

Оксана ГЕРЦИК¹, Наталія ДУЛЬЦЕВА², Надія СЕНЬКІВ³

ВПЛИВ ГІДРАТАЦІЇ НА ПАРАМЕТРИ МІЦЕЛ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН (ПАР)

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів

²Інститут патології крові та трансфузійної медицини МАН України, Львів

³Львівський Медичний інститут

Зі збільшенням концентрації ПАР ступінь гідратації міцелярних структур зменшується зі зміною їхньої форми від сферичної до паличкоподібної. Зменшення гідратації проходить ступінчасто в тих самих вузьких інтервалах концентрацій, де відбувається перебудова міцел.

У медицині постійно збільшується потреба в системах, які контролюють вивільнення медикаментів, у полімерних імплантатах і мікрокапсулах. Використання концентрованих розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР) дає подібний ефект регуляції, як і нагромаджуючі структури організму [1, 2].

Солюбілізовані системи в медицині можна застосовувати обмежено. Надто високі концентрації ПАР можуть ушкоджувати тканини, а також знижувати термодинамічну активність лікарських препаратів. Порівняно невисокі (до критичної концентрації міцелоутворення) концентрації ПАР підвищують розчинність медикаментів і пропускну здатність мембран [3].

Використання поверхнево-активних речовин у медицині традиційно ґрунтується на таких найважливіших властивостях їхніх розчинів — зниженні поверхневого натягу і здатності розчиняти (солюбілізувати) малорозчинні у воді органічні речовини.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Водні розчини поверхнево-активних речовин мають дві основні тенденції: вибіркочуву адсорбцію молекул на поверхні поділу фаз і утворення в об'ємі всього розчину специфічних міцелярних структур. Молекулярна організація цих структур, що зумовлюється слабкою взаємодією між гідрофобними та гідрофільними силами, електролітним складом розчину, впливом органічних додатків та іншими факторами, виражається у здатності створювати міцели при певній величині критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) [4].

Форма і розміри міцел залежать також від сил, які діють в розчині, наприклад, зв'язування протийонів, гідратація. Ці фактори, безсумнівно, впливають на солюбілізацію медикаментів чи токсичних речовин у міцелах. У першому випадку відбувається цільовий транспорт слабозрочинних у водному середовищі лікарських препаратів [5], а в другому — поглинання міцелярними розчинами не тільки токсичних мономерів, а й отруйних білків шляхом вбудовування їх у міцелярні структури та прискореного виведення з організму.

У водних міцелярних розчинах, як і в розчинах неорганічних солей, відбувається взаємодія між частинками розчиненої речовини та молекулами розчинника. Безсумнівною є участь води у формуванні міцелярних агрегатів, але і ці агрегати, як і мономерні ПАР змінюють структуру води [6]. Введення молекул ПАР у воду призводить до зниження ентальпії, а також зменшення парціальної і мольної ентропії паралельно з ростом теплоємності розчинення, тобто виявляється структурно-стабілізуюча дія [7, 8]. Утворення гідратних комплексів довкруги гідрофільних груп зумовлює колоїдно-хімічні властивості ПАР [9, 10].

Величину гідратації кількісно характеризують числом гідратації, тобто кількістю молекул води, які рухаються разом з міцелом у розчині. Число гідратації можна визначити вимірюванням в'язкості або дифузії. Треба враховувати електров'язкісний ефект, шорсткість і асиметрію міцел. Числа гідратації натрію додецилсульфату і тетрадецилтриметиламонійхлориду 9 і 5 молів H_2O /моль ПАР відповідно. Для більшості відомих ПАР середнє число гідратації коливається від 8 до 10 молів H_2O /моль ПАР. Ці величини набагато менші, ніж числа гідратації, потрібні для створення рівномірного моношару. Визначення спін-граткового часу релаксації протонів вуглеводневих радикалів міцели та кінетичних досліджень свідчать про глибинне зволоження міцел аж до 2-атомів карбону.

У літературі [11] відомі так звані фьордові моделі, де передбачено проникнення води аж до центра міцелярного ядра, а також рифові, в яких молекули води концентруються тільки в околі йонних груп. Існує і проміжна сферична модель, з числом агрегації близьким до 60 і радіусом $23 \pm 1.5 \text{ \AA}$ з глибокими впадинами між окремими алкільними ланцюгами. Більша частина ланцюгів має по 6 незахищених атомів вуглецю поза ядром, до яких може проникати вода. Ядро для такої моделі є місцем контакту вуглеводневих ланцюгів з діелектричною проникністю близькою до чистих вуглеводнів.

У теоріях гідратації міцел закладено певні протиріччя, які зумовлюють нові дослідження в цьому напрямі, що цікаві для фізико-хімії колоїдів, для біофізики.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Гідратація охоплює всі взаємодії, які виникають між речовиною і розчинником. Експериментально визначене число гідратації залежить від методу, чутливого до певних видів гідратації. Ульт्राакустичним методом визначається найміцніше зв'язана вода першої оболонки. Тому ступінь гідратації, визначений цим методом менший, порівняно із визначеним віскозиметрично.

В'язкість досліджуваних розчинів ми вимірювали за допомогою віскозиметра Убелоде. Час витікання розчину визначали з точністю до ± 0.1 с. Середнє відхилення для 6–7 вимірів ± 0.1 с. Час витікання бідистилату при $(25.00 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ для цього віскозиметра (80.9 ± 0.1) с. Розчин фільтрували через мембранний фільтр.

Загалом ступінь гідратації міцели визначають за різницею молярних об'ємів гідратованої (V'_m) і негідратованої (V_m) міцелярної фази

$$W = \frac{(V'_m - V_m)}{V_{H_2O}},$$

де V_{H_2O} - молярний об'єм води $1.74 \cdot 10^{-5}$ м³/моль.

Молярний об'єм гідратованої міцелярної фази визначено з віскозиметричних даних

$$\eta_m = [\eta]_m + aC_m.$$

Тут $[\eta]_m = v \cdot V'_m$ — характеристична в'язкість міцел; $a = \mu \cdot V_m^2$ — стала, що характеризує міжміцелярну взаємодію.

Коефіцієнти μ і v пов'язані залежністю $\mu = kv^2$, де $k = a/[\eta]_m^2$. Значення a і $[\eta]_m$ визначено з залежності $\eta_m = f(C_m)$.

Для дослідження ми вибрали дві поверхнево-активні сполуки: натрію олеат $C_{17}H_{33}COONa$, $M_m = 304.45$ та натрію лінолеат $C_{17}H_{29}COONa$, $M_m = 300.42$, нетоксичні для живих організмів. Розчини готували на бідистилаті.

Для оцінки чистоти продуктів використано елементний аналіз. Теоретичні й аналітичні дані збігалися до $\pm 0.3\%$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

З рис. 1 видно, що при поступовому збільшенні концентрації ПАР виявляються дві області ККМ.

З цих даних визначено константу μ і гідратований міцелярний об'єм V'_m . Визначені параметри наведено в табл. 1.

Збільшення величини μ свідчить про підвищення частки гідродинамічної взаємодії у загальну в'язкість розчину ПАР при концентрації вищій за ККМ₂. Молярний об'єм V'_m дещо зменшується. Такий експериментальний результат відбувається за рахунок асиметризації міцел при вищих концентраціях ПАР. В цій області, вище за ККМ_{II}, характеристична в'язкість $[\eta]_m$ зменшується, а величина параметра a росте, що, очевидно, зумовлено збільшенням гідродинамічної міжміцелярної взаємодії при збільшенні концентрації ПАР.

Об'єм негідратованої міцелярної фази V_m ПАР розраховували як адитивну величину за структурними формулами натрію олеату та лінолеату, використовуючи дані [12] молярних Ван-дер-Ваальсівських об'ємів їхніх функціональних груп (табл. 2).

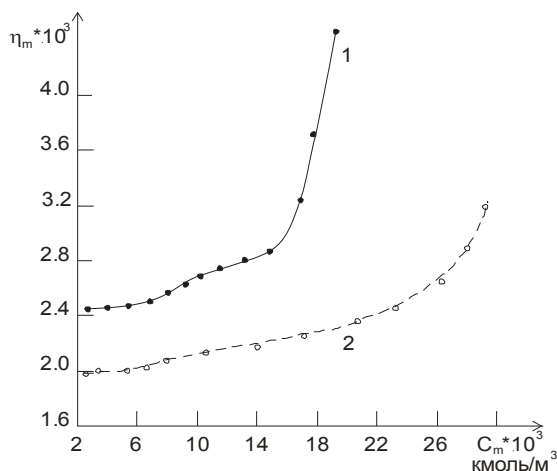


Рис. 1. Залежність приведеної в'язкості розчину натрію олеату (1) та лінолеату (2) від їхньої концентрації C_m .

Таблиця 1

Гідродинамічні параметри міцелярних розчинів олеату та лінолеату натрію ($\nu=2.5$)

Параметри розчину	Натрію олеат		Натрію лінолеат	
	до ККМ _I	ККМ _I –ККМ _{II}	до ККМ _I	ККМ _I –ККМ _{II}
$[\eta]_m \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{моль}$	2.48	2.09	2.00	1.83
a	0	4.25	0.40	1.91
μ	0	6.23	0.65	3.58
$V'_m \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{моль}$	0.99	0.83	0.79	0.73

Таблиця 2

Параметри гідратації (V_m , W) та фактор форми (ν), досліджуваних ПАР

Параметри гідратації	Натрію олеат		Натрію лінолеат	
	до ККМ _I	ККМ _I –ККМ _{II}	до ККМ _I	ККМ _I –ККМ _{II}
$V_m \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{моль}$	0.297	0.296	0.269	0.269
W	40	31	30	26
ν	2.51	2.78	2.52	2.89

Визначивши густину досліджуваних ПАР, $\rho=m/V$ (кг/м³), знаходимо $V=(M_m/m) \cdot \nu$. Припускаючи, що при переході в міцелярний стан його міцелярний об'єм збільшиться на 10% (оскільки ядро міцели рідиноподібне), обчислюємо значення V_m , яке використовуємо для розрахунку ступеня гідратації W за наведеною формулою (див. табл. 2).

Отже, зі збільшенням концентрації ПАР, ступінь гідратації міцелярних структур зменшується зі зміною їхньої форми від сферичної до паличкоподібної. Зменшення гідратації відбувається стрибкоподібно в тих

самих вузьких інтервалах концентрацій, де відбувається перебудова міцел, тобто зміна їхньої форми, чисел агрегації, площі поверхні поділу фаз міцела/вода.

Міцели натрію лінолеату мають вищий ступінь гідратації і більшу міжфазову площу, яка припадає на одну полярну групу молекули міцелярної ПАР порівняно з натрій олеатом. Це свідчить також про вищу симетрію міцел натрію лінолеату. Очевидно, в цьому виявляється його вища ненасиченість.

Враховуючи велику міжфазову площу міцел натрію лінолеату, ступінь гідратації, можна зробити висновок, що така поверхнево-активна речовина придатніша для солюбілізації та поверхневої адсорбції гідрофільно-гідрофобних органічних молекул.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Stopar D., Spruijt R.B., Wolfs C.J., Hemminga M.A.* Structural characterization of bacteriophage M 13 solubilization by amphiphiles // *Biochim. Biophys. Acta.* — 2002. — Vol. 1594, № 1. — P. 54–63.
2. *Croy S.R., Kwon G.S.* Polymeric micelles for drug delivery // *Curr. Pharm. Des.* — 2006. — Vol. 36. — № 12. — P. 4669–4684.
3. *Zgoda M., Nekajski M., Woskowicz M., Lukoszek M.* Equilibrium solubilization of diclofenac by aqueous solutions of the products of lanolin oxyethylenation // *Polym. med.* — 2004. — Vol. 34, № 4. — P. 31–44.
4. Мицеллообразование, солюбилизация, эмульсии / Под ред. *К. Муммел.* — М., 1980. — С. 534.
5. *Patist A., Kanicky J., Shukla P., Shah D.* Importance of micellar kinetics in reaction to technological processes // *J. Colloid Interface Sci.* — 2002. — Vol. 254, № 1. — P. 1–15.
6. *Десноер К.Е., Жоликоэр К.Б.* Гидратация и термодинамические свойства ионов // В кн.: *Современные проблемы электрохимии.* — М., 1971. — С. 11–97.
7. *Poland D.C., Sheraga H.A.* Hydrophobic bonding and micelle stability // *J. Phys. Chem.* — 1965. — Vol. 69, № 7. — P. 2431–2442.
8. *Пчелин В.А.* К вопросу о природе элементов упорядоченных структур в водных растворах дифильных молекул в связи с их гидрофобным взаимодействием // *Колл. журн.* — 1969. — Т. 31, № 1. — С. 231–256.
9. *Rodakiewicz-Nowak J., Maslakiewicz P., Haber I.* The effect of linoleic acid on pH inside sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate reverse micelles in isooctane and on the enzymic activity of soybean lipoxygenase // *Eur. J. Biochem.* — 1996. — Vol. 238, № 2. — P. 549–553.
10. *Davydov D.R., Chebotareva N.A.* Kinetics of soybean lipoxygenase reaction in hydrated reversed micelles // *Biochimie.* — 1989. — Vol. 71, № 4. — P. 573–578.
11. *Menger F.M., Jerkunica J.M., Johnston J.C.* The water content of a micelle interior. The fiord v.c. ret modele // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1978. — Vol. 100, № 5. — P. 4676–4678.

12. *Hoiland H., Vikingstad E.* Partial molal volumes and additivity of group partial molal volumes of alcogole in aqueous solution at 25 and 35 °C // *Acta chem. scand.* — 1976. — Vol. A30, № 3. — P. 182–186.

SUMMARY

Oksana HERTSYK¹, Natalia DULCEVA², Nadiya SENKIV³

THE INFLUENCE OF HYDRATATION ON THE MICELLAE PARAMETERS OF SURFACTANTS

¹ *Ivan Franko National University of Lviv*

² *Institute of Blood Pathology and Transfusion Medicine of the MAS of Ukraine*

³ *Lviv Medical Institute*

The hydration level of micellous structure decreases with the increasing of surfactant concentration. This tendency occurs according to changes of their structure from spherical to stick-like. The lowering of hydration process has stage character and takes place in the same narrow concentration ranges, where the restructuring of micellae occur.