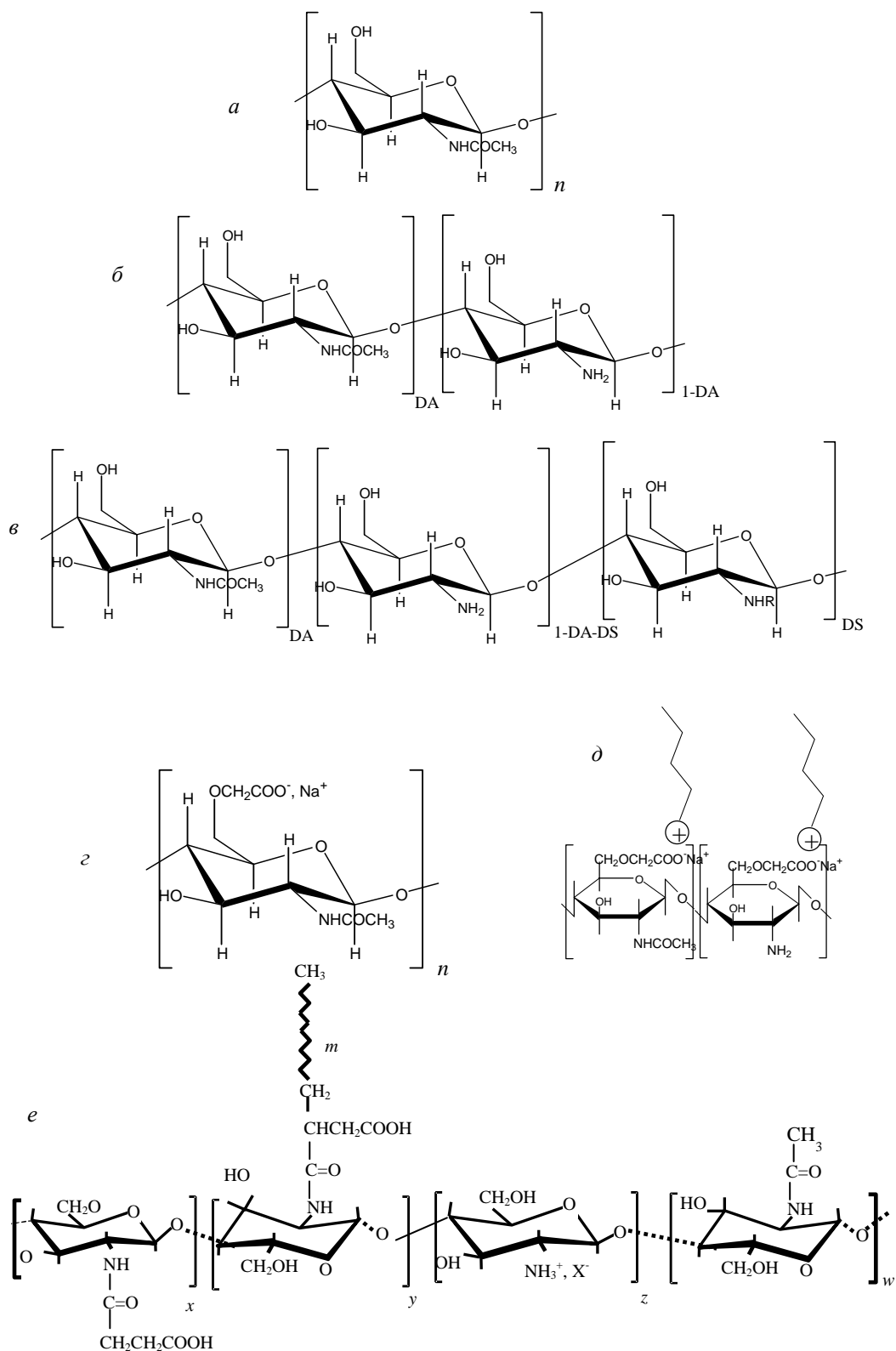


Рис. 1. Химическая структура хитина и его производных:

$a$  — хитин;  $b$  — хитозан (Ch), DA — степень ацетилирования;  $c$  — алкилхитозан (ChC<sub>x</sub>), DS — степень замещения по алкильным группам;  $d$  — О-карбоксиметилхитин (CMCh);  $e$  — ПАВ-полиэлектrolитный комплекс (ПАВ-ПЭК) между карбоксиметилхитином и катионным ПАВ;  $e$  — водорастворимый DDC-N-(2-карбоксиэтил)-хитозан (DDC — додецил);  $x = 10\%$  (мол.);  $y = 5\%$  (мол.);  $z = 69\%$  (мол.);  $w = 16\%$  (мол.); X<sup>-</sup> = CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>; R — алкильный заместитель

Таблица 1

Характеристики производных хитина

Полимер	$\overline{M}_w$ , г·моль <sup>-1</sup>	Степень ацетилирования	Степень замещения по карбоксильным группам	Степень замещения по алкильным группам, %(мол.)
Карбоксиметилхитин (CMCh)	140000	0,85	1,1	
CMChC <sub>12</sub>		0,85	1,1	1
CMChC <sub>14</sub>		0,85	1,1	3
Хитозан I	450000	0,16		
DDC-N-(2-карбоксиэтил)-хитозан		0,16	0,15	5
Хитозан II (Ch)	190000	0,12		
ChC <sub>3</sub>		0,12		82
ChC <sub>8</sub>		0,12		21
ChC <sub>12</sub>		0,12		5

динамических ассоциатов между противоположно заряженными ПАВ и полисахаридом, т.н. ПАВ-полиэлектролитных комплексов (ПАВ-ПЭК), как это происходит в случае превращения О-карбоксиметилхитина (рис. 1з) в комплекс (рис. 1д).

В случае производных хитина особенное внимание следует уделять влиянию концентрации, степени замещения, а также длины ковалентно присоединяемых гидрофобных групп. Поскольку хитин не растворим в большинстве известных растворителей, то его производные получали путем химической (энзиматической) модификации. Наиболее известным производным хитина является хитозан, представленный на рис. 1б, в котором скелет хитина частично или полностью дезацетилирован. Это производное растворимо в кислых водных растворах (рН < 6) благодаря протонированию аминогрупп [19]. Хитин со степенью ацетилирования (DA) большей, чем 0,5, и хитозан (DA < 0,5) представляют собой сополимеры с группами 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкопираноза и 2-ацетиамидо-2-дезоксид-β-D-глюкопираноза, связанные в (1 → 4).

С целью увеличения растворимости хитина и хитозана в водных растворах в более широком диапазоне рН, они могут быть О,N-карбоксиметилированы или N-карбоксиметилированы, как показано на рис. 1з [19, 20]. Такие модификации позволяют использовать производные хитина в качестве загустителей и хелатирующих агентов. В частности, натриевая соль карбоксиметилхитина была синтезирована с помощью метода [21], заключающегося в обработке хитина, полученного из краба с помощью NaOH, монохлоруксусной кислотой в смеси воды и изопропанола. Степени замещения по ацетильным и карбоксильным группам на одно повторяющееся звено были равны 1,1 и 0,85, соответственно [22].

Карбоксилированный полимер может быть затем N-алкилирован с помощью додеканала (C<sub>12</sub>) или тетра-

деканала (C<sub>14</sub>) по реакции восстановительного аминирования [23]. Степень алкилирования определяется с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H [24]. Характеристики синтезированных полимеров приведены в табл. 1. Алкильный радикал C<sub>14</sub> в катионном полиимале был выбран с целью сравнения свойств ковалентно гидрофобизированного карбоксиметилхитином со свойствами ПАВ-ПЭК, который образует этот анионный полисахарид в смешанном водном растворе с тетрадецилтриметиламмоний бромидом (ТДАБ).

Карбоксиметилхитин сам по себе не обладает поверхностно-активными свойствами, однако алкилированные производные CMChC<sub>12</sub> и CMChC<sub>14</sub> (соответственно длине привитой алкильной цепи) проявляют некоторую межфазную активность при концентрации полимера (C<sub>p</sub>) выше, чем 10<sup>-4</sup> повторяющихся звеньев в л (мономоль·л<sup>-1</sup>). Как видно из рис. 2, наиболее сильные эффекты наблюдаются при наибольшей длине алкиль-

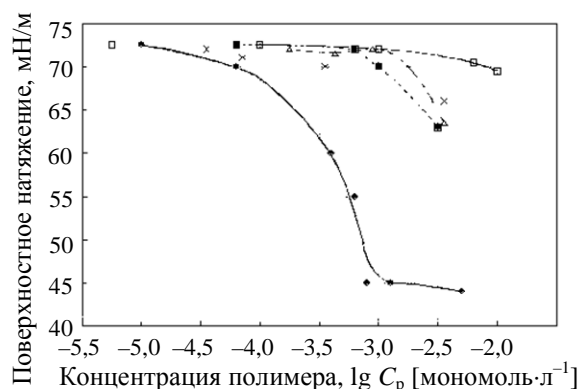


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения хитозанов в воде от логарифма концентрации полимеров (C<sub>p</sub>):

25 °С; □ — карбоксиметилхитин (CMCh); × — карбоксиметилхитин, алкилированный C<sub>12</sub> (CMChC<sub>12</sub>) и Δ — CMChC<sub>14</sub>; ■ — смесь растворов CMCh с ТДАБ для Z = 0,001 и Z = 0,03 (●)

ных цепей. Это не удивительно, поскольку при увеличении их гидрофобных свойств, их адсорбция на межфазной границе жидкость—воздух должна возрастать. При сравнении этих систем с системами, полученными при взаимодействии с ТДАБ, наблюдается значительное увеличение межфазной активности карбоксиметилхитина, модифицированного ТДАБ (т.е. неалкилированного).

Карбоксиметилхитин, модифицированный при помощи ТДАБ, приобретает гидрофобные свойства, что связано с формированием динамических ассоциатов в водном растворе во время образования комплекса. Действительно, сильно анионный карбоксиметилхитин и ТДАБ образуют ионные пары с поверхностно-активными свойствами (рис. 2). Увеличение стехиометрического соотношения (обозначенного  $Z$ ) между катионным ТДАБ и карбоксильными группами полимера в интервале 0,001—0,1 приводит к заметному росту межфазной активности комплексов.

Комплексы ПАВ-ПЭК проявляют гораздо более высокую межфазную активность, чем их гомологи, алкилированные карбоксиметилхитины. При значении величины  $Z \approx 0,001$ , ПАВ-ПЭК имеют такой же эффект, что и система  $C_{14}$  при степени алкилирования ( $\tau$ ) равной 0,03, т.е. 1/30 от числа гидрофобных цепей. Вероятно, это связано с тем, что цепи карбоксиметилхитина образуют с противоположно заряженными ПАВ менее устойчивые (лабильные) динамические электростатические ассоциаты (комплексы). Такая лабильность позволяет адсорбированным катионным молекулам ПАВ образовывать большее число электростатических связей с полианионными цепями карбоксиметилхитина, что увеличивает поверхностную активность комплекса в целом.

На рис. 3а схематически показаны эти возможные взаимодействия. Очевидно, такая динамическая конфигурация является причиной удержания намного большего числа молекул ПАВ на межфазной поверхности. Система, основанная на алкилировании карбоксиметил-

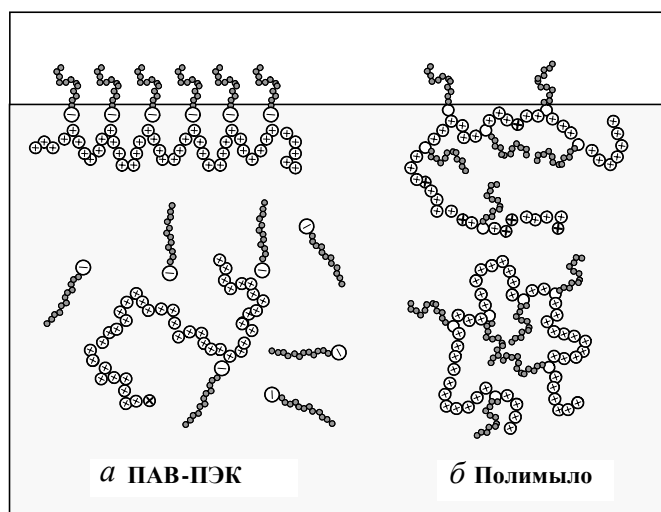


Рис. 3. Схема адсорбции ПАВ-полиэлектrolитного комплекса (а) и полимыла (б)

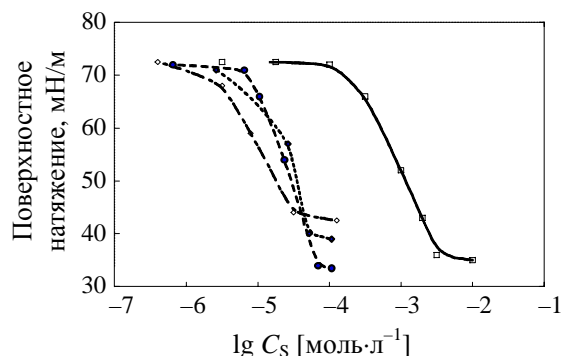


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации ПАВ ( $C_s$ ):

растворитель — вода; 25 °С;  $Z = 0,03$ ; □ — ТДАБ; ◇ — смесь растворов ТДАБ и неалкилированного КМХ; • — ТДАБ и алкилированный КМХ с  $C_{14}$ ,  $Z = 0,03$ ; ◆ — ТДАБ и алкилированный КМХ с  $C_{12}$

хитина, напротив, ограничена малой способностью алкильных цепей к образованию плотной упаковки на межфазной границе по причине локальной жесткости макромолекулярной цепи. Как показано на рис. 3б, полимерная цепь между алкилированными группами не может образовать в водной среде «петли», которые позволили бы всем алкильным группам удержаться на поверхности. Отношение средней длины этих «петель» ( $l$ ) к жесткости полимерной цепи определяет степень адсорбции алкильной цепи на поверхности. Поэтому алкилированные производные карбоксиметилхитина проявляют гораздо более низкую межфазную активность по сравнению с неалкилированными, образующими динамический комплекс с противоположно заряженными молекулами ТДАБ [25].

Влияние длины привитых алкильных цепей производных карбоксиметилхитина на межфазную активность их комплексов с ПАВ ТДАБ показано на рис. 4. Поверхностное натяжение представлено в зависимости от концентрации ПАВ ( $C_s$ ), где  $C_s = C_p \cdot Z$ . Изотерма  $\gamma(C_s)$  чистого ПАВ показана для сравнения. Заметим, что молекулы ТДАБ, образующие ПАВ-ПЭК как с алкилированными, так и с неалкилированными КМХ, проявляют на межфазной границе воздух—жидкость гораздо более высокую межфазную активность, чем в случае отсутствия КМХ. Аналогичные эффекты были описаны другими авторами, работавшими с другими системами ПАВ-полиэлектrolит [26—30]. Эти результаты нужно понимать как недвусмысленное свидетельство образования динамических ассоциатов (ПАВ-ПЭК) в объеме растворов.

В случае неалкилированных карбоксиметилхитинов, синергетический эффект на межфазную активность объясняется нейтрализацией связанных с комплексами алкильных противоионов. Это вызывает их более глубокую иммерсию в неполярную среду (воздух) и увеличе-

ние свободной энергии поверхности. Дополнительный вклад в межфазную активность вносит возможная иммерсия в воздух небольших гидрофобных фрагментов, присущих СМСh. В случае СМСh<sub>x</sub> алкильные цепи остаются в воздухе, и выигрыш в свободной энергии поверхности, определяющий синергетическое действие ПАВ-ПЭК на межфазную активность, возрастает с увеличением гидрофобных свойств алкильных цепей. Этим объясняется постепенное уменьшение минимального значения поверхностного натяжения с увеличением длины алкильной цепи.

Показано, что критическая концентрация агрегации (ККА) ПАВ в смеси растворов с противоположно заряженными полиэлектролитами на два порядка ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) чистых ПАВ в растворе, что является одной из наиболее интересных особенностей данных комплексов.

#### Динамическое поверхностное натяжение и дилатационная вязкоупругость адсорбционных слоев

Стерическое и электростатическое отталкивание между адсорбционными слоями в полимылах предотвращают коалесценцию капель эмульсий и пузырей пен и увеличивают их стабильность [31—33]. Концентрируясь на межфазной границе, макромолекулы полимыла могут образовывать межмолекулярные ассоциаты, что приводит к появлению гелеобразной структуры внутри адсорбционного слоя [34, 35]. Это может влиять на устойчивость таких эмульсий или пен, поскольку гелеобразный адсорбционный слой ведет себя как структурный барьер, предотвращающий разрушение (расслаивание) эмульсий и пен. Несмотря на значительные возможности использования этих свойств, лишь незначительное число работ посвящено исследованию кинетики гелеобразования внутри адсорбционных слоев.

#### Экспериментальная часть

Характеристики исходных полимеров и их производных представлены в табл. 1.

Вначале, с целью получения гидрофобного производного, исходный хитозан (хитозан I) был модифицирован ангидридом (2-додекан-1-ил)-янтарной кислоты в смеси вода/метанол, содержащей 1% уксусной кислоты. Количество гидрофобных цепей (додецил) в алкилированном хитозане, обозначенном как DDC-хитозан, составляло 5% (мол.) по данным ЯМР <sup>1</sup>H. Для увеличения растворимости в водном растворе гидрофобного хитозана была осуществлена дополнительная модификация DDC-хитозана янтарным ангидридом, в результате чего был получен DDC-N-(2-карбоксиитил)-хитозан, представленный на рис. 1е [36].

Другой образец гидрофобного хитозана был приготовлен из хитозана II в результате восстановительного аминирования в гомогенных условиях с использованием *n*-алкилированного альдегида при помощи метода, не разрушающего макромолекулярную цепь [23]. Таким

образом, алкилированный хитозан обозначен ChC<sub>x</sub>, где *x* — число атомов C в привитой алкильной цепи.

Динамическая тензиометрия выполнена на капельном тензиометре (Tracker, Teclis, Longessaigne, Франция) посредством анализа профиля Лапласа асимметричного всплывающего пузырька воздуха в водном растворе алкилированного хитозана [37].

#### Измерения динамического поверхностного натяжения

На рис. 5 представлены изотермы динамического поверхностного натяжения  $\sigma(t)$  для различных концентраций (*C<sub>p</sub>*) DDC-N-(2-карбоксиитил)-хитозана в водном растворе. Кривые  $\sigma(t)$  показывают различные стадии адсорбции, для каждой указаны характеристические времена релаксации. Эти стадии могут быть определены как «индукция» ( $t < \tau_1$ ), «пост-индукция» ( $\tau_1 < t < \tau_2$ ) и финальная стадия ( $t > \tau_2$ ).

Время индукции адсорбции (или время задержки  $\tau_1$ ) соответствует очень медленному убыванию кривой  $\sigma(t)$ . Эта стадия часто наблюдается в случае гидрофильных полимыл и белков, адсорбция которых определяется диффузией макромолекул из объема раствора к межфазной поверхности [38—41]. После достижения межфазной поверхности воздух/жидкость макромолекулы разворачиваются и могут необратимо адсорбироваться, «зацепляясь» своими множественными гидрофобными функциональными группами за неполярную фазу (воздух). В случае алкилированных хитозанов наблюдалась сильная адсорбция макромолекул с протяженной структурой без (или с минимальным количеством) петель и хвостов [42]. Кроме того, электростатическое отталкивание между заряженными аминогруппами в водной фазе на этой стадии адсорбции незначительно.

Стадия «пост-индукции» адсорбции алкилированных хитозанов соответствует сильному снижению поверхностного натяжения, при этом скорость убывания поверхностного натяжения максимальна. На этих двух этапах

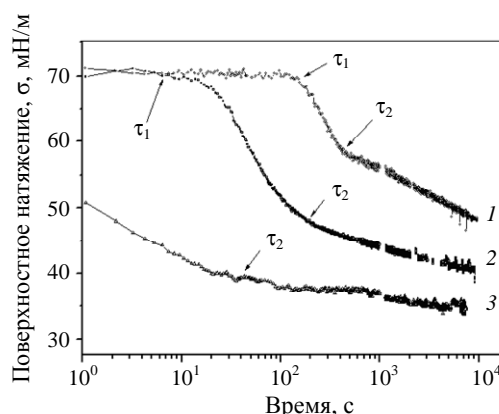
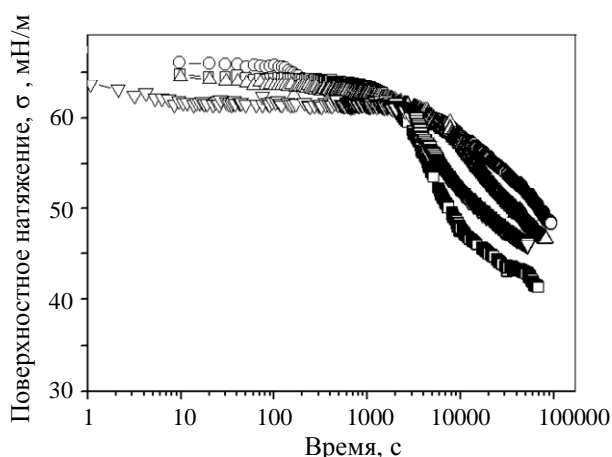


Рис. 5. Динамика изменения поверхностного натяжения растворов DDC-N-(2-карбоксиитил)-хитозана:

25 °С; растворитель: 0,3 М AcOH/0,05 М AcONa; концентрация хитозана: 1 — 2,5 мг/л; 2 — 15 мг/л; 3 — 0,11 г/л



**Рис. 6.** Изменение во времени поверхностного натяжения растворов хитозанов:

25 °С; растворитель: 0,3 М АсОН/0,05 М АсОНa; концентрация полимера  $C_p = 10^{-3}$  мономоль·л<sup>-1</sup>; ○ — хитозан; □ — алкилированный хитозан ChC<sub>3</sub>; Δ — ChC<sub>8</sub>; ▽ — ChC<sub>12</sub>

скорость адсорбции определяется главным образом диффузией макроионов из раствора к поверхности.

В конце стадии «пост-индукции» и на последней стадии адсорбции уже сформировавшийся адсорбционный слой начинает действовать как отталкивающий барьер по отношению к макроионам, достигающим поверхности. Это проявляется в значительном уменьшении скорости  $dy/dt$  после момента  $\tau_2$ . Уменьшение поверхностного натяжения по прошествии больших периодов времени (больше  $10^4$  с) указывает на то, что уже адсорбированные макромолекулы контролируют диффузию активных сегментов посредством собственного перераспределения в адсорбционном слое.

Степень замещения и природа привитых гидрофобных групп влияют на изменение поверхностного натяжения во времени. Показано, что, если среднее расстояние ( $l_{\text{алк}}$ ) между алкильными группами макроиона намного меньше персистентной длины ( $l_K$ ), равной половине длины сегмента Куна, адсорбция всех алкильных групп невозможна по причине низкой гибкости макромолекулярного скелета [22]. Однако, при увеличении значения DS, межфазная активность возрастает в случае, если  $l_{\text{алк}} \geq l_K$ . Уменьшение  $l_{\text{алк}}$  приводит к снижению вклада гидрофобных фрагментов в снижение межфазного натяжения. Это проиллюстрировано на рис. 6 дина-

микой изменения поверхностного натяжения [ $\sigma(t)$ ] для алкилированных хитозанов с различной степенью замещения ChC<sub>12</sub> — 5% (мол.), ChC<sub>8</sub> — 21% (мол.) и ChC<sub>3</sub> — 82% (мол.). При таких степенях алкилирования хитозаны растворяются в ацетатном буфере до концентрации  $10^{-3}$  мономоль·л<sup>-1</sup>. При сравнении  $\sigma(t)$  для ChC<sub>12</sub> и ChC<sub>8</sub> можно обнаружить, что первый образец проявляет заметную межфазную активность, несмотря на более низкую общую массу алкильных групп на макроион (равную 2,8) (см. табл. 2). Это можно объяснить влиянием гибкости макроиона на адсорбционную активность. Среднее расстояние между двумя додецильными группами в образце ChC<sub>12</sub>, равное  $l_{C12} \sim 10$  нм, примерно равно персистентной длине  $l_K \approx 10$  нм [43]. Отсюда можно сделать вывод, что макроион является достаточно гибким для того, чтобы большинство групп ChC<sub>12</sub> адсорбировалось на межфазной границе. Однако, в случае образца ChC<sub>8</sub> среднее расстояние между группами ChC<sub>8</sub> равно  $l_{C8} \sim 2,5$  нм, персистентная длина  $l_K$  значительно больше, чем  $l_{C8}$ . В этом случае, очень небольшое количество групп ChC<sub>8</sub> могут адсорбироваться на поверхности, что объясняет более низкую межфазную активность ChC<sub>8</sub> по отношению к ChC<sub>12</sub>.

Сравнение динамики изменения поверхностного натяжения  $\sigma(t)$  образцов ChC<sub>3</sub> и ChC<sub>8</sub> свидетельствует о том, что межфазная активность первого гораздо выше активности второго. На первый взгляд это можно объяснить тем, что общая масса алкильных цепей образца ChC<sub>3</sub> в 1,5 раза выше, чем в образце ChC<sub>8</sub>. Однако межфазная активность ChC<sub>12</sub> практически такая же, как и в образце ChC<sub>3</sub>, хотя общая масса алкильных цепей ChC<sub>3</sub> в четыре раза выше, чем в ChC<sub>12</sub> (табл. 2). Следовательно, общая масса алкильной цепи, или гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) не имеет преобладающего влияния на межфазную активность, важно также распределение заместителей по длине макромолекулярной цепи. Несмотря на то, что среднее расстояние между короткими пропиловыми группами ChC<sub>3</sub> водорастворимого образца ChC<sub>3</sub>  $l_{C3} \sim 0,6$  нм (что намного меньше  $l_K$ ), большинство этих групп способны проявлять межфазную активность, поскольку большая часть сегментов макроиона содержит такие группы.

Другим фактором, который может влиять на межфазную активность полимыл, является способность алкильных цепей к образованию внутри- или межполимерных мицеллярных агрегатов в результате гидрофоб-

Таблица 2

Структурные и физико-химические свойства алкилированных хитозанов

Хитозан	Степень замещения, % (мол.)	$l_{\text{алк}}$ , нм	Масса алкильного радикала, г/повторяющееся звено	Поверхностное натяжение при 50000 с, мН/м
ChC <sub>12</sub>	5	10	8,45	46,2
ChC <sub>8</sub>	21	2,5	23,7	48,85
ChC <sub>3</sub>	82	0,5	35,3	43,0

ных взаимодействий между алкильными цепями. При образовании внутримолекулярных агрегатов алкильные цепи скрыты от внешней водной фазы множественными гидрофобными сегментами, что уменьшает гидрофобность и, следовательно, активность макроиона. Выигрыш свободной энергии на группу  $\text{CH}_2$  при гидрофобном взаимодействии в мицеллах порядка 1 кТ (см. [44]), и можно предположить, что сравнительно короткие пропильные группы ( $\text{C}_3$ ) не образуют устойчивых агрегатов или ассоциатов. В случае более длинных алкильных цепей образцов  $\text{ChC}_8$  и  $\text{ChC}_{12}$  энергия гидрофобных взаимодействий близка к 10 кТ. Этим можно объяснить, почему кажущаяся гидрофобность и, следовательно, межфазная активность  $\text{ChC}_3$  выше, чем в случае  $\text{ChC}_8$ . Однако более высокая межфазная активность  $\text{ChC}_{12}$  по отношению к активности  $\text{ChC}_8$  может быть связана с тем, что несмотря на достаточную длину алкильных цепей, последний образец не образует внутримолекулярного агрегата [35].

Сравнение межфазных активностей полимыла  $\text{ChC}_{12}$  и комплекса, полученного путем смешивания хитозана и ПАВ — додецилсульфоната ( $Z = 0,05$ ), показывает, что при равных длине и концентрации алкильной цепи, или при равных значениях степени замещения полимыл и  $Z$  комплексов, уменьшение поверхностного натяжения комплексов более значительно, чем в случае полимыл [45]. Причина этой аномально высокой межфазной активности комплекса состоит в кооперативной адсорбции ПАВ и полиэлектролита на межфазных границах [46], как это уже было описано. Образование водорастворимых и электростатически стабилизированных ассоциатов между противоположно заряженными соединениями ведет к взаимной гидрофобизации этих соединений. Следствием этого является увеличение свободной энергии адсорбции и межфазной активности всех соединений. По причине множественности электростатических контактов между макроионами и молекулами адсорбированного ПАВ, десорбция всех макроионов и молекул ПАВ становится кинетически невыгодной, что ведет к квазиобратимой адсорбции комплексов и возможному образованию структурированного адсорбционного слоя.

#### Дилатационная вязкоупругость адсорбционных слоев

Ранее предложенная гипотеза о гелеобразной структуре внутри адсорбированного слоя была подтверждена прямым измерением вязкоупругости адсорбционных слоев алкилированного хитозана методом двумерной дилатантной реологии. Синусоидальное изменение площади поверхности пузырька воздуха приводит к соответствующему изменению поверхностного натяжения по синусоидальному закону. Для определения модулей «сохранения»  $E'$  и «потери»  $E''$  была использована реологическая модель Максвелла. На рис. 7 показана динамика изменения во времени модулей  $E'$  и  $E''$  адсорбционного слоя алкилированного хитозана.

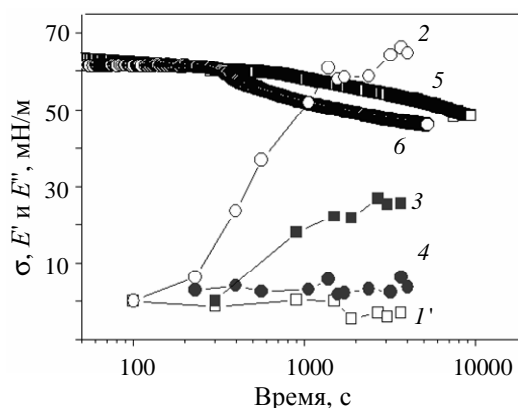


Рис. 7. Динамика изменения поверхностных свойств растворов различных полимеров:

$C_p = 10^{-3}$  моль·л $^{-1}$ ,  $\omega = 0,42$  рад·с $^{-1}$ , 25 °С, растворитель: 0,3 М АсОН/0,05 М АсОНа

1 —  $E'$  хитозана; 2 —  $E'$   $\text{ChC}_{12}$ ; 3 —  $E''$  хитозана; 4 —  $E''$   $\text{ChC}_{12}$ ; 5 — поверхностное натяжение  $\sigma$  хитозана; 6 —  $\sigma$   $\text{ChC}_{12}$

Сравнение модулей  $E'$  и  $E''$  алкилированного хитозана  $\text{ChC}_{12}$  свидетельствует о том, что по прошествии интервала времени в 2000 секунд адсорбционные слои приобретают свойства твердоподобного тела ( $E' > E''$ ). Однако, в области  $t < 2000$  с, эти слои обладают свойствами жидкости ( $E' < E''$ ). Из рис. 7 видно, что в случае самого хитозана значение  $E'' > E'$  в течение всего эксперимента при данной частоте, то есть можно считать, что адсорбционные слои обладают жидкоподобными свойствами. Эти результаты можно объяснить следующим образом: увеличение модуля сохранения  $E'$  адсорбционных слоев макроионов связано с образованием адсорбционных слоев гидрофобных хитозанов на межфазных границах. Одновременно идет формирование структуры (геля) внутри этих слоев в результате латеральных гидрофобных взаимодействий между ковалентно пришитыми алкильными цепями алкилированных хитозанов или между алкильными цепями ПАВ, образующих комплекс с хитозаном. Однако в случае только одного хитозана нет никаких признаков структурной упорядоченности.

Дополнительные данные о вязкоупругих свойствах адсорбционных слоев полиэлектролитов могут быть получены из исследования зависимости составляющих  $E'(\omega)$  и  $E''(\omega)$  сложного модуля упругости от круговой частоты  $\omega$  дилатационной деформации поверхности. Несмотря на то, что экспериментальные зависимости  $E'(\omega)$  и  $E''(\omega)$  для производных хитозана не чисто максвелловские

$$E'(\omega) = E_0 \frac{(\omega/\omega_0)^2}{1 + (\omega/\omega_0)^2} \quad \text{и} \quad E''(\omega) = E_0 \frac{\omega/\omega_0}{1 + (\omega/\omega_0)^2}$$

где  $\omega_0$  — характеристическая частота релаксации системы, тем не менее, в относительно узком интервале частот  $\omega = 0,03$ —0,3 рад/с, использованных в наших экспе-

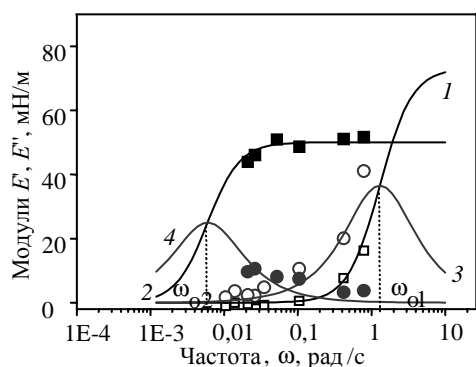


Рис. 8. Зависимость модулей сохранения  $E'$  и потерь  $E''$  адсорбционных слоев хитозана и  $\text{ChC}_{12}$  от приложенной частоты.

Сплошные линии — интерполяция экспериментальных данных по модели Максвелла

□ —  $E'$  хитозана (1); ■ —  $E'$   $\text{ChC}_{12}$  (2); ○ —  $E''$  хитозана (3); ● —  $E''$   $\text{ChC}_{12}$  (4)

риментах, мы можем в первом приближении использовать эту упрощенную модель Максвелла [42, 47, 48].

На рис. 8 показана зависимость модулей  $E'$  и  $E''$  от частоты приложенной дилатационной деформации. Видно, что в случае хитозана характеристическая частота релаксации (которая близка по своему значению т.н. «кроссинг-частоте»)  $\omega_{01} \cong 1,3$  рад/с во всем интервале использованных частот  $E' < E''$ , что подтверждает «жидкоподобные» свойства адсорбционных слоев хитозана. С другой стороны, в случае алкилированного хитозана  $\omega_{01} \cong 0,006$  рад/с, что подтверждает «твердоподобные» свойства адсорбционных слоев, поскольку  $E' > E''$  во всем доступном интервале  $\omega$ .

Интересно отметить, что иногда при изменении частоты деформации происходит обратимый переход из «твердоподобного» состояния адсорбционных слоев в «жидкоподобное». Характеристическая релаксационная частота  $\omega_0$ , отвечающая числу Деборы, равному 1, разграничивает «жидкоподобное» и «твердоподобное» реологическое поведение адсорбционных слоев. Например, на рис. 9 показано, что в случае электростатического комплекса между додецилсульфатом натрия и хитозаном «кроссинг»-частота имеет значение  $\omega_{01} \cong 0,02$  рад/с.

Подробное обсуждение физических механизмов возникновения вязкоэластических свойств у адсорбционных слоев полиэлектролитов приводится в наших публикациях [42, 47, 48].

### Заключение

Амфифильные системы на основе природных полимеров, такие, как производные хитина, проявляют интересные межфазные свойства, которые могут использоваться для стабилизации эмульсий и пен. ПАВ-полиэлектролитные комплексы более эффективны, чем

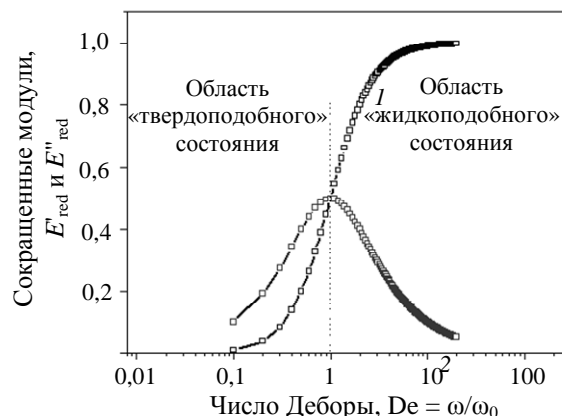


Рис. 9. Влияние приложенной частоты на характеристики адсорбционных слоев ПАВ-полиэлектролитного комплекса додецилсульфата натрия (SDS) и хитозана:

1 — модуль сохранения  $E'$ ; 2 — модуль потерь  $E''$

их гомологи амфифильные полимеры, даже при очень малых концентрациях ПАВ. Благодаря этому свойству они могут применяться в самых различных областях промышленности, учитывая их природное происхождение и доступность сырьевых запасов. Мы особо отметили связь межфазных свойств со структурой адсорбционного слоя. Очевидно, эти явления сильно зависят от структуры полимера. Также среди наиболее важных параметров стоит выделить степень гидрофобного замещения, т.е. распределение гидрофобных групп по длине макромолекулярного скелета. Однако предстоит осуществить более последовательную работу для того, чтобы лучше понять влияние жесткости цепи и действительную структуру адсорбционного слоя.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Wang K.T., Iliopoulos I., Audebert R. *Polymer Bull.*, 1988, v. 20, p. 577.
2. US Patent № 4 709 759, 1987.
3. Candau A.H.F., Selb J. *Macromolecules*, 1993, v. 26, p. 4521.
4. Kaczmarek J.P., Glass J.E. *Ibid.*, 1993, v. 26, p. 5149.
5. Wesslen B., Wesslen K.B. *Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 1989, v. 27, p. 3915.
6. Yahya G.O., Hamad E.Z. *Polymer*, 1995, v. 36, p. 3705.
7. Yahya G.O., Asrof Ali S.K., Al-Naafa M.A., Hamad E.Z. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1995, v. 57, p. 343.
8. Shulz D.N., Kaladas J.J., Maurer J.J., Bock H., Pace S.J., Shulz W.W. *Polymer*, 1987, v. 28, p. 2110.
9. Valin P.L., Bock J. *Macromolecules*, 1988, v. 21, p. 175.
10. Chang Y.H., Mc Cormick C.L. *Ibid.*, 1993, v. 26, p. 6121.
11. Shaw K.G., Leipold D.P. *J. Coat. Technol.*, 1985, v. 57, p. 63.
12. Branham K.D., Snowdey H.S., Mc Cormick C.L. *Macromolecules*, 1996, v. 29, p. 254.



13. Taylor K.C., Nasr-El-Din H.A. J. Pet. Sci. Eng., 1998, v. 19, p. 265.
14. Durand A., Marie E., Rotureau E., Leonard M., Dellacherie E. Langmuir, 2004, v. 20, p. 6956.
15. Rotureau E., Leonard M., Dellacherie E., Durand A. J. Colloid and Interf. Sci., 2004, v. 279, p. 68.
16. Langevin D. Adv. Colloid and Interface Sci., 2001, v. 89—90, p. 467.
17. Beltran C.M., Guillot S., Langevin D. Macromolecules, 2003, v. 36, p. 8506.
18. Guillot S., McLoughlin D., Jain N., Delsanti M., Langevin D. J. Phys. Condens. Matter., 2003, v. 15, p. S219.
19. Le Dung P., Milas M., Rinaudo M., Desbrieres J. Carbohydr. Polymer, 1994, v. 24, p. 209.
20. Rinaudo M., Le Dung P., Gey C., Milas M. Int. J. Biol. Macromol., 1992, v. 14, p. 122.
21. Vikhoreva G.A., Gladisev D.Yu., Batz M.R., Barkov V.V., Gal'braich L.G. Cellulose Chem. and Technol., 1992, v. 26, p. 663.
22. Babak V.G., Rinaudo M., Desbrieres J., Vikhoreva G., Michalski M.C. Mendeleev Com., 1997, p. 149.
23. Desbrieres J., Martinez C., Rinaudo M. Int. J. Biol. Macromol., 1996, v. 19, p. 21.
24. Desbrieres J., Rinaudo M., Chitcheglova L. Macromol. Symp., 1997, v. 113, p. 135.
25. Babak V., Lukina I., Vikhoreva G., Desbrieres J., Rinaudo M. Colloids and Surfaces A: Physicochem. And Eng. Asp., 1999, v. 147, p. 139.
26. Goddard E.D., Hannan R.B. J. Colloid Interface Sci., 1976, v. 55, p. 73.
27. Goddard E.D. J. Am. Oil Chem. Soc., 1994, v. 71, p. 1.
28. Zhang J.Y., Zhang L.P., Tang J.A., Jiang L. Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng. Asp., 1994, v. 89, p. 33.
29. Barck M., Stenius P. Ibid., 1994, v. 89, p. 59.
30. Bergeron V., Langevin D., Asnacios A. Langmuir, 1996, v. 12, p. 1550.
31. Babak V.G., Lukina I.G., Bodorev M.M., Klementjev V.G. Colloid J., 1996, v. 58, p. 753.
32. Babak V.G., Vikhoreva G.A., Lukina I.G., Kuznezova L.V. Ibid., 1997, v. 59, p. 131.
33. Babak V.G. In: Food Colloids. Fundamental of Formulation. Eds. E. Dickinson, R. Miller. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001, p. 91.
34. Babak V.G., Merkovich E.A., Desbrieres J., Rinaudo M. Polymer Bulletin, 2000, v. 45, p. 77.
35. Babak V.G., Desbrieres J. Mendeleev Communs, 2004, № 2, p. 66.
36. Babak V.G., Tikhonov V.E., Lachashvili A.R., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Rinaudo M. Ibid., 2003, p. 217.
37. Saulnier P., Boury F., Malzert A., Heurtaut B., Ivanova T., Cagna A., Panaiotov I., Proust J.E. Langmuir, 2001, v. 17, p. 8104.
38. Ybert C., di Meglio J.M. Ibid., 1998, v. 14, p. 471.
39. Beverung C.J., Radke C.J., Blanch H.W. Biophys. Chem., 1998, v. 70, p. 121.
40. Beverung C.J., Radke C.J., Blanch H.W. Ibid., 1999, v. 81, p. 59.
41. Ward A.F.H., Tordai L. J. Chem. Phys., 1946, v. 14, p. 453.
42. Babak V.G., Desbrieres J., Tikhonov V.E. Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng. Asp., 2005, v. 225, p. 119.
43. Brugnerotto J., Desbrieres J., Roberts G.A.F., Rinaudo M. Polymer, 2001, v. 42, p. 9921.
44. Tanford C. The Hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes. New York: Wiley, 1980.
45. Babak V.G., Desbrieres J. Colloid Polym. Sci., 2006, v. 284, p. 745.
46. Babak V.G., Vikhoreva G.A., Lukina I.G. Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng. Asp., 1997, v. 128, p. 75.
47. Babak V.G., Desbrieres J. Mendeleev Communs, 2005, № 1, p. 35.
48. Babak V.G., Desbrieres J. Ibid., 2005, № 5, p. 190.