

УДК 541.64:535.37

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ
И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
КАТИОННОГО ТИПА
МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

*Анушриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д.,
Соловский М. В.*

Методом поляризованной люминесценции исследовано взаимодействие в воде катионных поверхностно-активных веществ с карбоксилсодержащими полимерами. Показана высокая чувствительность внутримолекулярной подвижности полимера к формированию внутрицепочных контактов в макромолекулах с участием ионов ПАВ. Взаимодействие ПАВ с полимером приводит к компактизации полимерного клубка и внутримолекулярной заторможенности.

Функционирование ионов ПАВ, вводимых в биологическую среду с полимером-носителем, определяется не только долей ионов ПАВ, связанных с полимером. Важной характеристикой для функционирования является взаимодействие ионов ПАВ на полимере-носителе со своим окружением — со звеньями макромолекул или с другими ионами ПАВ, связанными с полимером. Взаимодействие ионов ПАВ на макромолекулах полимера-носителя со своим окружением приводит к изменению внутрицепных контактов в макромолекулах полимера-носителя. Последнее проявляется в изменении внутримолекулярной подвижности полимера-носителя [1]. Именно поэтому такую характеристику макромолекул целесообразно использовать для изучения взаимодействия ионов ПАВ с полимером-носителем. Естественно, участие ионов ПАВ в образовании контактов с функциональными группами макромолекул полимера-носителя или с другими ионами ПАВ на макромолекулах будет зависеть как от химического строения ПАВ, так и от строения и распределения в полимере функциональных групп, взаимодействующих с ним. Речь идет не только о заряженных группах полимера-носителя, с которыми в первую очередь взаимодействуют ионы ПАВ, но и о других контактах с участием ПАВ, главным образом о гидрофобных взаимодействиях неполярных групп. Для изучения роли указанных факторов в образовании контактов в макромолекулах полимера-носителя с участием ПАВ проводится настоящая работа.

Ранее аналогичную задачу мы решали для ПАВ анионного типа и полимеров-носителей, содержащих звенья виниламина — сополимеров виниламина с винилпирролидоном (ВП) и алкилированного виниламина с ВП [1]. В настоящей работе выбраны ПАВ катионного типа (табл. 1) и полимеры-носители — сополимеры ВП с карбоксилсодержащими звеньями метакриловой (МАК) или кротоновой кислот. Взаимодействие катионных ПАВ с карбоксилсодержащими гомополимерами изучалось в работах [2, 3].

Таблица 1

Химическое строение ПАВ

ПАВ	Химическая формула
Солянокислый дециламин (I)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl}^- \\ \quad \\ \text{H}-\text{N}^+-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$
Диметилбензилалкиламмоний-хлориды (II)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Cl}^- \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{N}^+-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \quad (n=9, 11, 13) \end{array}$
Триэтиллауриламмонийхлорид (III)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}^+-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Сополимеры ВП – кротоновая кислота и ВП – МАК получали по методу [4]. Сополимеры содержали от 8 до 22 мол.% карбоксильных групп, а их среднечисленная молекулярная масса составляла $(50-100) \cdot 10^3$. Присоединение люминесцирующих групп к указанным сополимерам осуществлялось по ранее разработанной методике [5] реакцией антрилдиазометана с карбоксильными группами звеньев кислот в метаноле¹. Очистку сополимеров от непрореагировавших низкомолекулярных люминесцирующих примесей проводили многократным переосаждением сополимеров из метанола в серный эфир с последующей двукратной фильтрацией их этанольных растворов через колонку с гелем сефадекса LH-20. Количество люминесцирующих меток (антрилацилоксистановых групп в меченых сополимерах), определенное спектрофотометрически, – 1 метка на 500–1000 мономерных звеньев.

Галогениды диметилбензилалкиламмония получали путем алкилирования диметилбензиламина (ДМБА) соответствующими иодистыми алкилами из ряда $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{I}$ ($n=9, 11, 13$). ДМБА был синтезирован из бензиламина по способу [6] и имел следующие константы: т. кип 333–334К/1333 н·м⁻², n_D^{20} 1,5028; MR_D 43,85 (расчетное значение MR_D 44,10). Иодистые алкилы очищали перегонкой в вакууме. Реакцию алкилирования проводили в течение 6 ч при 373К, используя двукратный по отношению к ДМБА мольный избыток алкилирующего агента. Продукт реакции выделяли осаждением в серный эфир, сушили в вакууме и трижды перекристаллизовывали из этилацетата. Степень чистоты иодидов диметилбензилалкиламмония оценивали по данным элементного анализа на С, Н, N и I. С целью улучшения растворимости в воде полученные катионные ПАВ переводили в ОН-форму, пропуская их водно-спиртовые растворы через колонку с анионообменной смолой ЭДЭ-10П. Вышедшие из колонки растворы нейтрализовали НСl, этанол испаряли в вакууме, а диметилбензилалкиламмонийхлориды выделяли путем люофильной сушки. Триэтиллауриламмонийхлорид получали из триэтиламина и додецилиодида по аналогичной методике, а солянокислый дециламин – при действии концентрированной соляной кислоты на дециламин.

Времена релаксации τ_w , характеризующие внутримолекулярную подвижность макромолекул полимера, определяли методом поляризованной люминесценции по известной методике [7, 8]. Поляризацию люминесценции измеряли на установке, описанной в работах [8, 9]. Значения длительности люминесценции для исследованных систем были измерены на флуориметре ГОИ ИФ-39².

Катионные ПАВ взаимодействуют с заряженными карбоксильными группами кислотных звеньев полимера-носителя. Выбранные сополимеры отличаются не только строением, но и распределением по цепи кислотных звеньев [10, 11], что позволяет варьировать окружение ПАВ на полимере-носителе изменением плотности распределения ПАВ по цепи сополимера (блочное в сополимере ВП – МАК и случайное в сополимере

¹ Авторы благодарят сотрудников ИВС АН СССР М. Г. Краковяка и В. Б. Лущик, которые провели реакцию присоединения люминесцирующих групп к исследованным сополимерам.

² Авторы признательны В. И. Широкову и Т. В. Веселовой за работу по измерению длительности люминесценции.

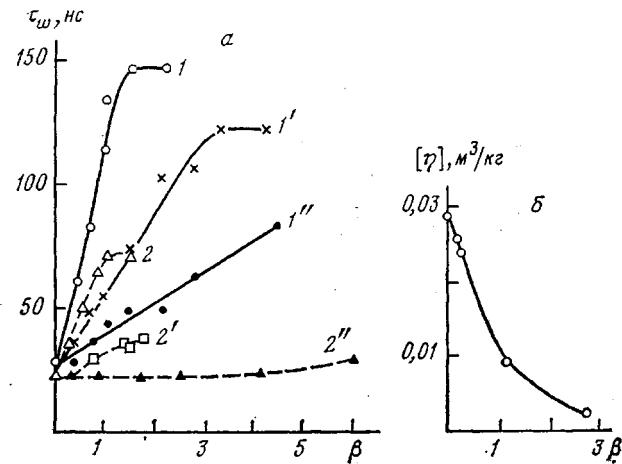


Рис. 1. Изменение внутримолекулярной подвижности макромолекул (а) и характеристической вязкости (б) полимера-носителя при изменении содержания ПАВ II в водном растворе (а) и в 0,1 н. растворе KCl (б) при 298 К и pH 9: а — полимер-носитель ВП-МАК, содержащий 14,5 мол.% МАК (1, 1', 1'') и ВП — кротоновая кислота с 13,2 (2) и 21,6 мол.% кротоновой кислоты (2', 2''); $n=13$ (1, 2), 11 (1', 2') и 9 (1'', 2''); $c_{\text{соп}}=1,0 \text{ кг}/\text{м}^3$; б — полимер-носитель ВП — кротоновая кислота, содержащий 13,6 мол.% кротоновой кислоты; $n=7-20$

ВП — кротоновая кислота). Последнее обстоятельство оказывает существенное влияние на формирование внутрицепных контактов и изменение внутримолекулярной подвижности полимера-носителя (табл. 2, рис. 1, а).

Из табл. 2 следует также, что неравномерность распределения кислотных звеньев по цепи сополимера оказывает влияние на внутримолекулярную подвижность полимера-носителя даже в ионизованном состоянии. Заторможенность этого движения в макромолекулах ВП — МАК по сравнению с внутримолекулярной подвижностью сополимера ВП — кротоновая кислота является следствием гидрофобного взаимодействия неполярных блоков из метильных групп звеньев МАК и особенно ярко проявляется в значениях времен релаксации τ , характеризующих внутримолекулярную подвижность неионизованных макромолекул (рис. 2). Рост внутримолекулярной заторможенности в макромолекулах ВП — кротоновая кислота при подавлении ионизации карбоксильных групп сопровождается компактизацией полимерного клубка (рис. 2).

Влияние длины алкильных заместителей в ионах ПАВ на формирование внутрицепных контактов в макромолекулах полимеров-носителей

Таблица 2

Влияние ПАВ II и строения сополимера на внутримолекулярную подвижность макромолекул полимера-носителя (pH 9,0; $\alpha=1$, $c_{\text{соп}}=1,0 \text{ кг}/\text{м}^3$, 298К)

Строение полимера-носителя	$\tau_w, \text{нс}$			
	$\beta=0$	$\beta=[\text{ПАВ}]/[\text{COOH}] 1,5$		
		$n=9$	$n=13$	$n=11$
ВП — МАК (14,5 мол.% МАК)	27	45	146	
ВП — кротоновая кислота (13,2 мол.% кротоновой кислоты)	22	22	73	

Примечание. α — степень ионизации кислотных групп; τ_w — время релаксации макромолекул; $\beta=[\text{ПАВ}]/[\text{COOH}]$, где [ПАВ] и [COOH] — концентрации ПАВ и карбоксильных групп полимера-носителя в осново-молиях.

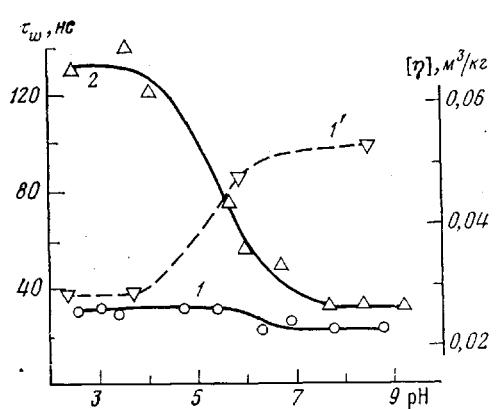


Рис. 2

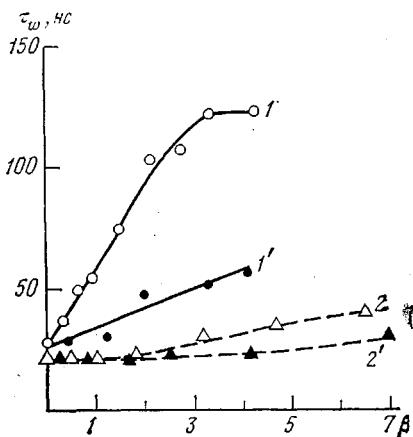


Рис. 3

Рис. 2. Изменение внутримолекулярной подвижности макромолекул полимера-носителя (1, 2) и характеристической вязкости растворов полимера-носителя (1') в воде (1, 2) и в 0,2 н. NaCl (1') при ионизации карбоксильных групп в зависимости от pH растворов при 298 К: 1, 1' — сополимер ВП — кротоновая кислота (13,2 мол.-% кротоновой кислоты), 2 — сополимер ВП — МАК (8,2 мол.-% МАК)

Рис. 3. Изменение внутримолекулярной подвижности макромолекул полимера-носителя в воде (pH 9,0) под действием ионов ПАВ, различающихся строением заместителя при заряженном атоме, но с одинаковыми алкильными заместителями, при изменении содержания ПАВ. Полимер-носитель ВП — МАК, содержащий 14,4 мол.-% МАК (1, 1'), и ВП — кротоновая кислота с 13,2 мол.-% кротоновой кислоты (2, 2'); ПАВ II при $n=11$ (1) и 9 (2'), III (1') и I (2); $c_{\text{соп}}=1,0 \text{ кг}/\text{м}^3$, 298 К

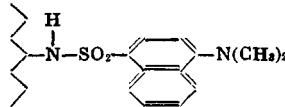
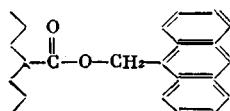
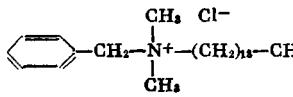
проявляется при сопоставлении значений времен релаксации τ_w , характеризующих внутримолекулярную подвижность макромолекул полимера-носителя, взаимодействующих с ионами (табл. 1; рис. 1, а). С увеличением длины алкильного заместителя ионов ПАВ, связанных с макромолекулами полимера-носителя, увеличивается вероятность образования контактов (или возрастает длительность контактов) ПАВ с неполярными группами полимера или с алкильными заместителями других ионов ПАВ, расположенных на макромолекуле полимера-носителя. Отметим, что более вероятной причиной изменения внутрицепных контактов в макромолекулах полимера-носителя с участием ПАВ является взаимодействие алкильных заместителей его, расположенных на макромолекулах полимера-носителя, друг с другом, как и в сополимерах ВП с виниламином, несущих ионы алкилсульфатов [1]. В этих сополимерах отсутствуют неполярные метильные группы, а изменение внутримолекулярной подвижности под действием ПАВ практически такое же, как в исследованном сополимере (ВП — кротоновая кислота) с равномерным распределением функциональных групп (табл. 3).

Представленные на рис. 1, а данные демонстрируют высокую чувствительность внутримолекулярной подвижности полимеров-носителей к формированию внутрицепных контактов в их макромолекулах с участием ионов ПАВ. Взаимодействие ПАВ с полимером приводит к компактизации полимерного клубка и проявляется в значениях характеристической вязкости $[\eta]$ раствора полимера (рис. 1, б).

С увеличением содержания ПАВ в растворе (при концентрации 0,1—0,5 $\text{kг}\cdot\text{м}^{-3}$) усиливается влияние их на внутримолекулярную подвижность полимера-носителя, отсюда рост внутримолекулярной заторможенности τ_w при увеличении β (рис. 1, а; рис. 3). Но появление объемных заместителей при заряженном атоме ПАВ уменьшает роль ионов ПАВ в формировании внутрицепных контактов в макромолекулах полимера-

Таблица 3

Влияние ПАВ на внутримолекулярную подвижность макромолекул полимера-носителя в водных растворах
 $(c_{\text{сол}}=1,0 \text{ кг/м}^3, \alpha=1, 298\text{K})$

Метка	Полимер-носитель	ПАВ	pH	$\tau_w, \text{ нс}$	
				$\beta=1$	$\beta=0$
	ВП - виниламин (10 мол. % виниламина)	$\text{NaO}_2\text{SO}-\text{(CH}_2\text{)}_{11}-\text{CH}_3$	3,4	94	25
	ВП - кротоновая кислота (13,2 мол. % кротоновой кислоты)	 Cl^-	9,0	73	22

носителя (рис. 3). Вероятно, из-за стерических ограничений, возникающих при подходе заряженной группы ПАВ с объемным заместителем к заряду на полимере-носителе, происходит ослабление электростатического взаимодействия иона ПАВ с заряженной группой полимера-носителя.

Наконец, на взаимодействие ПАВ – полимер, существенное влияние оказывает изменение pH и ионной силы раствора (рис. 4, 5), приводящее к изменению доли заряженных групп в полимере или к изменению

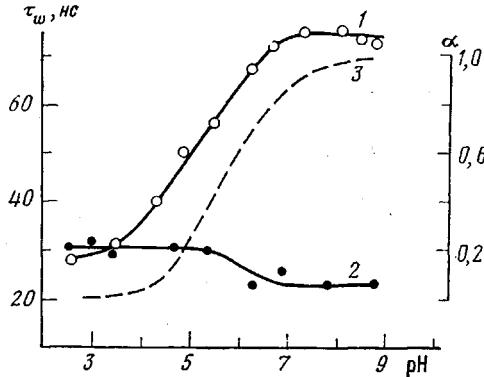


Рис. 4

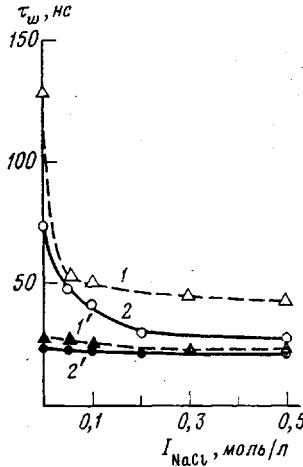


Рис. 5

Рис. 4. Влияние pH на внутримолекулярную подвижность макромолекул полимера-носителя ВП – кротоновая кислота, содержащего 13,2 мол.% кротоновой кислоты, в комплексе с ПАВ II ($n=13$, $\beta=1$) (1) и свободных макромолекул ВП – кротоновая кислота (2), а также на степень ионизации карбоксильных групп (3) в водном растворе; 298 К

Рис. 5. Влияние ионной силы раствора на внутримолекулярную подвижность макромолекул полимера-носителя ВП – МАК, содержащего 14,3 мол.% МАК (1, 1'), ВП – кротоновая кислота с 13,2 мол.% кротоновой кислоты (2, 2') в комплексе с ПАВ II ($n=13$, $\beta=1$) (1, 2) и свободных макромолекул ВП – кротоновая кислота (1', 2') в водно-солевых растворах; pH 9, $c_{\text{сол}}=1,0 \text{ кг}/\text{м}^3$, 298 К

электростатического взаимодействия зарядов ПАВ с заряженными группами полимера-носителя. Более резким воздействием этих факторов на внутримолекулярную подвижность полимеров-носителей, взаимодействующих с ПАВ, оказывается в макромолекулах ВП – МАК с блочным расположением функциональных групп (рис. 5).

Таким образом, для прогнозирования оптимальных условий функционирования системы ПАВ – полимер-носитель, для выбора структуры ПАВ и химического строения полимера-носителя изучение внутримолекулярной подвижности макромолекул полимера-носителя, несущих ПАВ, оказывается весьма перспективным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Семисотнов Г. В., Соловский М. В. Изучение межмолекулярных взаимодействий в водных растворах полимеров и поверхностью-активных веществ. – Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1329.
2. Зезин А. Б., Бакеев Н. Ф., Фельдштейн М. М. Действие ионогенных поверхностно-активных веществ на поли-L-глутаминовую кислоту в водном растворе. – Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 4, с. 279.
3. Фельдштейн М. М., Зезин А. Б. Природа взаимодействия детергентов с полипептидами и синтетическими полизелектролитами. – Молек. биол., 1974, т. 8, № 1, с. 142.
4. Кропачев В. А., Соловский М. В., Акулов Г. П. Синтез меченых тритием сополимеров N-винилпирролидона. – Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9; с. 715.

5. Краковяк М. Г., Ануфриева Е. В., Скороходов С. С. Синтез и сополимеризация антраценсодержащих мономеров акрилового ряда.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1127.
6. Препартивная органическая химия. (Под ред. Вульфсона Н. С.). М.: Госхимиздат, 1959, с. 809.
7. Ануфриева Е. В., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г., Скороходов С. С. Исследование внутримолекулярной подвижности макромолекул в растворе методом поляризованной люминесценции.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1430.
8. Ануфриева Е. В. Поляризованный люминесценция макромолекул с люминесцирующими метками и молекулярное движение в растворах полимеров: Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1973, с. 73.
9. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Шевелева Т. В. Исследование взаимодействия дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) с акридиновым оранжевым методом поляризованной люминесценции.— Биофизика, 1962, т. 7, № 5, с. 554.
10. Ушаков С. Н., Кропачев В. А., Трухманова Л. Б., Груз Р. И., Маркелова Т. М. О сополимеризации кротоновой кислоты с винилпирролидоном.— Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 8, с. 1807.
11. Усманов А. Х. Исследование совместной полимеризации акриловой и метакриловой кислот с винилпирролидоном: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук: Ташкент, НИИ химии и технологии хлопковой целлюлозы Министерства хим. пром-ти, 1976, с. 11.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3.III.1980

**STUDY BY POLARIZED LUMINESCENCE METHOD
OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN AQUEOUS SOLUTIONS
OF POLYMERS AND SURFACTANTS OF CATIONIC TYPE**

*Anufrieva Ye. V., Panarin Ye. F., Pautov V. D.,
Solovskii M. V.*

Summary

The interaction of some cationic surfactants with carboxyl-containing polymers in water has been studied by polarized luminescence method. The high sensibility of intramolecular mobility of a polymer to the formation of intrachain contacts in macromolecules with surfactants ions participation is shown. The interaction of surfactants with polymer results in the compactization of a macromolecular coil and intramolecular retardation.