

УДК 541.183:532.64

## СМАЧИВАЮЩЕЕ И МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА ТЕТРАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ

Ю.Г. Богданова, В.Д. Должикова, В.Г. Бабак\*, Г.А. Вихорева\*\*

(кафедра коллоидной химии; e-mail: bogd@colloid.chem.msu.ru)

**Изучено смачивающее и модифицирующее действие водных растворов карбоксиметилхитина (КМХТ) в присутствии хлорида тетрадецилтриметиламмония (ТДТМА-Cl) по отношению к полимерам (тефлону и полистиролу) при соотношении КМХТ:ТДТМА-Cl 1:0,001. Показано, что эффективность смачивающего действия образующегося в растворе комплекса КМХТ-ТДТМА-Cl определяется его высокой поверхностной активностью на границе раствор/воздух. Модифицирующее действие растворов КМХТ-ТДТМА-Cl зависит от концентрации раствора и поверхностной энергии полимера.**

Водорастворимые производные хитина проявляют специфические лигандные свойства по отношению к многовалентным катионам и образуют с ними устойчивые малотоксичные водорастворимые комплексы, используемые в медицине, фармацевтике, парфюмерии и пищевой промышленности [1]. Использование таких комплексов перспективно, поскольку они обладают более высокой поверхностной активностью при адсорбции на границах раздела фаз по сравнению с водорастворимыми производными хитина. Так, в работе [2] показано, что поверхностная активность карбоксиметилхитина (КМХТ) возрастает в 100 раз в присутствии тетрадецилтриметиламмоний бромида (ТДТМА-Br) даже при соотношении КМХТ:ТДТМА-Br 1:0,001.

В связи с использованием водорастворимых производных химической модификации хитина при синтезе микро- и нанокапсул для направленного транспорта биологически-активных веществ к органам и тканям [3] представляет интерес исследовать смачивающее и модифицирующее действие водорастворимых комплексов по отношению к полимерным материалам (ранее подобные опыты не проводили).

В настоящей работе рассматривается смачивающее и модифицирующее действие водных растворов карбоксиметилхитина (КМХТ) в присутствии тетрадецилтриметиламмоний хлорида (ТДТМА-Cl) по отношению к полимерным материалам (тефлону и полистиролу).

КМХТ был синтезирован и охарактеризован в Московской государственной текстильной академии [2]. Использовали карбоксилметилхитин (КМХТ) с молекулярной массой  $M = 180000$  (для мономерного звена  $M = 292$ ). Катионное ПАВ (ТДТМА-Cl) фирмы «Fluka» (чистота >99%,  $M = 291,95$ ) использовали без дополнительной очистки. Поверхностное натяжение ( $\sigma_{\text{жг}}$ ) водных растворов карбоксиметилхитина, ТДТМА-Cl и их смешанных растворов измеряли методом Вильгельми с использованием платиновой пластинки при температуре 20°C с точностью до 0,5 мН/м<sup>2</sup>. Соотношение  $Z = \text{КМХТ:ТДТМА-Cl}$  в смешанных растворах (рН 6) составляло 1:0,001. Перед тензиометрическими измерениями эти растворы выдерживали в течение суток.

Твердые подложки (тефлон и полистирол) очищали по известным методикам [4] и отбирали по краевым углам натекания  $\theta_a$  и оттекания  $\theta_r$  воды. Они составили 120 и 118°, 86 и 83° для тефлона и полистирола соответственно. Небольшой гистерезис краевых углов  $\Delta = \theta_a - \theta_r$  свидетельствует о достаточной чистоте и однородности твердых поверхностей. Краевые углы измеряли гониометрически в условиях, близких к равновесным [5] (точность измерений составляла 1°).

При изучении модифицирования твердых подложек образцы выдерживали в течение 30 мин в соответствующих растворах. После высушивания на них измеряли краевые углы натекания капель воды  $\theta_w$ .

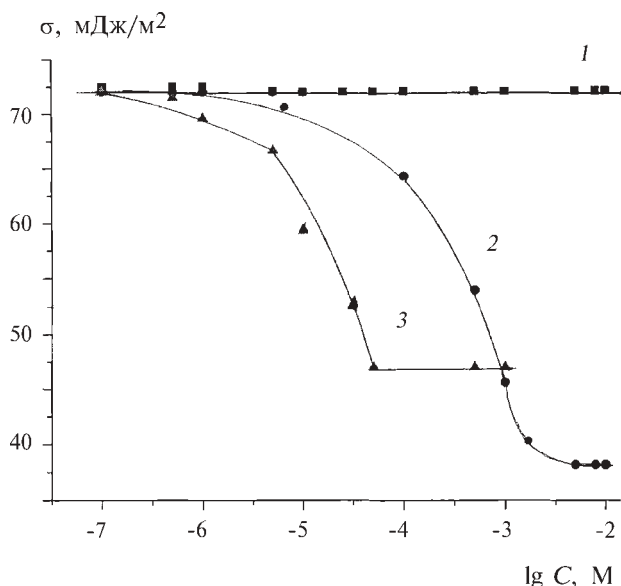


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения растворов КМХТ (1), ТДТМА-Сl (2) и комплекса КМХТ–ТДТМА-Сl (3)

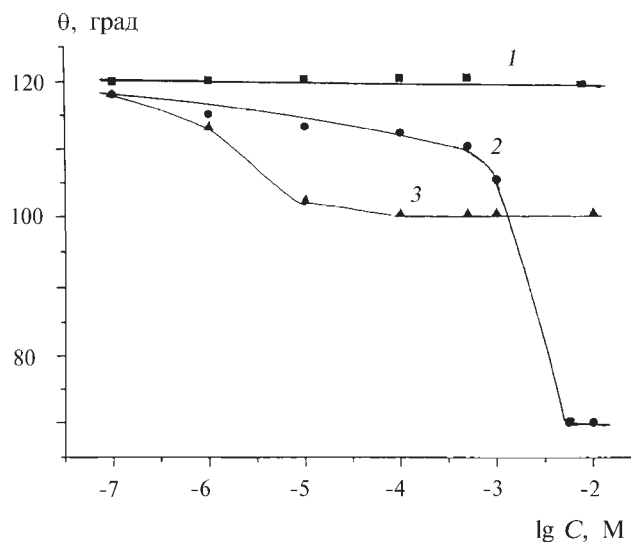


Рис. 2. Изотермы смачивания тефлона растворами КМХТ (1), ТДТМА-Сl (2) и КМХТ/ТДТМА-Сl (3)

Степень модифицирования поверхности рассчитывали по уравнению Ребиндера–Кассье–Бакстера [6]

$$\cos \theta = x \cos \theta_1 - (1-x) \cos \theta_2, \quad (1)$$

где  $x$  и  $(1-x)$  – доля гидрофильных и гидрофобных участков на твердой поверхности,  $\theta$  – краевой угол на модифицированной поверхности,  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – краевые углы на гидрофильных и гидрофобных участках соответственно.

Изотермы поверхностного натяжения растворов смесей  $\sigma_{жг} = f(c)$  (рис. 1) показывают, что КМХТ не проявляет поверхностной активности на границе вода–воздух, а поверхностная активность комплекса КМХТ–ТДТМА-Сl возрастает на порядок по сравнению с ТДТМА-Сl (табл. 1). Поверхностную активность ( $G$ ) оценивали по Ребиндеру величиной  $G = -(\frac{d\sigma}{dc})_{c \rightarrow 0}$  по изотермам поверхностного натяжения  $\sigma_{жг}(c)$  соответствующих растворов. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) комплекса смещается в область меньших концентраций (на два

порядка) по сравнению с ККМ ТДТМА-Сl (рис. 1, табл. 1).

Увеличение поверхностной-активности комплекса связано с гидрофобизацией макромолекул анионного полиэлектролита КМХТ за счет присоединения катионов ТДТМА<sup>+</sup> к карбоксильным группам макромолекулы КМХТ, при этом в объеме отсутствуют свободные ионы ПАВ [2]. Стехиометрический состав образующихся комплексов ПАВ–ПЭ такой же, как и состав смеси Z. Поверхностная активность комплекса не зависит от величины Z: при  $Z = 0,001$  (на один макроион приходится только одна молекула катионного ПАВ) и при  $Z = 1$  (~600 молекул ПАВ связаны с одним макроионом) значения поверхностной активности приблизительно одинаковы [2].

По изотермам поверхностного натяжения была рассчитана предельная адсорбция ( $\Gamma_m^{жг}$ ) комплекса и катионного ПАВ на границе раствор–воздух и площадь ( $S_m$ ), занимаемая молекулами в насыщенном адсорбционном слое (табл. 1). Посадочная площадка

Таблица 1

Поверхностная активность ( $G$ ), ККМ, предельная адсорбция  $\Gamma_m^{жг}$  и площадь  $S_m$ , занимаемая молекулами ТДТМА-Сl и КМХТ–ТДТМА-Сl в насыщенном адсорбционном слое на границе вода–воздух

ПАВ	$G, \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}/\text{кмоль}\cdot\text{м}^{-3}$	ККМ, М	$\Gamma_m \cdot 10^6, \text{ моль}/\text{м}^2$	$S_m, \text{ нм}^2$
ТДТМА-Сl	$2,5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{-5}$	4,1	0,42
КМХТ/ТДТМА-Сl	$3,5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{-3}$	3,0	0,55

комплекса КМХТ–ТДТМА–СІ ( $0,55 \text{ нм}^2$ ) близка к размерам пиранозного цикла мономерного звена КМХТ. Это позволяет допустить планарную ориентацию комплекса на поверхности вода–воздух. Площадь, приходящаяся на одну молекулу ТДТМА–СІ ( $0,42 \text{ нм}^2$ ) соответствует плотному мономолекулярному адсорбционному слою [7].

Изотермы смачивания полимеров (рис. 2, 3) симбатны изотермам поверхностного натяжения соответствующих растворов (рис. 3). Краевые углы растворов карбоксиметилхитина практически не отличаются от краевых углов воды на полимерах. Эффективность смачивающего действия растворов КМХТ–ТДТМА–СІ выше, чем растворов катионного ПАВ. Наблюдаемый на изотермах смачивания излом соответствует ККМ растворов комплекса и ТДТМА–СІ.

Равновесный краевой угол капли жидкости на твердой поверхности определяется законом Юнга:

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}) / \sigma_{\text{жг}}, \quad (2)$$

где  $\sigma_{\text{тг}}$  – удельная свободная поверхностная энергия подложки,  $\sigma_{\text{тж}}$  и  $\sigma_{\text{жг}}$  – межфазные поверхностные энергии на границах раздела твердое тело–раствор и раствор–воздух. При смачивании гидрофобных поверхностей адсорбция ПАВ на твердой поверхности перед каплей (фронтом жидкости)  $\Gamma_{\text{тг}} = 0$  [8], и в этом случае краевой угол определяется адсорбцией ПАВ на соответствующих межфазных границах ( $\Gamma_{\text{жг}}$  и  $\Gamma_{\text{тж}}$ ).  $\Gamma_{\text{жг}}$  определяли по изотермам  $\sigma_{\text{жг}} = f(c)$  (табл. 1). Адсорбцию ПАВ на границе твердое тело–раствор  $\Gamma_{\text{тж}}$  можно рассчитать из уравнений

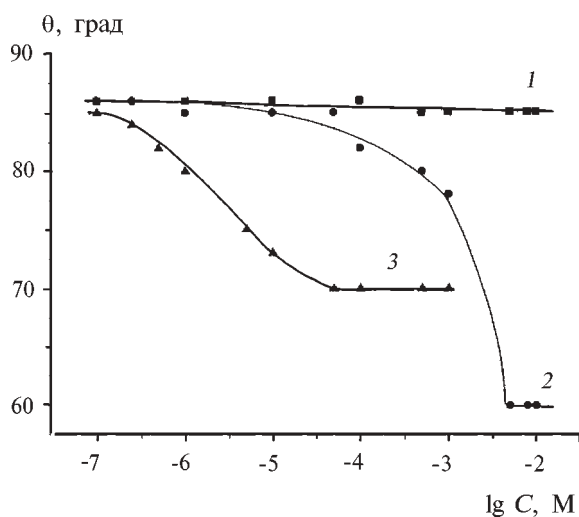


Рис. 3. Изотермы смачивания полистирола растворами КМХТ (1), ТДТМА–СІ (2) и КМХТ–СІ (3)

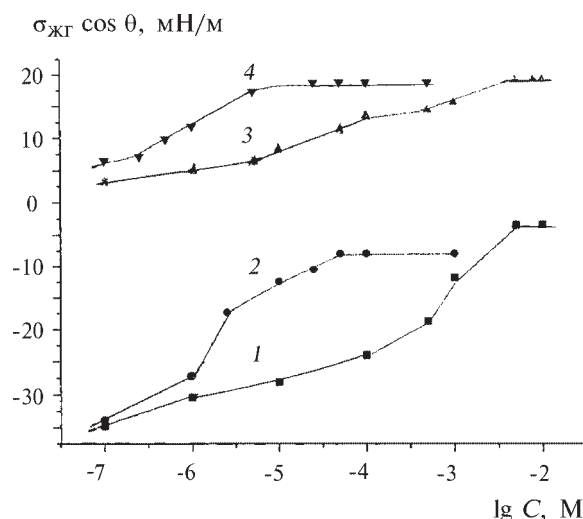


Рис. 4. Зависимость напряжения смачивания от концентрации растворов при смачивании тефлона растворами ТДТМА–СІ (1), КМХТ–ТДТМА–СІ (2) и полистирола растворами ТДТМА–СІ (3), КМХТ–ТДТМА–СІ (4)

Юнга (2) (при условии  $\Gamma_{\text{тг}} = 0$ ) и Гиббса:

$$\Gamma_{\text{тж}} = -d\sigma_{\text{тж}}/RTd \ln c, \quad (3)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура, К. Уравнение (3) приложимо для расчета, так как адсорбция ПАВ на низкоэнергетических поверхностях является неспецифической.

Расчет  $\Gamma_{\text{тж}}$  проводили по уравнению

$$\Gamma_{\text{тж}} = d(\sigma_{\text{жг}} \cos \theta) / 2,3 RT d(\lg c), \quad (4)$$

используя зависимости  $(\sigma_{\text{жг}} \cos \theta) = f(c)$  (рис. 4).

Данные табл. 2 показывают, что на границе между комплексами тефлон–ТДТМА–СІ и полиэлектролит (ПЭ)–ПАВ не образуется плотного монослоя. На границе раздела полистирол–раствор такой слой образуется только для катионного ПАВ. Адсорбция комплекса ПЭ–ПАВ на границе полимер–раствор меньше, чем на границе раствор–воздух. Отсюда в соответствии с уравнением Юнга следует, что снижение краевых углов растворов комплекса при смачивании полимеров происходит в основном за счет снижения поверхностного натяжения на границе раствор–воздух.

Анализ изотерм  $\sigma_{\text{жг}} \cos \theta = f(\sigma_{\text{жг}})$  (рис. 5) позволяет оценить соотношение адсорбции ПАВ на границах раствор–твердое тело и раствор–воздух ( $\Gamma_{\text{тж}}/\Gamma_{\text{жг}}$ ) при изменении концентрации ПАВ в растворе. В узкой области малых концентраций ( $c = 10^{-7}$ – $10^{-6}$ ) М адсорбция ПАВ на границе полимер–раствор примерно в 3 раза выше, чем на границе

Таблица 2

Предельная адсорбция  $\Gamma_m^{тж}$  и площадь  $S_m$ , приходящаяся на молекулу ТДТМА-Cl и комплекса КМХТ-ТДТМА-Cl в адсорбционном слое на границе полимер-раствор

Полимер	ТДТМА-Cl		КМХТ-ТДТМА-Cl	
	$\Gamma_m \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_m$ , нм <sup>2</sup>	$\Gamma_m \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_m$ , нм <sup>2</sup>
Тефлон	1,8	0,92	1,2	1,38
Полистирол	3,7	0,45	1,4	1,19

раствор-воздух. При увеличении концентрации ПАВ это соотношение меняется: адсорбция ПАВ на границе твердое тело-раствор превышает адсорбцию на границе вода-воздух. Однако в случае ТДТМА-Cl в области  $c \geq \text{ККМ}$   $\Gamma_{тж} > \Gamma_{жг}$ , что скорее всего связано с образованием полумицелл ПАВ на твердой поверхности [10].

Во всей области исследованных концентраций водные растворы КМХТ слабо модифицируют поверхность полимеров: краевые углы воды на модифицированной поверхности практически не отличаются от краевых углов на исходных поверхностях.

Для растворов комплекса при  $c < \text{ККМ}$  эти величины составляют 10 и 20% для тефлона и полистирола соответственно.

При  $c > \text{ККМ}$ , когда в объеме раствора образуются мицеллярные кластеры [2], степень модифицирования тефлона растворами комплекса КМХТ-ТДТМА-Cl не меняется, а степень гидрофиллизации поверхности полистирола возрастает до 65%. При промывании в воде модифицирующие слои полностью удаляются с поверхности тефлона, но удерживаются на полистироле.

Известно, что одним из способов получения биосовместимых полимерных материалов является модифицирование их поверхности белками [11]. Представляло интерес выяснить возможности использования для этих целей растворов комплексов ПЭ-ПАВ. В соответствии с представлениями Рукенштейна [12] критерием биосовместимости является межфазное поверхностное натяжение гидратированного полимера на границе со средой ( $\sigma_{тж(w)}$ ), оно должно составлять  $\sim 3$  мН/м. Нами была проведена оценка этой величины для гидратированного полистирола и полистирола, модифицированного растворами КМХТ-ТДТМА-Cl ( $c = 10^{-2}$  М). Расчеты проводили на основании определения полярных и дисперсионных составляющих межфазного поверхностного натяжения полимер-вода при измерении краевых углов в условиях избирательного смачивания [12].

Для полистирола  $\sigma_{тж(w)} = 5,6$  мН/м, для модифицированной поверхности  $\sigma_{тж(w)} = 3,7$  мН/м. Эти результаты показывают, что изучение модифицирования полимеров растворами комплекса КМХТ-ПАВ с целью получения биосовместимых материалов для ме-

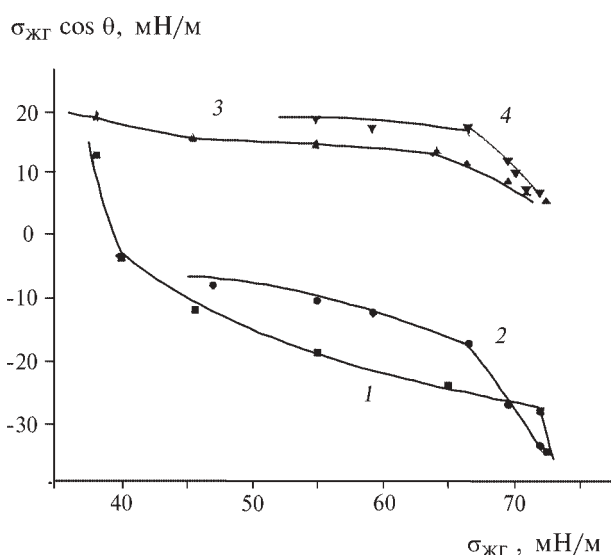


Рис. 5. Зависимость напряжения смачивания от поверхностного натяжения растворов при смачивании тефлона растворами ТДТМА-Cl (1), КМХТ/ТДТМА-Cl (2) и полистирола растворами ТДТМА-Cl (3), КМХТ/ТДТМА-Cl (4)

дицинского и биологического назначения имеет самостоятельный научный и практический интерес. Для решения этой проблемы необходимо исследовать модифицирование полимеров растворами комплекса КМХТ с катионными ПАВ, отличающимися строе-

нием катиона и имеющими различную длину углеводородной цепочки. Вполне вероятно, что можно подобрать такое сочетание КМХТ и катионного ПАВ, которое обеспечит точное соответствие критерию биосовместимости полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 02-03-32128).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paul W., Sharma C.P. // S.T.P. Pharma Science. 2000. P. 5.
2. Бабак В.Г., Анчиполовский М.А., Вихорева Г.А., Лукина Г.И. // Коллоид. журн. 1997. **56**. № 2. С. 155.
3. Babak V.G., Vikhoreva G.A., Lukina I.G. // Colloids and Surfaces. A. Physicochem. and Eng. Aspects. 1997. **128**. P. 75.
4. Богданова Ю.Г. // Дис. ... канд. хим. наук М., 2001.
5. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. 2003. **65**. № 3. С. 316.
6. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., 1976.
7. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Л., 1979.
8. Padday J.F. // J. Colloid and Interface Sci. 1968. **28**. № 3-4. P. 557.
9. Janzuk B., Zdziennicka A., Wojcik W. // Eur. Polym. J. 1997. **33**. № 7. P. 557.
10. Плетнев М.Ю., Терещенко Н.Б. // Коллоид. журн. 1984. **46**. № 5. С. 935.
11. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах. М., 1988.
12. Rukenstein E., Lee S.H. // J. Colloid and Interface Sci. 1987. **120**. № 1. P. 153.

Поступила в редакцию 08.06.04

## WETTING AND MODIFYING ACTION OF CARBOXYMETHYLCHITIN IN THE PRESENCE OF TETRADECYLTRIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE

Yu.G. Bogdanova, V.D. Dolzhikova, V.G. Babak, G.A. Vikhoreva

(Division of Colloid Chemistry)

**Wetting and modifying action of aqueous solutions of carboxymethylchitin (CMCh) in tetradecyltrimethylammonium (TDTAC) chloride presence with respect to polymers (Teflon and polystyrene) were studied at the molar ratio of CMCh/TDTAC 1:0,001. It was showed that the efficiency of wetting action of complex CMCh/TDTAC formed in solutions is determined by one's high surface activity at the liquid/air interface. Modifying effect of CMCh/TDTAC solutions depends on one's concentration and the surface energy of polymer.**