

УДК 538.9

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА СТРУКТУРУ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ОЛЕАТА НАТРИЯ В ВОДЕ ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

© 2018 г. А. П. Артикульный<sup>1, 2, \*</sup>, В. И. Петренко<sup>1, 2</sup>, Л. А. Булавин<sup>2</sup>, Л. Алмаши<sup>3</sup>,  
Н. А. Григорьева<sup>4</sup>, М. В. Авдеев<sup>1, 4</sup>, В. Л. Аксенов<sup>1, 5</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

<sup>2</sup>Киевский национальный университет, Киев, Украина

<sup>3</sup>Центр физических исследований им. Вигнера, ВАН, Будапешт, Венгрия

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup>Петербургский институт ядерной физики, Гатчина,  
Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Россия

\*E-mail: artykulnyi@jinr.ru

Поступила в редакцию 10.03.2017 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследовано влияние полимера (полиэтиленгликоля с молекулярной массой  $M = 20000$  г/моль) на структуру мицеллярных растворов анионного поверхностно-активного вещества (олеата натрия) в воде. Проведено сравнение параметров структуры и взаимодействия мицелл (числа агрегации, степени ионизации, анизотропии формы, среднего диаметра, заряда, обратной длины экранирования, поверхностной разности потенциалов) в растворах без добавления и с добавлением полимера. С использованием концентрационных зависимостей поверхностного натяжения определены: критическая концентрация образования мицелл, площадь на молекулу, поверхностная активность, поверхностный избыток и критическая концентрация агрегации в смеси. Обнаруженное влияние полимера на поведение мицелл олеата натрия в растворе можно связать с изменением активности поверхностно-активного вещества в присутствии полимера. В результате сравнения с предыдущими экспериментальными данными сделан вывод о значительном влиянии массы полимера на структурные свойства смешанных растворов олеат натрия–полиэтиленгликоль.

**Ключевые слова:** мицеллярные системы, полимер-коллоидные комплексы, поверхностное натяжение, малоугловое рассеяние нейтронов.

**DOI:** 10.1134/S020735281812003X

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение водных смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ) с полимерами представляет как фундаментальный, так и практический интерес [1–3]. Данные системы используются в производстве косметики, фармакологической и медицинской продукции. Благодаря широкой гамме возможных взаимодействий между компонентами, в том числе синергетических, такие растворы предоставляют различные возможности стабилизации коллоидных систем. Так, в [4] показано, что специфическое взаимодействие в системах полимер–ПАВ–коллоидные частицы может приводить к трем различным случаям структурной стабилизации в зависимости от последовательности процесса адсорбции полимера и ПАВ поверхностью частиц. В структурном анализе сложных растворов ПАВ–полимер [3] все более активно

используется метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). В качестве примера приведем работу по анализу взаимодействия полимера гидроксипропилметилцеллюлозы с биорелевантными ПАВ (50% хондронной кислоты и 50% диоксифосфатной кислоты) и синтетическим ПАВ – додецилсульфатом натрия (ДСН) [5], в которой изучено влияние комплексов ПАВ–полимер на сольubilization и стабилизацию лекарственных препаратов. МУРН использовалось и при исследовании регулирования взаимодействия между полимером поливинилпирролидон (ПВП) и ДСН с добавлением неионогенного ПАВ  $C_{12}EO_6$  для определения параметров структуры мицелл и агрегатов [6]. Достаточно часто анализ данных МУРН требует дополнительных измерений поверхностного натяжения растворов. Так, с использованием двух методик одновременно обнаружено [7] образование агрегатов в водной смеси

анионного ДСН с нейтральным полимером ПВП, но в то же время не было найдено какого-либо заметного взаимодействия ПВП с анионным ПАВ декансульфонатом натрия. Аналогичным образом было изучено влияние добавления этанола на взаимодействие ПВП и ДСН [8].

Настоящая работа посвящена исследованию смешанных водных растворов анионного ПАВ (олеата натрия) и биосовместимого полимера — полиэтиленгликоля (ПЭГ). Олеат натрия используется в качестве диспергирующего вещества и модификатора поверхности. В частности, он успешно применяется для синтеза стабильных коллоидных растворов нанокристаллических частиц детонационного наноалмаза [9], монодисперсных нанокристаллов оксидов переходных металлов [10], углеродных частиц [11]. Также его испытывали в качестве носителя лекарственных средств [12]. Олеат натрия — один из самых популярных и часто используемых ПАВ в производстве водных суспензий магнитных наночастиц [13–16], так называемых магнитных жидкостей. Недавние исследования [17, 18] показали, что биосовместимость таких систем, стабилизированных указанным выше ПАВ, может быть улучшена путем добавления в их структуру полимера ПЭГ, который часто используют для покрытия коллоидных наночастиц разной природы [19–21]. В то же время упомянутая модификация магнитных жидкостей полимером сопровождается структурными эффектами, связанными с различными типами агрегации в коллоидных системах из-за взаимодействия ПАВ с полимером [15, 22]. Регулирование такого рода нежелательных с точки зрения структурной стабильности эффектов требует детального изучения поведения смесей и их компонентов. Рассмотрение данного вопроса в отношении смесей олеата натрия–ПЭГ в воде с использованием МУРН начато в [23], где исследовано изменение параметров мицелл при добавлении ПЭГ с молекулярной массой  $M = 1000$  г/моль.

Цель настоящей работы — выяснить, насколько информативно применение МУРН для структурной характеристики смешанных растворов олеата натрия–ПЭГ в воде при молекулярной массе полимера  $M = 20000$  г/моль. Было рассмотрено взаимодействие молекул ПЭГ с мицеллами олеата натрия в водном растворе в условиях, аналогичных условиям предыдущих исследований соответствующих магнитных жидкостей [15]. В частности, проанализированы изменения параметров структуры и взаимодействия мицелл в диапазоне концентраций ПАВ 1–10 об. % после добавления полимера с концентрацией 1–11 об. %. Для выделения характерных режимов взаимодействия ПАВ–полимер и определения соответствующих точек перехода (критических концентраций) дополнительно анализируются концентрационные зависимости поверхностного натяжения.

Для эффективного применения МУРН был увеличен контраст между водородсодержащими органическими молекулами и растворителем и уменьшен фон некогерентного рассеяния на атомах водорода благодаря использованию тяжелой воды  $D_2O$  в качестве растворителя. Результаты исследований водных растворов полимера ПЭГ в широком диапазоне молекулярных масс ( $M = 400–20000$  г/моль) методом МУРН представлены в [24–26], где показано, что структура полимера в растворе соответствует модели гауссового клубка. Полимерные клубки начинают заметно взаимодействовать друг с другом при объемных концентрациях выше 3 об. %, и в высококонцентрированных растворах формируются агрегаты размером около 30 нм [25]. В настоящей работе расширяется класс систем, исследуемых с помощью МУРН, в отношении вопросов структурной стабильности магнитных жидкостей различных классов [27–29], в том числе с избытком ПАВ и разными химическими модификациями.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Олеат натрия (химическая формула  $CH_3(CH_2)_7CHCH(CH_2)_7COONa$ ) и ПЭГ (химическая формула  $H(OCH_2CH_2)_nOH$ , молекулярная масса 20000 г/моль) были приобретены в Sigma-Aldrich. Тяжелая вода ( $D_2O$ , доля дейтерия 99.9%) приобретена в ООО “Астрахим” (Санкт-Петербург, Россия). Была приготовлена серия образцов мицеллярных растворов олеата натрия в тяжелой воде с объемной долей ПАВ 1–10% (0.036–0.36 моль/л), после чего добавляли ПЭГ в различных концентрациях (1–11 об. %). Для полного растворения и смешения компонент в растворах использовали ультразвук. Изучаемый диапазон концентраций олеата натрия значительно превышает значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в воде (0.5–2 ммоль/л) [30], что гарантирует образование мицелл в исследуемых растворах.

Поверхностное натяжение растворов измеряли методами пластинки Вильгельма и кольца Дю Нуи на силовом тензиометре Kruss K20 с функцией термостатирования образца при постоянной температуре 25°C. Для каждой концентрации раствора записывали 10 точек с интервалом 300 с между измерениями. После измерений проводили химическую чистку пластинки и кольца с помощью нагрева до накаливания. При измерении методом кольца Дю Нуи использовали фактор Харкинса–Джордана — коэффициент пропорциональности между измеряемым максимумом равновесной силы и поверхностным натяжением, зависящий от геометрических параметров кольца [31].

Эксперименты по МУРН были проведены на дифрактометре Yellow Submarine, расположен-

ном на стационарном реакторе Будапештского нейтронного центра, Венгрия. Изотропное (относительно радиального угла в плоскости детектора) дифференциальное сечение рассеяния на единицу объема образца (далее – интенсивность рассеяния) анализировали как функцию модуля вектора рассеяния:  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ , где  $\lambda$  – длина волны падающих нейтронов,  $\theta$  – угол рассеяния. Интервал сканирования по  $q$   $0.15\text{--}4.5\text{ нм}^{-1}$  определялся фиксированным значением длины волны  $0.488\text{ нм}$  (степень монохроматизации  $\Delta\lambda/\lambda = 20\%$ ) и двумя последовательно используемыми положениями позиционно-чувствительного детектора (размер чувствительной области  $0.64 \times 0.64\text{ м}$ ) на расстоянии  $1.1$  и  $5.2\text{ м}$  от образца. Измерения проводили при постоянной температуре  $25^\circ\text{С}$ . Для получения интенсивности рассеяния в абсолютных единицах была проведена стандартная процедура калибровки на воду [32] после вычета фона и рассеяния в растворителе ( $\text{D}_2\text{O}$ ), измеренных в отдельных экспериментах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

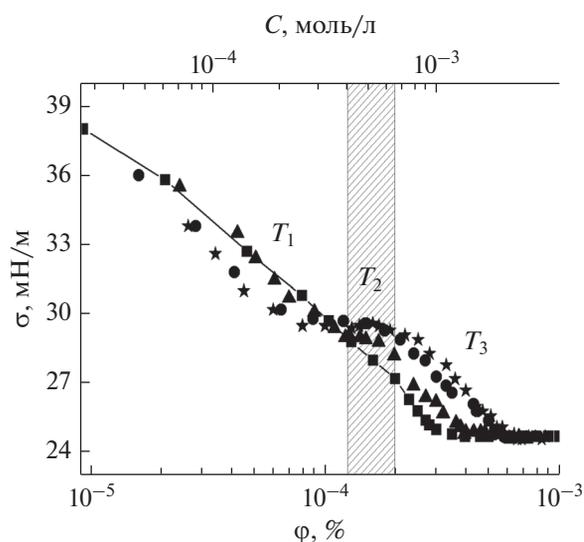
Экспериментальные значения поверхностного натяжения  $\sigma$  для водных растворов чистого олеата натрия и его смесей с ПЭГ в зависимости от концентрации ПАВ при постоянной концентрации полимера (объемная доля  $1, 5, 10\%$ ) представлены на рис. 1. Для чистых растворов олеата натрия концентрационная зависимость поверхностного натяжения имеет вид, типичный для растворов ПАВ, и описывается уравнениями адсорбции Гиббса и изотермы Ленгмюра. Экспериментальные данные достаточно хорошо аппроксимировались классическим уравнением, которое учитывает процесс образования мицелл в растворе при достаточно больших концентрациях:

$$\sigma(C) = RT\Gamma_\infty(\ln C_{\text{ККМ}} - \ln C)\theta(C_{\text{ККМ}} - C) + \sigma_0, \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура;  $C_{\text{ККМ}}$  – критическая концентрация мицеллообразования (характерная концентрация, при которой в растворе начинается образование мицелл);  $\sigma_0$  – постоянное поверхностное натяжение при  $C > C_{\text{ККМ}}$ ;  $\theta(x)$  – тета-функция Хевисайда;  $\Gamma_\infty$  – максимальное значение поверхностного избытка насыщенного раствора ( $C \sim C_{\text{ККМ}}$ ), который определяется первой производной поверхностного натяжения по натуральному логарифму концентрации:

$$\Gamma_\infty = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial \ln(C)}. \quad (2)$$

Добавление растворимых нейтральных полимеров в водный раствор ПАВ задействует механизм образования ПАВ-полимерных комплексов при концентрациях ПАВ больше некоторого

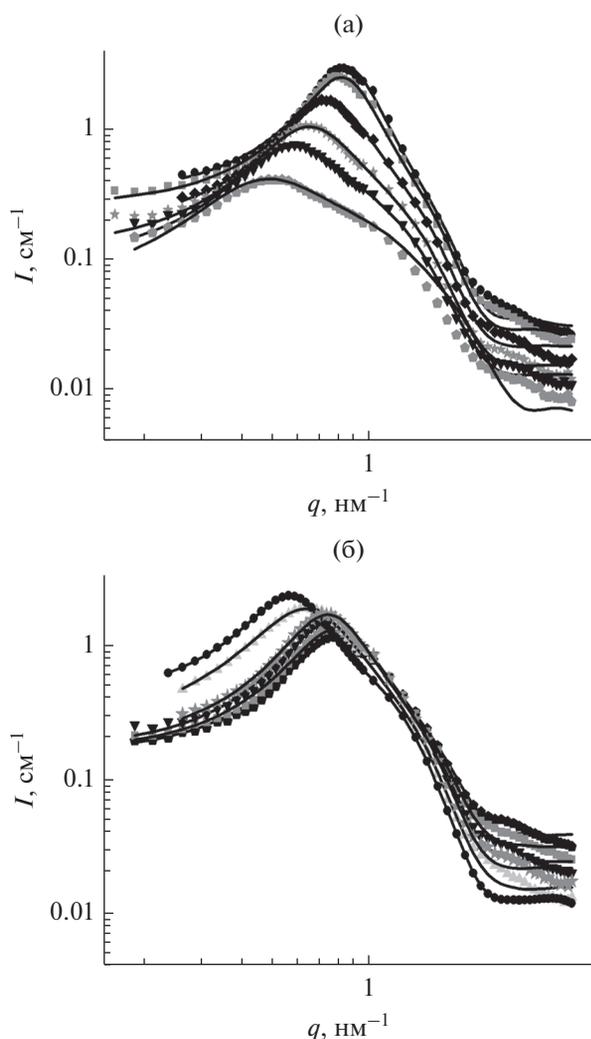


**Рис. 1.** Зависимость поверхностного натяжения водных растворов ПАВ олеата натрия и его смесей с полимером ПЭГ (молекулярная масса  $20000\text{ г/моль}$ ) от концентрации ПАВ при концентрациях ПЭГ:  $1$  (треугольники),  $5$  (кружки),  $10\%$  (звездочки). Квадратами обозначены данные для чистого раствора олеата натрия.

определенного значения, называемого критической концентрацией агрегации (ККА) [33]. Процесс агрегации зависит от физико-химических свойств растворимых веществ (ПАВ и полимера), растворителя и внешних условий. Процесс агрегации всегда происходит при меньших концентрациях, нежели процесс формирования мицелл, т.е.  $\text{ККА} < \text{ККМ}$ . Как правило, ККА слабо зависит или вовсе не зависит от концентрации и молекулярной массы полимера [33]. На графике зависимости поверхностного натяжения появляются отличительные от случая чистых ПАВ особенности в диапазоне концентраций ККА–ККМ [33]. Также изменяется угол наклона линейного участка, что свидетельствует об изменении поверхностной активности молекул ПАВ. В литературе используют следующие обозначения этих характерных точек:  $\text{ККА} = T_1$ ,  $\text{ККМ} = T_3$ . Еще одна промежуточная критическая точка  $T_2$ , соответствующая “насыщению” полимера молекулами ПАВ, определяется началом спада зависимости поверхностного натяжения водных растворов от концентрации ПАВ после плато. Однако часто плато не так ярко выражено, и определение четко обозначенной точки  $T_2$  затруднительно [34]. Все три критические точки проявляются для исследуемых в настоящей работе растворов (на рис. 1 для различных экспериментальных серий указаны точки  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ ). Из анализа данных о поверхностном натяжении видно, что во всех случаях добавление полимера в раствор эффективно увеличивает значение ККМ.

**Таблица 1.** Параметры, полученные из тензиометрического эксперимента для смешанных растворов олеат натрия–ПЭГ в воде

Концентрация ПЭГ в растворе, %	$A$ , мН/м	$\Gamma$ , $10^{-6}$ моль/м <sup>2</sup>	$S$ , нм <sup>2</sup>	ККА, $10^{-4}$ моль/л	ККМ, $10^{-4}$ моль/л
0	–4.1(2)	0.82	2.0	–	1.2
1	–4.1(2)	0.82	2.0	4.6	1.4
5	–3.8(3)	0.76	2.1	3.4	1.9
10	–3.8(4)	0.76	2.1	3.4	2.3

**Рис. 2.** Экспериментальные кривые МУРН для смешанных растворов ПАВ олеата натрия и полимера ПЭГ в тяжелой воде при фиксированных концентрациях: а – ПЭГ 3% и концентрации олеата натрия: 1 (пятиугольники), 2 (треугольники), 3 (звездочки), 5 (ромбы), 8 (квадраты), 10% (круги); б – олеата натрия 5% и концентрации ПЭГ: 0 (круги), 1 (светлые треугольники), 3 (звездочки), 5 (темные треугольники), 8 (квадраты), 11% (пятиугольники). Сплошными линиями показаны лучшие аппроксимации согласно формуле (3).

В табл. 1 приведены параметры, полученные из тензиометрического эксперимента для смесей олеат натрия – ПЭГ в воде: ККМ, ККА, площадь на молекулу ПАВ в поверхностном слое ( $S$ ), поверхностный избыток ( $\Gamma$ ), поверхностная активность ( $A$ ). Наблюдается закономерное увеличение ККМ при увеличении концентрации полимера. В то же время значение ККА несколько уменьшается при росте объемной доли полимера в смеси. При добавлении полимера уменьшается поверхностная активность ( $A$ ) и поверхностный избыток ПАВ ( $\Gamma$ ). Данные результаты свидетельствуют о процессе образования в растворах комплексов ПАВ–полимер.

Экспериментальные кривые МУРН для исследуемых растворов представлены на рис. 2. Характерная особенность всех кривых – широкий пик в области  $q \approx 1$  нм<sup>–1</sup>, который отвечает за взаимодействие между мицеллами. Видно, что при добавлении ПЭГ наблюдается смещение пика в сторону больших значений  $q$  вместе с изменением его ширины. Отметим, что подобное изменение наблюдалось для смесей олеата натрия с ПЭГ существенно меньшей массы [23].

При моделировании интенсивности малоуглового рассеяния,  $I(q)$ , на мицеллах в растворе использовали хорошо известное приближение расщепления [35, 36], которое предполагает отсутствие корреляции между позицией и размером/ориентацией частицы:

$$I(q) = \Delta\rho^2 V^2 P(q) [1 + \beta(q)(S(q) - 1)], \quad (3)$$

где  $\Delta\rho$  – контраст (разница между плотностями распределения длин рассеяния растворителя и рассеивающих частиц);  $V$  – объем рассеивающей

частицы;  $\beta(q) = \frac{\langle F(q) \rangle_0^2}{\langle F^2(q) \rangle_0}$  – зависящий от  $q$  фак-

тор анизотропии, в котором скобки  $\langle \dots \rangle$  обозначают усреднение по всем возможным ориентациям мицелл;  $S(q)$  – структурный фактор. Для моде-

**Таблица 2.** Параметры мицелл олеата натрия различной концентрации  $\phi$  при добавлении ПЭГ ( $\phi = 3\%$ )

$\phi$ , об. %	$C$ , моль/л	$N_{agg}$	$\alpha$	$\gamma$	$D_0$ , нм	$k_d$ , нм <sup>-1</sup>	$\Psi$ , мВ	$Z$ , э
1	0.0296	62(1)	0.21(3)	2.67(2)	5.13	0.214	181	12.38
2	0.0592	62(1)	0.23(2)	1.68(1)	5.13	0.292	138	12.40
3	0.0888	65(1)	0.23(2)	1.67(1)	5.20	0.346	122	13.00
5	0.148	70(1)	0.24(2)	1.62(1)	5.30	0.452	99	14.00
8	0.237	79(1)	0.22(1)	1.81(1)	5.55	0.540	86	15.80
10	0.296	87.4(1)	0.19(1)	1.93(1)	5.80	0.568	84	17.48

Примечание. Погрешности указаны в скобках.

**Таблица 3.** Влияние концентрации ПЭГ ( $\phi$ ) на параметры мицелл олеата натрия в растворе при постоянной концентрации олеата натрия (объемная доля = 5%)

$\phi$ , об. %	$N_{agg}$	$\alpha$	$\gamma$	$D_0$ , нм	$k_d$ , нм <sup>-1</sup>	$\Psi$ , мВ	$Z$ , э
0	130(1)	0.146(5)	3.02(2)	6.62	0.317	125	19.50
1	109(1)	0.12(3)	1.92(2)	6.26	0.319	92	13.08
5	65(1)	0.24(2)	1.47(2)	5.20	0.461	117	16.25
8	58.7(1)	0.26(2)	1.32(2)	5.01	0.459	119	15.26
11	54.6(1)	0.26(2)	1.33(2)	4.89	0.470	113	14.19

Примечание. Погрешности указаны в скобках.

лирования  $S(q)$  использовали приближение разбавленных заряженных мицелл [37], в котором взаимодействие между мицеллами в растворе описывается потенциалом Дебая–Хюккеля:

$$U(r) = \left[ \frac{Z}{4\pi\epsilon_0(1 - \kappa D_0)} \right] \left( \frac{\exp[-\kappa(r - D)]}{r} \right), \quad (4)$$

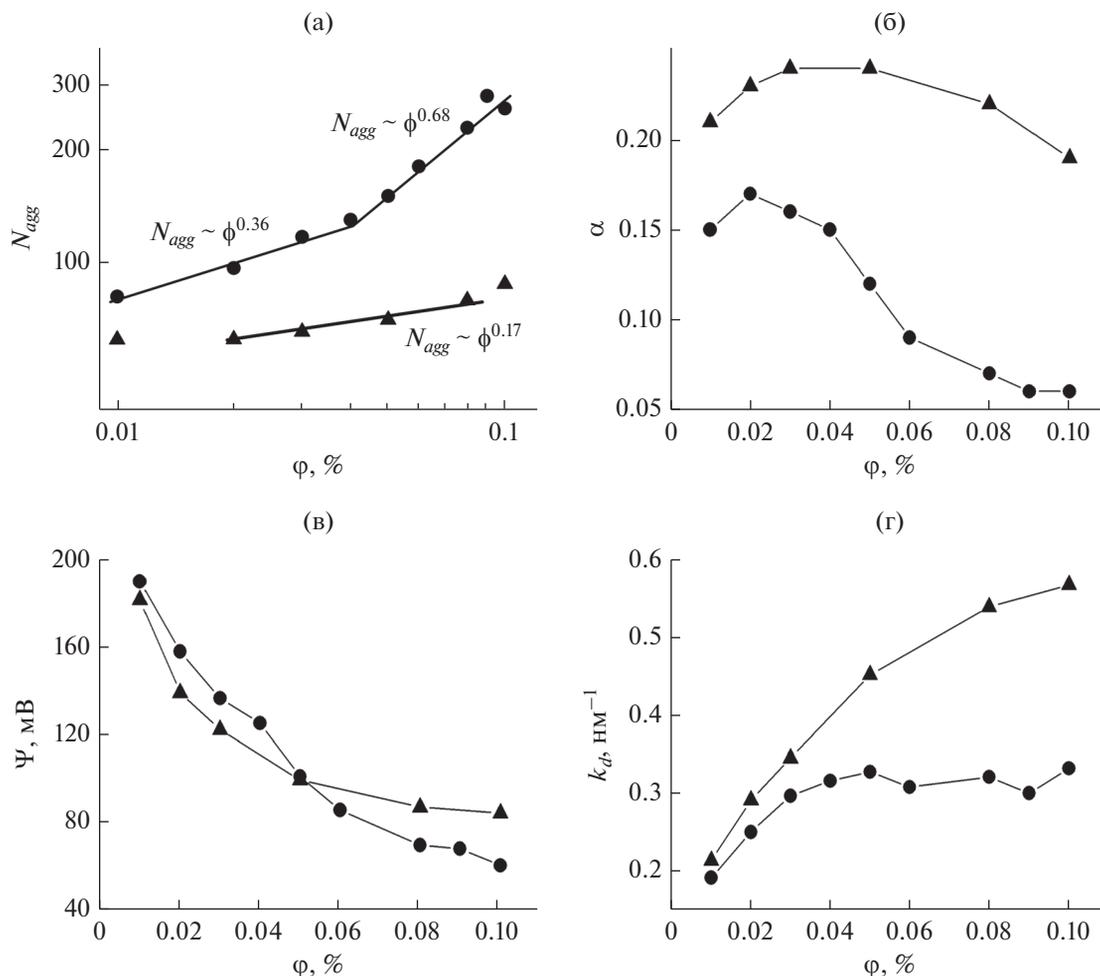
где  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м – электрическая постоянная,  $\epsilon = 78.5$  – диэлектрическая постоянная водной среды,  $D$  – диаметр частицы,  $Z$  – заряд мицеллы,  $k_d$  – обратная длина экранирования Дебая–Хюккеля.

Аппроксимирующие модельные кривые сравниваются с экспериментальными данными на рис. 2. При аппроксимации варьировали следующие параметры мицелл: число агрегации мицелл ( $N_{agg}$ ), степень ионизации ( $\alpha$ ), соотношение полюсей мицеллы ( $\gamma$ ), остаточный некогерентный фон. Полученные при подгонке параметры собраны в табл. 2 и 3, где дополнительно представлены рассчитанные на основе данных параметров значения среднего диаметра ( $D_0 = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3}$ ,  $V$  – объем мицеллы), заряда ( $Z$ ), поверхностной разности потенциалов ( $\Psi$ ) и обратной длины экранирования Дебая ( $k_d$ ).

Из рис. 2 видно, что в области больших значений переданного импульса ( $q > 2$  нм<sup>-1</sup>) формфактор рассматриваемой модели хорошо описывает только чистые растворы олеата натрия. Добавле-

ние ПЭГ в растворы ПАВ приводит к изменению характера поведения кривой рассеяния в этой области (рис. 2б). При наибольшем отношении концентраций ПЭГ и олеата натрия, равном трем (рис. 2а, кривая рассеяния, обозначенная пятиугольниками), плохо аппроксимируется уже при  $q > 1$  нм<sup>-1</sup>. Это свидетельствует о том, что взаимодействие полимера с мицеллами приводит к появлению корреляций между рассеивающими объектами на относительно коротких расстояниях (ближний порядок). В то же время в области малых значений модуля переданного импульса ( $q < 1$  нм<sup>-1</sup>) модельные и экспериментальные кривые совпадают в пределах погрешности. Это указывает на сохранение характера взаимодействия между мицеллами на относительно больших расстояниях.

На рис. 3 приведен сравнительный анализ зависимостей параметров мицеллярных растворов от содержания ПАВ при добавлении полимера ПЭГ (3 об. %) и без добавления. Для чистых растворов олеата натрия концентрационная зависимость числа агрегации мицелл (рис. 3а) имеет точку перегиба между двумя линейными участками в двойном логарифмическом масштабе, что интерпретируется как переход от сферических мицелл к несферическим [38]. Аналогичное поведение можно наблюдать для широкого класса ПАВ, в том числе для анионного ПАВ додецилбензолсульфонатной кислоты [39], используемой для стабилизации водных магнитных жидкостей [40, 41]. При добавлении ПЭГ наблюдается зна-



**Рис. 3.** Зависимость параметров мицелл от объемной доли олеата натрия при добавлении ПЭГ (масса 20 кДа, концентрация 3 об. %) (треугольники) и без добавления полимера (круги): числа агрегации мицелл (а), степени ионизации (б), поверхностной разности потенциалов (в), обратной длины экранирования (г). Экспериментальные погрешности не превышают размер точки.

чительное уменьшение числа агрегации мицелл (рис. 3а). Таким образом, молекулы ПАВ, присоединяясь к полимерной цепи, формируют мицеллы меньшего размера, что согласуется с общими теоретическими представлениями [42] и экспериментальными данными [43]. Также при добавлении ПЭГ зависимость числа агрегации мицелл от концентрации ПАВ, имеющая степенной вид  $N_{agg} \sim \phi^b$ , уменьшает показатель:  $b = 0.17$  против  $b = 0.36$ . Данное уменьшение существенно больше по сравнению с ПЭГ меньшей молекулярной массы, 1000 моль/л, для которого  $b = 0.24$  при доле ПЭГ 2.5 об. % [23]. Степень ионизации мицелл сложным образом зависит от концентрации олеата натрия (рис. 3б), с добавлением ПЭГ данный параметр в целом существенно увеличивается. Таким образом, в связанных мицеллах вплоть до 25% контрионов диссоциирует, в отличие от свободных мицелл [44] и мицелл, связанных с низкомолекулярным ПЭГ [23], в котором доля диссо-

цированных молекул ПАВ не превышает 15%. Наконец, добавление ПЭГ приводит к увеличению обратной длины экранирования Дебая (рис. 3г). Таким образом, полимер уменьшает взаимодействие между мицеллами в растворе. Из приведенного выше экспериментального анализа видно, что добавление ПЭГ значительно влияет на число агрегации мицелл, степень ионизации и экранирование мицелл. Отметим, что с ростом концентрации полимера существенно уменьшается число агрегации и, соответственно, размер мицелл олеата натрия в смеси (табл. 3). Также с увеличением концентрации ПЭГ в смеси растет обратная длина экранирования Дебая, что указывает на эффективное экранирование заряда на поверхности мицелл с помощью полимерных цепей и уменьшения межмицеллярного взаимодействия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены возможности использования метода МУРН для исследования смешанных растворов ПАВ–полимер. В частности, изучено влияние добавки полимера (ПЭГ) с большой молекулярной массой (20000 г/моль) на структуру водных мицеллярных растворов ионогенного ПАВ (олеата натрия). Параметры структуры мицелл ПАВ и их взаимодействия получены из анализа кривой рассеяния. Сделан вывод об образовании комплексов мицелл с полимером, определяющих наблюдаемые изменения в растворах. Так, уменьшение сил отталкивания между мицеллами при больших концентрациях полимера (~10% объемной доли в растворе) объясняется частичным экранированием электрического заряда вследствие эффективного покрытия мицелл молекулой полимера. Из сравнения с данными предыдущих аналогичных экспериментов с полимером малой массы можно заключить, что добавление в раствор полимера с большей массой приводит к меньшим числам агрегации мицелл.

Наблюдаемые в экспериментах МУРН изменения структурных параметров раствора согласуются с зависимостями коэффициента поверхностного натяжения от концентрации ПАВ при постоянной концентрации полимера в растворе, поведение которых характерно для растворов ионогенного ПАВ и нейтрального полимера. Наблюдаемые при добавлении полимера эффекты вызваны главным образом изменением поверхностной активности и поверхностного избытка ПАВ. Данные результаты также свидетельствуют об образовании ПАВ-полимерных комплексов в растворе.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-22-01113/14-офи\_м).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kronberg B., Holmberg K., Lindman B.* Surface Chemistry of Surfactants and Polymers. John Wiley & Sons, 2014. 467 p.
2. *Kwak J.C.T.* Polymer–Surfactant Systems. V. 77. New York: CRC Press, 1998. 477 p.
3. *Tam K.C., Wyn-Jones E.* // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. P. 693.
4. *Philip J., Gnanaprakash G., Jayakumar T. et al.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 24. P. 9230.
5. *Qi S., Roser S., Edler K.J. et al.* // Pharm. Res. 2013. V. 30. № 1. P. 290.
6. *Li Y., Xu R., Bloor D.M. et al.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 23. P. 8677.
7. *Mangiapia G., Berti D., Baglioni P. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 28. P. 9772.
8. *Griffiths P.C., Hirst N., Paul A. et al.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 16. P. 6904.
9. *Xu X., Yu Zh., Zhu Y. et al.* // Diam. Relat. Mater. 2005. V. 14. № 2. P. 206.
10. *Park J., An K., Hwang Y. et al.* // Nat. Mater. 2004. V. 3. № 12. P. 891.
11. *Sheng Y., Zhou B., Wang C. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. № 4. P. 1983.
12. *Choi S.H., Park T.G.* // Int. J. Pharm. 2000. V. 203. P. 193.
13. *Hajdu A., Tombacz, Illes E. et al.* // Prog. Colloid Polym. Sci. 2008. V. 135. P. 29.
14. *Vorobiev A., Major J., Dosch H. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 93. № 26. P. 267203.
15. *Avdeev M.V., Feoktystov A.V., Kopcansky P. et al.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. № 5. P. 959.
16. *Kholmetskii A.L., Vorobyova S.A., Lesnikovich A.I. et al.* // Mater. Lett. 2005. V. 59. № 16. P. 1993.
17. *Hong R.Y., Ren Z.Q., Han Y.P. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 62. № 21. P. 5912.
18. *Tomasovicova N., Koneracka M., Kopcansky P. et al.* // Meas. Sci. Rev. 2006. V. 6. P. 32.
19. *Angelova A., Angelov B., Drechsler M. et al.* // Int. J. Pharm. 2013. V. 454. № 2. P. 625.
20. *Gabizon A., Shmeeda H., Horowitz A.T. et al.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2004. V. 56. № 8. P. 1177.
21. *Zhang Y., Kohler N., Zhang M.* // Biomaterials. 2002. V. 23. № 7. P. 1553.
22. *Závisová V., Koneracká M., Múcková M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 1408.
23. *Petrenko V.I., Avdeev M.V. et al.* // Colloid Surf. A. 2015. V. 480. P. 191.
24. *Lancz G., Avdeev M.V., Petrenko V.I. et al.* // Acta Phys. Pol. A. 2010. V. 118. № 5. P. 980.
25. *Petrenko V.I., Bulavin L.A., Avdeev M.V. et al.* // Macromol. Symp. 2014. V. 335. P. 20.
26. *Rubinson K.A., Krueger S.* // Polymer. 2009. V. 50. № 20. P. 4852.
27. *Balasoii M., Avdeev M.V., Aksenov V.L.* // Crystallogr. Rep. 2007. V. 52. № 3. P. 505.
28. *Aksenov V.L., Avdeev M.V., Shulenina A.V. et al.* // Crystallogr. Rep. 2011. V. 56. № 5. P. 792.
29. *Petrenko V.I., Avdeev M.V., Bulavin L.A. et al.* // Crystallogr. Rep. 2016. V. 61. № 1. P. 121.
30. *Mahieu N., Canet D., Cases J.M. et al.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 4. P. 1844.
31. *Hub C., Mason S.G.* // Colloid Polym. Sci. 1975. V. 253. № 7. P. 566.
32. *Wignall G.D., Bates F.S.* // J. Appl. Cryst. 1987. V. 20. № 1. P. 28.
33. *Goddard E.D.* // Colloid Surf. 1986. V. 19. № 2–3. P. 255.
34. *Jones M.N.* // J. Colloid Interface Sci. 1967. V. 23. № 1. P. 36.
35. *Kotlarchyk M., Chen S.H.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 5. P. 2461.
36. *Kalus J., Hoffmann H., Ibel K.* // Colloid Polym. Sci. 1989. V. 267. № 9. P. 818.

37. *Hansen J.P., Hayter J.B.* // Mol. Phys. 1982. V. 46. № 3. P. 651.
38. *Cates M.E., Candau S.J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. № 33. P. 6869.
39. *Petrenko V.I., Avdeev M.V., Garamus V.M. et al.* // Colloid Surf. A. 2010. V. 369. № 1. P. 160.
40. *Petrenko V.I., Aksenov V.L., Avdeev M.V. et al.* // Phys. Solid State. 2010. V. 52. № 5. P. 974.
41. *Balasoiu M., Avdeev M.V., Aksenov V.L. et al.* // J. Magn. Mater. 2006. V. 300. P. 225.
42. *Gilanyi T., Wolfram E.* // Colloid Surf. A. 1981. V. 3. № 2. P. 181.
43. *Cabane B., Duplessix R.* // J. Phys. France. 1982. V. 43. P. 1529.
44. *Bulavin L.A., Garamus V.M., Karmazina T.V. et al.* // Colloid Surf. A. 1998. V. 131. № 1–3. P. 137.

## Impact of Polyethylene Glycole on Structure of Sodium Oleate Micellar Solution in Water according to Small Angle Neutron Scattering

O. P. Artykulnyi, V. I. Petrenko, L. A. Bulavin, L. Almasy, N. A. Grigoryeva,  
M. V. Avdeev, V. L. Aksenov

The impact of addition polymer poly (ethylene glycole) with molecular mass 20 kDa on the structure of micellar systems of anionic surfactant sodium oleate in water solution was considered basing on the small-angle neutron scattering. The structure and interaction parameters of micelles (micelle aggregation number, degree of ionization, axial ratio, average diameter, charge, inverse screen length and surface potential) were compared in cases of absence of polymer and adding polymer in solution. Using the concentration dependences of surface tension experimental data the parameters of critical micelle concentration, area per molecule, surface activity, surface excess and critical aggregation concentration in case of complex solutions was determined. The observed effect of polymer addition on the behavior of sodium oleate micellar solution can be related to a change in the surface activity of a surfactant in the presence of a polymer. As a result of comparison with previous experimental data, it was concluded that the polymer mass significantly affects the structural properties of mixed solutions of sodium oleate-polyethylene glycol.

**Keywords:** micellar systems; surfactant-polymer complexes; surface tension; small-angle neutron scattering.