

УДК 541(64+18):532.77:539.2

**ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ  
И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

*Анушриева Е. В., Панарин Е. Ф., Наутов В. Д.,  
Семисотнов Г. В., Соловский М. В.*

Методом поляризованной люминесценции изучено влияние алкильных радикалов различной длины на внутримолекулярную подвижность (ВМП) молекул сополимеров винилпирролидона с виниламином (ВП—BNH<sub>2</sub>) состава 90—10%. Алкильные радикалы были присоединены кovalентной связью по аминогруппам сополимера. Изучено также изменение ВМП макромолекул сополимеров ВП—BNHR ( $R=C_nH_{2n+1}$ , где  $n=0, 4, 8, 12, 16$ ) в водных растворах при взаимодействии с молекулами алкилсульфатов (AC)  $C_mH_{2m+1}OSO_3Na$ , где  $m=8, 10, 12, 14, 16$ , для различных соотношений взаимодействующих молекул (в молях мономерного звена)  $\beta=[AC]/[BNHR]$ . Установлено увеличение внутримолекулярных контактов при изменении  $\beta$  от 0 до 1 (2) и их уменьшение при дальнейшем увеличении доли алкилсульфатов в растворе. На основании экспериментальных данных о связывании молекул акридинового оранжевого с системой ВП—BNHR+AC обнаружено, что в интервале  $\beta=0—0,3$  в основном происходит парное взаимодействие алкильных радикалов.

Многие физиологически активные вещества с физико-химической точкой зрения представляют собой дифильные ионы, и их взаимодействие с белками, нуклеиновыми кислотами, полисахаридами и другими биополимерами лежит в основе важных жизненных процессов. Однако сложность строения и многокомпонентность природных объектов затрудняют понимание механизмов взаимодействия. В связи с этим исследование модельных систем типа водорастворимый синтетический полимер, полиэлектролит (ПЭЛ) — поверхностью-активное вещество (ПАВ) представляется целесообразным с целью выяснения влияния строения каждого из компонентов системы на закономерности межмолекулярных взаимодействий.

Настоящая работа посвящена исследованию межмолекулярных взаимодействий в растворах ПЭЛ — ПАВ и конформационных превращений макромолекул ПЭЛ под действием ПАВ.

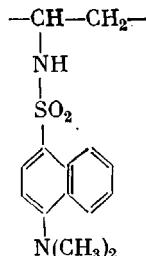
Для установления конформационных превращений макромолекул ПЭЛ под действием дифильных ионов ПАВ мы исследовали внутримолекулярную подвижность (ВМП) полимера. Высокая чувствительность ВМП полимера к различным типам конформационных превращений макромолекул была продемонстрирована в [1, 2]. В работах, посвященных изучению межмолекулярных взаимодействий в растворах ПЭЛ—ПАВ методом потенциометрического титрования, установлено, что связывание ионов ПАВ молекулами ПЭЛ сопровождается образованием ассоциатов ПАВ на макромолекулах ПЭЛ [3, 4].

В настоящей работе для наблюдения за процессом формирования ассоциатов ПАВ на макромолекулах ПЭЛ в качестве индикатора изменения межмолекулярных взаимодействий в системе ПАВ — ПЭЛ были использованы ионы акридинового оранжевого (АО). В параметрах поляризованной люминесценции АО в растворах ПЭЛ проявляются закономерности связы-

вания АО макромолекулами ПЭЛ, зависящего от строения молекул ПЭЛ, в первую очередь от характера распределения по молекулам ПЭЛ заряженных групп и неполярных участков [2, 5].

Для изучения конформационных превращений в макромолекулах ПЭЛ под действием дифильных ионов ПАВ в качестве объектов исследования были выбраны ПЭЛ катионного типа, сополимер винилпирролидона (ВП) с виниламином ( $\text{BNH}_2$ ) состава 90–10%, молекулярной массы  $(60\text{--}80)\cdot 10^3$  и алкилсульфаты строения  $\text{R}'\text{OSO}_3\text{Na}$  с различной длиной алкильного радикала  $\text{R}'=\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  ( $\text{R}'=\text{C}_8\text{H}_{17}$ ;  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ;  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ;  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ). Чтобы выявить конформационные изменения ПЭЛ, обусловленные изменением закономерностей связывания ПАВ молекулами ПЭЛ, были исследованы молекулы сополимеров ВП –  $\text{BNH}_2$  с ковалентно присоединенными к каждой аминогруппе сополимера алкильными заместителями разной длины ( $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ;  $\text{C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ;  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ). Переход от молекул ВП –  $\text{BNH}_2$  в системе ПЭЛ – ПАВ к молекулам ВП –  $\text{BNHR}$  позволил нам также установить зависимость связывания ПАВ от строения ПЭЛ и конформационные изменения под действием ПАВ в молекулах ПЭ различного строения при увеличении содержания в них неполярных групп.

Сополимер ВП и  $\text{BNH}_2$  получали по методу [6]. В качестве люминесцирующих меток (ЛМ) для исследования ВМП полимера использовали диметиламинонафтальинсульфокислотные группы. Данзилирование сополимера данзилхлоридом проводили в ДМФ при комнатной температуре и соотношении  $\text{NH}_2$ -групп к данзилхлориду 10 : 1. Полимер выделяли осаждением в серный эфир и очищали гелевой хроматографией на сепадексе LH-20 с использованием этанола в качестве элюента. Содержание метченых групп определяли спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-4А. Сополимер ВП –  $\text{BNH}_2$ , содержащий ЛМ, имел следующее строение звена:



Количество ЛМ в сополимерах – одна ЛМ на 125 звеньев сополимера.

Алкилирование сополимера ВП и  $\text{BNH}_2$  различными иодистыми алкилами проводили в ДМФ или смеси  $\text{CHCl}_3$  и ДМФ в соотношении 1 : 1,2–1,4 при температуре 60–100° в зависимости от строения иодистого алкила в течение 4–8 час., после чего полимер выделяли осаждением в смесь эфира с ацетоном и сушили в вакууме. Степень алкилирования составляла 98–100%.

Чтобы удалить иод, являющийся эффективным тушителем люминесценции, сополимеры переводили в OH-форму на ионообменной смоле ЭДЭ-10-П, нейтрализовали  $\text{HCl}$  и выделяли лиофильно. Окончательную очистку для удаления люминесцирующих примесей проводили на колонках с сепадексом LH-20.

Времена релаксации, характеризующие ВМП полимера, определены методом поляризованной люминесценции по известной методике [1, 2]. Поляризация люминесценции  $P$  измерялась на установке, описанной в [2, 6]. Значения длительности люминесценции  $\tau_f$  для всех исследуемых систем были измерены на флуориметре ГОИ ИФ-39\*.

Исследование ВМП молекул ПЭЛ строения ВП –  $\text{BNH}_2$  и ВП –  $\text{BNHR}$  с алкильными заместителями  $\text{R}$  различной длины показало резкое увеличение времен релаксации  $\tau_w$ , характеризующих ВМП полимера, в воде с увеличением длины  $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  (начиная с  $n=10$ ). Уменьшение ВМП в сополимерах с алкильными заместителями обусловлено гидрофобными взаимодействиями алкильных заместителей в водных средах. В метаноле наблюдается лишь незначительное изменение ВМП сополимера при увеличении длины алкильного заместителя (табл. 1). Кроме того, так как звенья с алкильными заместителями заряжены, существенным оказывается изменение ионной силы водно-солевого раствора. Внутримолекулярные взаимодействия алкильных заместителей с большим числом  $n$  угле-

\* Авторы глубоко признательны В. И. Широкову и Т. В. Веселовой за работу по измерению  $\tau_f$ .

родных атомов заметно усиливаются при увеличении ионной силы раствора до  $0,25\text{ M}$  NaCl в результате экранировки заряженных групп, препятствующих слипанию неполярных боковых цепей. Последнее проявляется также в компактизации всей макромолекулы, в уменьшении характеристической вязкости  $[\eta]$  раствора ПЭЛ при увеличении длины алкильного

Таблица 1

Зависимость времен релаксации  $\tau_w^{\text{пп}}$  (ВМП) сополимеров ВП – BNHR ( $R=C_nH_{2n+1}$ ) в воде, в водно-солевых растворах (NaCl), в метаноле и характеристической вязкости растворов исследуемых сополимеров в  $0,5\text{ M}$  KCl при  $25^\circ$  от длины алкильного заместителя R  
(Значения приведены для вязкости воды,  $\eta_{\text{пп}}=0,89\text{ cP}\cdot\text{as}$ )

Растворитель	$n$				
	0	4	8	12	16
$\tau_w^{\text{пп}}, \text{нсек}$					
Вода	20	20	22	67	126
$0,25\text{ M}$ NaCl	20	–	24	85	147
$0,5\text{ M}$ NaCl	20	–	24	83	не растворяется
Метанол	17	–	–	–	24
$[\eta], \text{д.л./г}$					
$0,5\text{ M}$ KCl	0,30	0,29	0,29	0,14	–

Таблица 2

Значения времен релаксации  $\tau_w$  (ВМП) для сополимеров ВП – BNHR в водных растворах октилсульфата и додецилсульфата при  $\beta_{\text{макс}}$  (при значениях  $\beta$ , соответствующих максимальным изменениям ВМП сополимера под действием алкилсульфата)  
( $n$  – число углеродных атомов в радикале алкилированного сополимера ВП – BNHR (90–10%))

AC	$n$					
	0	4	8	12	16	
$C_8$	$\beta_{\text{макс}}$ $\tau_w, \text{нсек}$	15 33	30 46	40 84	7 110	11 160
$C_{12}$	$\beta_{\text{макс}}$ $\tau_w, \text{нсек}$	1–2 106	0,7 120	0,7 130	1 180	0,8 250

заместителя (табл. 1). Для всех исследуемых сополимеров строения ВП – BNHR ( $R=H$  или  $C_nH_{2n+1}$ ,  $n=4, 8, 12, 16$ ) установлено уменьшение ВМП (рост значений  $\tau_w$ ) при введении в раствор ПЭЛ дифильных ионов алкилсульфатов (AC) в количестве, не превышающем содержание заряженных  $BNH_3^+$  (или  $BNH_2^+R$ ) звеньев в сополимере ВП – BNHR, т. е. до значения  $\beta=[AC]/[BNHR]=1$ , где  $[AC]$ ,  $[BNHR]$  – мольное содержание AC- и BNHR-звеньев. Чем больше алкильный заместитель в ионах AC ( $R'OSO_3Na$ ,  $R'=C_mH_{2m+1}$ ), вводимых в раствор ПЭЛ (для  $m>8$ ), тем эффективнее его участие в образовании внутрицепных контактов в макромолекулах ПЭЛ (табл. 2, рис. 1, 5). Значения  $\tau_w$  для системы ВП –  $BNH_2$  – AC близки к значениям  $\tau_w$  для ВП – BNHR с ковалентно присоединенными алкильными заместителями в растворах с высокой ионной силой (табл. 1).

Рассмотрим подробнее взаимодействие макромолекул ВП–BNH<sub>2</sub> в воде с различными АС, или изменение ВМП исследуемого ПЭЛ при изменении  $\beta = [AC]/[BNH_2]$ . Уменьшение ВМП полимера при увеличении  $\beta$  от 0 до 1 (рис. 1) означает, что при увеличении содержания дифильных ионов ПАВ в растворах ПЭЛ их действие на макромолекулы ПЭЛ усиливается. Это связано не только с посадкой ионов АС на макромолекулы ПЭЛ, но и с взаимодействием алкильных радикалов АС друг с другом на макромо-

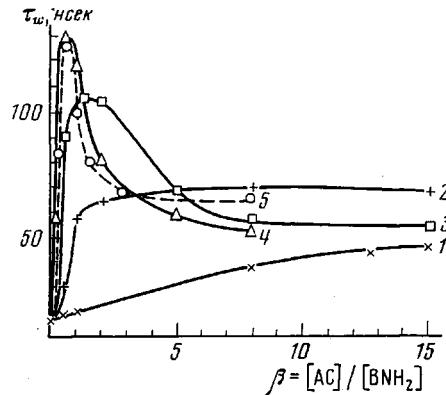


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\tau_w$  от содержания АС  $\beta$  в водном растворе для сополимера ВП и BNH<sub>2</sub> (90–10%) и АС с различной длиной алкильного радикала R';  $m=8$  (1), 10 (2), 12 (3), 14 (4) и 15 (5). Концентрация полимера 0,5 мг/мл

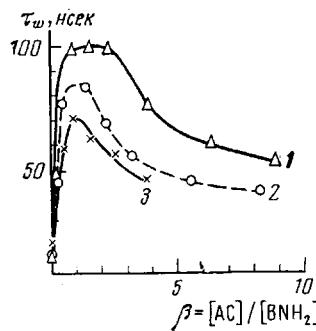


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\tau_w(\beta)$  в водном и водно-солевом растворах сополимера ВП и BNH<sub>2</sub> и АС ( $m=12$ ) при различных концентрациях сополимера в растворе: 1 – 0.5; 2 – 5 мг/мл в воде; 3 – 0,5 мг/мл в 0,5 M NaCl

лекулах ПЭЛ. Только посадка АС на ПЭЛ даже при ковалентном связывании алкильных радикалов с ПЭЛ (ср.  $\tau_w$  в метаноле, табл. 1) незначительно изменяет ВМП полимера. Наибольшее уменьшение ВМП полимера ВП–BNH<sub>2</sub>, наблюдается при значениях  $\beta=[AC]/[BNH_2]$ , близких к двум (для АС ( $m=12$ )), когда на каждую заряженную группу ПЭЛ приходится 2 иона АС. Для АС ( $m=14$ ) наибольшее уменьшение ВМП происходит при меньших значениях  $\beta=0,6$ . При увеличении содержания АС в растворах ВП–BNH<sub>2</sub> выше эквимольного, т. е. для  $\beta>1$ , (или для  $\beta>2$ ), для АС с большим числом углеродных атомов ( $m>10$ ) ВМП полимера либо перестает изменяться при увеличении  $\beta$ , если  $m=10$ , либо увеличивается, если  $m>10$ ; времена релаксации  $\tau_w$  уменьшаются (рис. 1).

Появление максимума на кривых  $\tau_w(\beta)$  указывает на существенное изменение межмолекулярных взаимодействий в растворах ПЭЛ–АС, на значительное изменение числа (или природы) внутрицепочных контактов в макромолекулах ПЭЛ в растворах АС. Эти данные означают, что в растворах исследуемых ПЭЛ–АС при  $\beta=1$  реализуется комплекс АС–ПЭЛ определенного строения (I); при значительном избытке АС (при  $\beta>1$ ) образуется комплекс АС–ПЭЛ иного, отличного от I, строения (II). Превращение комплекса I в комплекс II зависит от длины алкильного радикала в АС и происходит лишь при  $m>10$ . При этом с увеличением  $m$  (если  $m>10$ ) резкость превращения комплекса I в комплекс II увеличивается. Если комплекс I стабилизирован внутрицепочечными контактами дифильных ионов АС, связанных с заряженными группами ПЭЛ, то комплекс II лишь электростатическим взаимодействием заряженных групп ПЭЛ с мицеллой, образованной дифильными ионами АС. И внутрицепочные контакты в макромолекулах ВП–BNH<sub>2</sub>, связавших АС, и мицеллы

АС, стабилизированные гидрофобными взаимодействиями неполярных алкильных радикалов АС, реализуются лишь в воде и не проявляются в метаноле. Значения  $\tau_w$  для системы ВП—BNH<sub>2</sub>—АС в метаноле (например, при  $\beta=1$ ) не отличаются от значений  $\tau_w$  для сополимера ВП—BNH<sub>2</sub> в отсутствие АС. Проявление максимума на зависимостях  $\tau_w(\beta)$  является следствием двух процессов, влияющих на ВМП полимера противоположным образом. Образование внутрицепных контактов алкильных радикалов

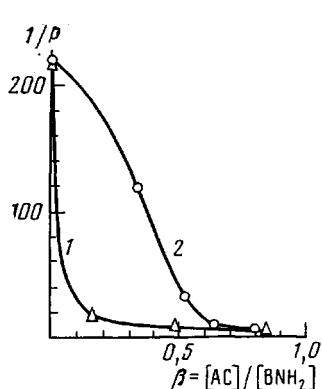


Рис. 3

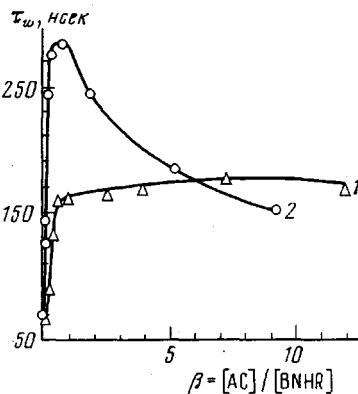


Рис. 5

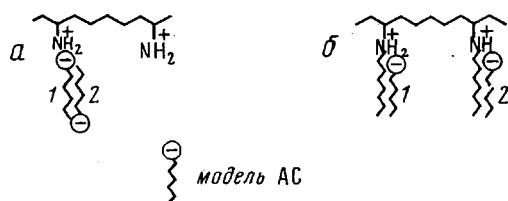


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость обратной величины поляризации люминесценции ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 540 \text{ нм}$ )  $1/P$  АО в водных растворах немеченных молекул сополимера при изменении содержания АС  $\beta$  ( $m=12$ ):

1 — ВП — BNH<sub>2</sub> — АС; 2 — ВП — BNHR — АС. Концентрация АО в растворе  $10^{-5} \text{ моль/л}$ , концентрация полимера —  $0,5 \text{ мг/мл}$

Рис. 4. Возможная схема связывания АС макромолекулами:

а — ВП — BNH<sub>2</sub>, б — ВП — BNHR при  $\beta < 0,3$ ; 1 и 2 — расположение последовательно связываемых ионов АС макромолекулами

Рис. 5. Зависимость  $\tau_w$  для ВП и BNHR ( $n=12$ ) от содержания  $\beta$  АС в водном растворе для АС с различной длиной R' при  $m=8$  (1) и 12 (2). Концентрация полимера  $0,5 \text{ мг/мл}$

ионов ПАВ, связанных с ПЭЛ электростатическими взаимодействиями, приводит к компактизации макромолекул ПЭЛ и уменьшению ВМП. Мицеллообразование ПАВ, выключающее ионы ПАВ из внутрицепных контактов в макромолекулах ПЭЛ, увеличивает ВМП макромолекул в растворах ПЭЛ—АС.

Превращение комплекса I в системе ВП—BNH<sub>2</sub>—АС в комплекс II или процесс мицеллообразования АС на макромолекулах ВП—BNH<sub>2</sub> происходит тем эффективнее, чем больше длина алкильного заместителя в АС, чем выше ионная сила раствора и чем выше концентрация АС в растворе при одинаковых значениях  $\beta$  (рис. 1, 2). Существенная зависимость вероятности перестройки комплекса I в комплекс II от концентрации взаимодействующих компонентов при одинаковых значениях  $\beta$  (рис. 2) указывает на значительную роль межмолекулярных контактов

ионов АС (образование мицелл) в перестройке комплекса I в комплекс II в системе ПЭЛ – АС в водных растворах.

Мы попытались изучить механизм формирования мицелл ПАВ на макромолекулах ПЭЛ и подвижность алкильных радикалов дифильных ионов ПАВ, связанных с макромолекулой ПЭЛ. Для этого мы вводили в раствор ПЭЛ-ПАВ в меточных количествах ( $10^{-5}$  моль/л) ионы акридинового оранжевого (АО), которые связываются в воде без образования димеров АО участками макромолекул с высокой концентрацией неполярных групп при наличии на макромолекулах небольшого числа отрицательно заряженных групп [2]. В этом случае подвижность ионов АО определяется только подвижностью того участка макромолекулярного образования, с которым связываются ионы АО [2]. Так как таким участком является участок с высокой локальной концентрацией неполярных групп, то можно полагать, что подвижность сорбированного иона АО будет определяться подвижностью АС при разных способах посадки АС на макромолекулы ПЭЛ (комплексы I и II). Взаимодействие АО с катионным ПЭЛ ВП–BNH<sub>2</sub> не реализуется (поляризация люминесценции АО  $P \approx 0$ ). АО связывается с катионным ПЭЛ ВП–BNH<sub>2</sub> лишь при появлении на молекулах ВП–BNH<sub>2</sub> отрицательно заряженных ионов АС. Поэтому связывание ионов АО комплексом ПЭЛ–АС дает не только информацию о подвижности АС на макромолекулах ПЭЛ, но и данные о распределении ионов АС по макромолекулам ПЭЛ при  $\beta < 1$ . На рис. 3 представлены зависимости  $1/P$  люминесценции АО ( $\lambda_{\text{макс}} = 540$  нм) в растворах ВП–BNH<sub>2</sub> и ВП–BNHR при изменении содержания в растворах ионов АС. Эти зависимости показывают, как реализуется связывание АС в исследуемых системах. Данные рис. 3 означают, что в системе ВП–BNHR–АС наиболее предпочтительной, как и в системе ВП–BNH<sub>2</sub>–АС, по крайней мере при  $\beta < 0,3$ , является такая посадка алкильных радикалов АС на заряженные группы ПЭЛ ( $\text{NH}_2^+R$  и  $\text{NH}_3^+$ ), при которой возникают пары АС–R или пары АС. При посадке АС на молекулы ВП–BNH<sub>2</sub> свободный отрицательный заряд появляется сразу при малых  $\beta$ , а при посадке АС на ВП–BNHR лишь при  $\beta = 0,3$ . На рис. 4 представлена возможная схема связывания АС макромолекулами ВП–BNH<sub>2</sub> (a) и ВП–BNHR (b), вытекающая из данных по поляризованной люминесценции АО.

При оценке подвижности алкильных радикалов АС на макромолекулах ПЭЛ по люминесценции АО ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 540$  нм) обнаружено, что при переходе от комплекса I (ВП–BNH<sub>2</sub>–АС,  $m=12$ ,  $\beta=1$ ) к комплексу II ( $\beta > 1$ ) при увеличении содержания АС до  $\beta=6$  подвижность алкильных радикалов лишь незначительно увеличивается ( $\tau_w(\text{AO})$  изменяется от 49 нсек до 43 нсек). ВМП полимера при этом увеличивается почти в 2 раза (рис. 1). По-видимому, это указывает на перестройку комплекса ПЭЛ–АС и такой характер связи АС с полимером при  $\beta > 1$  (электростатическое взаимодействие полимерной цепи с мицеллами АС), при котором подвижность алкильных радикалов перестает изменяться симбатно изменениям подвижности полимерной цепи.

Зависимость ВМП сополимера ВП–BNHR с ковалентно присоединенными алкильными заместителями в водных растворах от содержания АС в растворе  $\tau_w(\beta)$  аналогична зависимости  $\tau_w(\beta)$  для системы ВП–BNH<sub>2</sub>–АС, например для АС ( $m=12$ ) (рис. 5), хотя сами значения  $\tau_w$  различаются. Значит, комплексы типа I и II возможны и для систем ВП–BNHR–АС. Правда, необходимо отметить различие значений  $\beta$  для ВП–BNH<sub>2</sub>–АС и ВП–BNHR ( $n=12$ )–АС ( $m=12$ ), при которых наблюдается увеличение ВМП сополимера (соответственно  $\beta=2$  и  $\beta=1$ ). Это различие в значениях  $\beta$  хорошо объясняется установленными нами особенностями связывания ионов АС молекулами ВП–BNH<sub>2</sub> и ВП–BNHR (рис. 4).

Таким образом, исследование внутримолекулярной подвижности полимерных цепей, взаимодействующих с ПАВ, и подвижности ионов ПАВ на макромолекулах при различных соотношениях ПАВ–ПЭЛ позволяет за-

ключить, что роль ионов ПАВ(AC) при соотношении, эквимольном заряженным группам ПЭЛ, сводится к компактизации макромолекул ПЭЛ за счет увеличения числа контактов между звеньями полимерной цепи ПЭЛ-AC, которые осуществляются вследствие взаимодействия молекул AC, индивидуально связанных с ПЭЛ. При дальнейшем увеличении содержания AC в растворе ВМП полимерной цепи ПЭЛ, взаимодействующей с AC, увеличивается, так как уменьшается число контактов между звеньями ПЭЛ-AC, потому что более предпочтительным становится образование молекулами AC мицелл и связывание макромолекулой ПЭЛ этого коллектива молекул AC.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., А14, 1430, 1972.
2. Е. В. Ануфриева, Диссертация, 1974.
3. М. М. Фельдштейн, А. Б. Зезин, Молекулярная биология, 8, 142, 1974.
4. М. М. Фельдштейн, М. Н. Матросович, А. Б. Зезин, В. И. Швец, Биохимия, 39, 1003, 1974.
5. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Шевелева, Биофизика, 7, 554, 1962.
6. Р. И. Груз, Г. Ю. Верхоглядова, Е. Ф. Панарин, С. Н. Ушаков, Высокомолек. соед., А13, 647, 1971.