

**О. П. Артикульний^{1,2,*}, М. М. Авдєєв², Є. М. Косячкін^{1,2,3},
В. І. Петренко^{4,5}, І. Сафарік⁶, Л. А. Булавін¹**

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

² Об'єднаний інститут ядерних досліджень, Дубна, Росія

³ Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків, Україна

⁴ Баскський центр матеріалів, застосувань і наноструктур, 48940 Лейоа, Іспанія

⁵ Ікербаск, Фонд науки Басків, 48009 Більбао, Іспанія

⁶ Відділ нанобіотехнологій, Центр біології, Чеське Будейовіце, Чехія

* Відповідальний автор: artykulnyi@gmail.com

НЕЙТРОННІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ МІЦЕЛАМИ АНІОННОЇ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ ТА СИСТЕМОЮ ПОЛІМЕРНОЇ ЩІТКИ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ

Методом дзеркальної нейтронної рефлектометрії було досліджено системи полімерної щітки нейтрального полімеру поліетиленгліколю з молекулярною масою $M_w = 20$ кДа на поверхні кремнієвої підкладки у водному середовищі. Виявлено ефект зміни структури профіля густини полімерної щітки при взаємодії ланцюгів полімеру з міцелами аніонної поверхнево-активної речовини додецилбензолсульфонатної кислоти. Було показано, що ефект, який спостерігався, пов'язаний із процесом утворення молекулярних комплексів між полімером та міцелами в об'ємі розчину, що був нами досліджений раніше методом малокутового розсіяння нейтронів у широкому діапазоні концентрацій поверхнево-активної речовини при різній молекулярній масі полімеру. Щільність насадження молекул полімеру на кремнієву підкладку було досліджено методами рентгенівської рефлектометрії та скануючої атомно-силової мікроскопії.

Ключові слова: міцели, аніонна поверхнево-активна речовина, поліетиленгліколь, полімерна щітка, нейтронна рефлектометрія, малокутове розсіяння нейтронів.

**О. P. Artykulnyi^{1,2,*}, M. M. Avdeev², Ye. M. Kosiachkin^{1,2,3},
V. I. Petrenko^{4,5}, I. Safarik⁶, L. A. Bulavin¹**

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

² Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

³ Institute for Scintillation Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

⁴ BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures, 48940 Leioa, Spain

⁵ Ikerbasque, Basque Foundation for Science, 48009 Bilbao, Spain

⁶ Department of Nanobiotechnology, Biology Centre, ISB, CAS, Ceske Budejovice, Czech Republic

*Corresponding author: artykulnyi@gmail.com

NEUTRON INVESTIGATION OF INTERACTION BETWEEN ANIONIC SURFACTANT MICELLES AND POLY (ETHYLENE GLYCOL) POLYMER BRUSH SYSTEM

A polymer brush system of a neutral polymer poly (ethylene glycol) with a molecular weight of $M_w = 20$ kDa on silicon substrates in an aqueous medium was studied by the specular neutron reflectometry. Structural changes in the density profile of a polymer brush caused by the interaction of polymer chains with micelles of the anionic surfactant dodecylbenzenesulfonate acid were observed. The effect is shown to be related to the formation of molecular polymer-micelle associates in the bulk of the solution, which was previously studied by small-angle neutron scattering in a wide range of surfactant concentrations at various molecular weights of the polymer. The density of the dry polymer layer on the silicon substrate was additionally characterized by X-ray reflectometry and scanning atomic force microscopy.

Keywords: micelles, anionic surfactants, poly (ethylene glycol), neutron reflectometry, polymer brush, small-angle neutron scattering.

REFERENCES

1. S.T. Milner. Polymer brushes. *Science* 251 (1991) 905.
2. B. Zdyrko, I. Luzinov. Polymer brushes by the “grafting to” method. *Macromol. Rapid Commun.* 32 (2011) 859.
3. W.J. Brittain, S. Minko. A structural definition of polymer brushes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 45 (2007) 3505.
4. Y.J. Nikas, D. Blankschtein. Complexation of Nonionic Polymers and Surfactants in Dilute Aqueous Solutions. *Langmuir* 10 (1994) 3512.

5. K.C. Tam, E. Wyn-Jones. Insights on polymer surfactant complex structures during the binding of surfactants to polymers as measured by equilibrium and structural techniques. *Chem. Soc. Rev.* **35** (2006) 693.
6. L.T. Lee. Polymer-surfactant interactions: Neutron scattering and reflectivity. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **4** (1999) 205.
7. O.P. Artykulnyi et al. Impact of poly (ethylene glycol) on the structure and interaction parameters of aqueous micellar solutions of anionic surfactants. *J. Mol. Liq.* **276** (2019) 806.
8. O.P. Artykulnyi et al. On the impact of polyethylene glycol on the structure of aqueous micellar solutions of sodium oleate according to small-angle neutron scattering. *J. Surf. Investig.* **12** (2018) 1142.
9. J. Philip et al. Three Distinct Scenarios under Polymer, Surfactant, and Colloidal Interaction. *Macromolecules* **36** (2003) 9230.
10. B. Cattoz et al. Manipulating interfacial polymer structures through mixed surfactant adsorption and complexation. *Langmuir* **28** (2012) 6282.
11. E. Tombácz et al. Surfactant double layer stabilized magnetic nanofluids for biomedical application. *J. Phys. Condens. Matter.* **20** (2008) 204103.
12. V. Závřšová et al. Magnetic fluid poly (ethylene glycol) with moderate anticancer activity. *J. Magn. Magn. Mat.* **323** (2011) 1408.
13. W.M. de Vos et al. Adsorption of anionic surfactants in a nonionic polymer brush experiments, comparison with mean-field theory, and implications for brush-particle interaction. *Langmuir* **25** (2009) 9252.
14. H. Wang et al. Molecular dynamics study of the adsorption of anionic surfactant in a nonionic polymer brush. *J. Mol. Model.* **20** (2014) 1.
15. E.P.K. Currie et al. Grafted polymers with annealed excluded volume: A model for surfactant association in brushes. *Eur. Phys. J. E* **1** (2000) 27.
16. M. Moglianetti et al. A neutron reflectivity study of surfactant self-assembly in weak polyelectrolyte brushes at the sapphire-water interface. *Langmuir* **27** (2011) 4489.
17. O.P. Artykulnyi et al. Structural investigations of poly(ethylene glycol)-dodecylbenzenesulfonic acid complexes in aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* **308** (2020) 113045.
18. V.I. Petrenko et al. On Enhancement of the Adsorption-Layer Effect at the Metallic Electrode-Liquid Electrolyte Interface in Specular Neutron Reflectometry Experiments. *J. Surf. Investig.* **12** (2018) 651.
19. S.D. Chandradoss et al. Surface passivation for single-molecule protein studies. *J. Vis. Exp.* **86** (2014) 50549.
20. Y. Han et al. Surface activation of thin silicon oxides by wet cleaning and silanization. *Thin Solid Films* **510** (2006) 175.
21. M.V. Avdeev et al. Neutron time-of-flight reflectometer GRAINS with horizontal sample plane at the IBR-2 reactor: Possibilities and prospects. *Crystallogr. Reports* **62** (2017) 1002.
22. V. Ananiev et al. The world's first pelletized cold neutron moderator at a neutron scattering facility. *Nucl. Instruments Methods B* **320** (2014) 70.
23. I.V. Gapon et al. Structure analysis of aqueous ferrofluids at interface with silicon: Neutron reflectometry data. *J. Phys: Conf. Ser.* **848** (2017) 012015.
24. A. Nelson. Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT. *J. Appl. Crystallogr.* **39** (2006) 273.
25. K.L. Linegar et al. Hydrodynamic radius of polyethylene glycol in solution obtained by dynamic light scattering. *Colloid J.* **72** (2010) 279.
26. J.S. Pedersen. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: Modeling and least-squares fitting. *Adv. Colloid Interface Sci.* **70** (1997) 172.
27. L.A. Bulavin et al. Measurements of structural and electrostatic parameters and surface tension of micelles of an ionic surfactant versus concentration, ionic strength of solution and temperature by small-angle neutron scattering. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **131** (1998) 137.
28. E. Ruckenstein, G. Huber, H. Hoffmann. Surfactant Aggregation in the Presence of Polymers. *Langmuir* **3** (1987) 382.
29. R. Mészáros, I. Varga, T. Gilányi. Effect of polymer molecular weight on the polymer/surfactant interaction. *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 13538.
30. H.L. Chen, C.C. Ko, T.L. Lin. Self-assembly in the bulk complexes of poly(ethylene-oxide) with amphiphilic dodecylbenzenesulfonic acid. *Langmuir* **18** (2002) 5619.

Надійшла/Received 28.05.2021