

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1995, том 37, № 9, с. 1561 - 1565

УДК 541.64:543.422.27

### СПИНОВЫЙ ЗОНД В ПОЛИМЕРНЫХ МИЦЕЛЛАХ. КОМПЛЕКСЫ ПОЛИАКРИЛАТА НАТРИЯ И ДОДЕЦИЛТРИМЕТИЛAMМОНИЙ БРОМИДА<sup>1</sup>

© 1995 г. Ю. А. Захарова\*\*, А. Д. Колбановский\*, Л. А. Криницкая\*,  
В. А. Касаинин\*\*, А. М. Вассерман\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117334 Москва, ул. Косягина, 4

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 07.07.94 г.

Исследована вращательная подвижность спинового зонда в полимерных мицеллярных организованных системах – комплексах додецилтриметиламмоний бромида с поликарблатом натрия и в “свободных” мицеллах додецилтриметиламмоний бромида. При образовании полимерных мицелл вращательная подвижность зонда заметно уменьшается по сравнению с подвижностью зонда в “свободных” мицеллах; это вызвано либо более плотной упаковкой молекул детергента, либо влиянием взаимодействия полимер–ПАВ на молекулярную подвижность детергента. Изменение состава комплекса, независимо от его растворимости, незначительно влияет на подвижность зонда. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что плотность упаковки внутримакромолекулярных полимерных мицелл сохраняется неизменной при изменении состава комплекса и при переходе от растворимых к нерастворимым комплексам.

Комpleксы линейных полиэлектролитов с ионогенными ПАВ представляют собой продукты реакций ионного обмена между ионизованными звенями макромолекулы и противоположно заряженными ионогенными группами ПАВ. Эти соединения относятся к классу полимерных самоорганизующихся систем, в которых ионы ПАВ сегрегируются с образованием внутримолекулярной мицеллярной фазы. Для данных систем характерно влияние как мицеллярной фазы на конформацию цепи линейного полииона [1], так и линейного полиэлектролита на морфологию внутримолекулярных мицелл. В термодинамически равновесном состоянии в частице поликомплекса образуются асимметричные мицеллы, напоминающие цилиндрические мицеллы ПАВ [2]. Линейный полиэлектролит может принимать

участие в формировании внутримолекулярной мицеллярной фазы [3].

Цель настоящей работы – выяснение особенностей молекулярной динамики ионов ПАВ, включенных во внутримолекулярные мицеллы в частицах полиэлектролитного комплекса (ПЭК) поликарблат натрия (ПА-На)-додецилтриметиламмоний бромид (ДТАБ) методом спинового зонда. Ранее этот метод широко использовался для исследования процессов мицеллообразования и молекулярной динамики ПАВ в прямых и обращенных мицеллах [4].

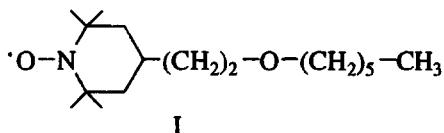
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и фракционирование поликарболовой кислоты описаны в работе [5]. Использовали фракцию с  $M_w = 1.65 \times 10^5$  ( $M_w/M_n = 1.15$ ).

ДТАБ фирмы “Aldrich” (ФРГ) использовали без дополнительной очистки.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08572) и Международного научного фонда (гранты MAP000, NET000).

Спиновый зонд, 2,2,6,6-тетраметил-4-(2'-гексилоксиэтил)-пиперидин-1-оксил (**I**), получали из 2,2,6,6-тетраметил-4-(2'-оксиэтил)-пиперидин-1-оксила (**II**) при взаимодействии последнего с гексилбромидом в присутствии катализитических количеств дibenzo-18-крауна-6



Смесь 4.0 г (0.02 моля) спирта (**II**), 2.24 г (0.04 моля) KOH, 6.6 г (0.04 моля) гексилбромида, 10 мл CH<sub>3</sub>CN и небольшого количества дibenzo-18-крауна-6 нагревали при 65°C в течение 5 ч при перемешивании. Затем CH<sub>3</sub>CN испаряли в вакууме, к остатку добавляли 20 мл воды и экстрагировали эфиром. Экстракт высушивали над безводным CaCl<sub>2</sub>, осушитель отфильтровывали, эфир испаряли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с SiO<sub>2</sub>, элюент бензол. Выход 2.33 г (41%) эфира **I** в виде темно-красного масла.

Спиновый зонд **I** плохо растворим в воде, но хорошо растворим в органических средах. При приготовлении образца зонд растворяли в 0.5 М водном растворе ДТАБ в мольном соотношении [зонд] : [ПАВ] = 1 : 50 и использовали в дальнейшем для получения поликомплекса. Для этого к водному раствору ПА-На (рН 6) известной концентрации при интенсивном перемешивании добавляли требуемое количество раствора ДТАБ, содержащего спиновый зонд. Измерения проводили не ранее, чем через 1 сутки после приготовления образцов; в спектрах ЭПР как правило не проявлялись дипольные и обменные взаимодействия спиновых зондов.

Состав реакционной смеси  $z$  выражали как отношение концентраций ионов ПАВ к концентрации звеньев полиэлектролита в растворе. Состав ПЭК $\phi$  определяли как отношение числа ионов ПАВ в частице ПЭК к числу звеньев ПА-На, включенных в комплекс.

При исследовании нерастворимых комплексов (рН 9), состав которых  $\phi$  близок к единице, образовавшийся осадок отделяли центрифугированием на микроцентрифуге в течение 10 мин при 10000 об/мин; спектры ЭПР регистрировали без высушивания образцов в набухшем состоянии.

Растворы зонда в метаноле, гексане и в водных растворах ДТАБ (ниже ККМ = 1.56 × 10<sup>-2</sup> моль/л) получали растворением зонда в соответствующем растворителе.

Спектры ЭПР зонда регистрировали на серийном ЭПР спектрометре X-диапазона фирмы "Radiopan".

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В системе ПА-На-ДТАБ при pH 6 в отсутствие низкомолекулярного электролита при соотношении реагентов в растворе  $z = [\text{ПАВ}] : [\text{ПА-На}] \leq 0.33$  образуется растворимый в воде нестехиометрический полиэлектролитный комплекс (НПЭК), существующий со свободными ионами ПАВ, не связанными с полиэлектролитом [6]. Для поликомплексов ПА-На и ДТАБ равновесная концентрация ПАВ составляет  $\approx 2 \times 10^{-5}$  моль/л [7]; при концентрации ПА-На  $> 10^{-3}$  моль/л состав комплекса практически совпадает с составом реакционной смеси.

Растворимость НПЭК в воде обусловлена протяженными участками полимера, не связанными с молекулами детергента. Водорастворимые НПЭК представляют собой своеобразные блок-сополимеры, состоящие из гидрофильных и гидрофобных блоков. Гидрофобные блоки – последовательности звеньев ПА-На, образовавших ионные связи с дифильными ионами ПАВ, включены во внутримолекулярные мицеллы, а гидрофильные блоки – последовательности ионизованных звеньев линейного полиэлектролита расположены на периферии частицы НПЭК [2].

При увеличении содержания ионов ДТАБ в системе выше  $z = 0.33$  в реакционной смеси происходит фазовое разделение. При этом в концентрированной фазе обнаруживается не растворимый в водных средах стехиометрический поликомплекс (СПЭК), в котором практически все звенья линейного полиэлектролита связаны ионными связями с дифильными ионами ПАВ ( $\phi = 1$ ), а разбавленная фаза представляет собой раствор НПЭК состава  $\Phi_{\text{пр}} = 0.33$ . Увеличение содержания ДТАБ в интервале составов реакционной смеси  $0.33 \leq z \leq 1$  приводит лишь к изменению массового соотношения между НПЭК с  $\Phi = \Phi_{\text{пр}}$  и СПЭК с  $\Phi = 1$ , при этом состав полиэлектролитных комплексов в существующих фазах сохраняется неизменным [6].

Спиновый зонд, использованный в работе, практически не растворим в воде; поэтому нам не удалось определить значение константы сверхтонкого взаимодействия  $a_N$  и времени корреляции вращения  $\tau$  зонда в воде. В гексане и метаноле значения  $a_N$  равны соответственно 15.2 и 16.2 Гс; они незначительно отличаются от соответствующих значений для других нитроксильных радикалов пиперидинового ряда [8], используемых в качестве спиновых зондов.

Растворимость зонда в водных средах повышается в присутствии ДТАБ (при концентрации существенно меньше ККМ) и в присутствии ПА-На. Значения  $a_N = 16.9$  Гс и  $\tau = 0.8 \times 10^{-10}$  с в этих системах совпадают; они незначительно отличаются от соответствующих значений для других нитро-

ксильных радикалов, растворенных в воде [8]. Приведенные результаты позволяют сделать вывод о том, что в водных растворах ПА-На и ДТАБ (при  $c_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$ ) нитроксильная группа спинового зонда окружена молекулами воды.

На рис. 1 приведены зависимости времени корреляции вращения зонда от концентрации ДТАБ в растворе в отсутствие (кривая 1) и в присутствии (кривая 2) ПА-На.

Зависимость  $\tau$  зонда от концентрации ПАВ для раствора ДТАБ имеет S-образную форму с резким скачком в области ККМ. При  $c_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$  время корреляции вращения зонда не зависит от концентрации детергента и резко возрастает вблизи ККМ. Образование мицелл ДТАБ сопровождается перераспределением зонда между водной и мицеллярными фазами; этим объясняется резкое изменение времени корреляции вращения зонда вблизи ККМ. Длина алифатического участка молекулы зонда меньше длины соответствующего участка молекулы детергента; это позволяет зонду встраиваться в мицеллу ПАВ. Важно подчеркнуть, что значение  $a_N$  зонда в мицелле (таблица) незначительно отличается от соответствующего значения для зонда в метаноле. По-видимому, нитроксильная группа зонда локализуется в полярной области мицеллы, диэлектрическая проницаемость которой ненамного отличается от диэлектрической проницаемости метанола [9]. Аналогичные закономерности изменения значений  $a_N$  и  $\tau$  неоднократно наблюдались при регистрации процесса мицеллообразования в водных растворах детергентов (см., например, работу [10]).

Совершенно иная зависимость  $\tau$  зонда от концентрации ПАВ наблюдается для растворов НПК (рис. 1, кривая 2). Время корреляции вращения зонда монотонно возрастает при увеличении концентрации ДТАБ до  $\approx 2 \times 10^{-2}$  моль/л, а затем остается практически без изменений. По нашему мнению, наблюдаемые особенности вращательной подвижности спинового зонда объясняются влиянием полиэлектролита на процесс мицеллообразования ПАВ.

При концентрации ПАВ значительно меньше ККМ в частицах ПЭК формируется внутримолекулярная мицелла [7], способная солюбилизировать молекулы спинового зонда. Спектр ЭПР спинового зонда является суперпозицией спектров ЭПР зонда в водном растворе и в полимерных мицеллах. Растворимость зонда в мицелле намного больше, чем в водном растворе, однако, при небольшом содержании ПАВ полимерных мицелл мало, и вклад в наблюдаемый спектр ЭПР от радикалов, растворенных в водном растворе и в полимерных мицеллах, является соизмеримым. При повышении концентрации ПАВ увеличива-

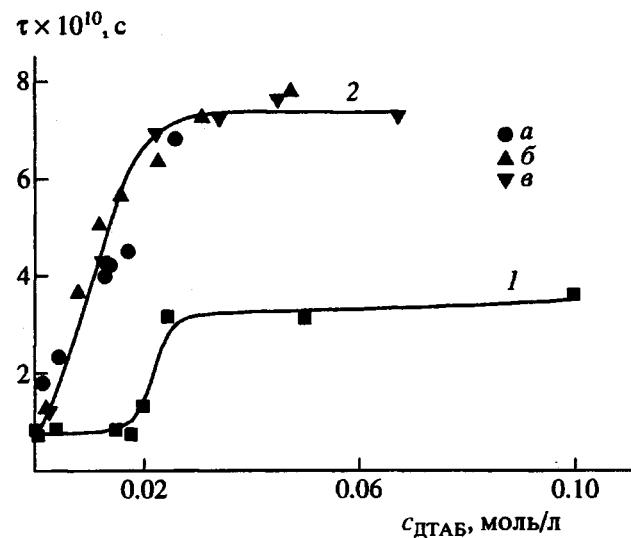


Рис. 1. Зависимость времени корреляции вращения спинового зонда от концентрации ДТАБ. 1 – в отсутствие ПА-На, 2 – в растворах НПЭК ПА-На–ДТАБ состава  $\phi = 0.1$  (а), 0.2 (б) и 0.3 (в).

ется содержание мицеллярной фазы и возрастает вклад в наблюдаемый спектр ЭПР от радикалов, растворенных в мицеллах. При концентрации ПАВ больше  $\approx 2 \times 10^{-2}$  моль/л вклад в регистрируемый спектр ЭПР зондов, локализованных в полимерных мицеллах, становится основным, так как подавляющая часть зондов солюбилизована в мицеллах.

Значения  $\tau$  и  $a_N$  для зонда в растворах полимерных комплексов разного состава содержатся в таблице. Важно обратить внимание на следующие особенности результатов, приведенных в ней.

Времена корреляции вращения  $\tau$  и константы изотропного СТВ  $a_N$  спинового зонда в растворах ДТАБ и комплексах ДТАБ–ПА-На

[ДТАБ], моль/л	[ПА-На], моль/л	$\phi$	$\tau \times 10^{10}, \text{с}$	$a_N, \text{Гс}$
$4 \times 10^{-6}$	–	–	0.8	16.9
$1.5 \times 10^{-2}$	–	–	0.8	16.9
$2.5 \times 10^{-2}$	–	–	3.1	16.3
$1 \times 10^{-1}$	–	–	3.5	16.3
$5 \times 10^{-1}$	–	–	3.0	16.2
$2.6 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-1}$	0.1	6.8	16.3
$3.7 \times 10^{-2}$	$1.85 \times 10^{-1}$	0.2	7.2	16.3
$3.7 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-1}$	0.3	7.2	16.2
Стехиометрический ПЭК		1.0	8.1	16.1

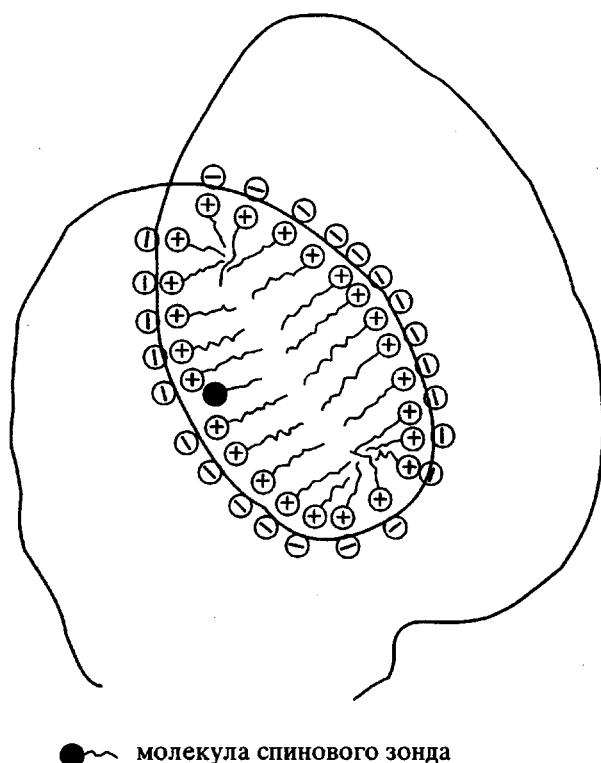


Рис. 2. Схематическое изображение места локализации зонда в частице растворимого НПЭК.

Во-первых, время корреляции вращения зонда в полимерной мицелле заметно больше, чем в мицелле ДТАБ в отсутствие полиэлектролита. Это означает, что подвижность дегергента в полимерной мицелле существенно меньше, чем в мицелле "свободного" ПАВ. Другими словами, полимер оказывает существенное влияние на подвижность дегергента в мицеллярной фазе. Это влияние может быть следствием более плотной по сравнению со сферическими мицеллами ДТАБ упаковкой молекул дегергента в полимерной мицеллярной системе, либо влиянием взаимодействия полимер-ПАВ на молекулярную подвижность ПАВ.

Во-вторых, значения  $a_N$  в полимерной мицеллярной системе и в "свободных" мицеллах ДТАБ отличаются ненамного. По-видимому, нитроксильная группа спинового зонда в полимерной мицелле, как и в мицелле ДТАБ, локализована в полярной части мицеллы, диэлектрическая проницаемость которой незначительно отличается от диэлектрической проницаемости метанола. Предполагаемая локализация спинового зонда во внутримолекулярных мицеллах частиц НПЭК схематически представлена на рис. 2.

В-третьих, значения  $\tau$  и  $a_N$  для зонда в растворимых НПЭК не зависят от состава комплекса в интервале  $0.1 \leq \phi \leq 0.3$ . Это означает, что подвиж-

ность молекул дегергента практически не зависит от состава НПЭК. Вероятно, увеличение содержания дифильных ионов ДТАБ в частице НПЭК сопровождается лишь ростом объема внутримолекулярной мицеллярной фазы; морфология полимерных мицелл не изменяется. Другими словами, рост  $\phi$  сопровождается только увеличением размеров гидрофобного блока, представляющего собой последовательность ионизованных звеньев ПА-На, связанных солевыми связями с ионами ДТАБ. При этом плотность упаковки и молекулярная подвижность ионов ДТАБ изменяется незначительно.

Следует особо подчеркнуть, что значения  $\tau$  и  $a_N$  в растворимых НПЭК и в не растворимом в водных средах СПЭК ( $\phi = 1$ ) отличаются мало, т.е. фазовое разделение в растворах ПЭК, вызванное образованием СПЭК, не приводит к заметному изменению молекулярной подвижности, и, по-видимому, плотности упаковки молекул дегергента в полимерных мицеллах.

Результаты данной работы показывают, что молекулярная подвижность спинового зонда в мицеллах ДТАБ, сформированных в присутствии ПА-На, заметно меньше подвижности зонда в "свободных" мицеллах ДТАБ. Это может быть вызвано более плотной (по сравнению со сферическими мицеллами ДТАБ) упаковкой молекул дегергента в полимерной мицеллярной системе, либо влиянием взаимодействия полимер-ПАВ на молекулярную подвижность дегергента. Вращательная подвижность зонда в растворимых НПЭК состава  $0.1 \leq \phi \leq 0.3$  и в нерастворимом СПЭК состава  $\phi = 1$  отличается незначительно; такой результат согласуется с представлениями о блочном строении комплексов, морфология внутримолекулярных мицелл которых сохраняется неизменной при переходе от растворимых к нерастворимым комплексам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Фельдштейн М.М., Зезин А.Б. // Молек. биология. 1974. Т. 8. № 1. С. 129.
- Ибрагимова З.Х., Ивлева Е.М., Павлова Н.М., Бородулина Т.А., Ефремов В.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 139.
- Gao Z., Kwak J.C.T., Wasylissen R.E. // J. Colloid. Interface Sci. 1988. V. 126. № 1. P. 371.
- Вассерман А.М. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 5. С. 391.
- Харенко О.А., Харенко А.В., Калюжная Р.И., Изумрудов В.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2719.
- Ибрагимова З.Х., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1640.

7. Hayakawa K., Santerre J.P., Kwak J.C.T. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 10. P. 1642.
8. Метод спиновых меток. Теория и применение. Под ред. Берлинер Л. М.: Мир, 1979.
9. James A.D., Robinson B.H., White N.C. // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 59. P. 371.
10. Ottaviani M.F., Baglioni P., Martini G. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 16. P. 3146.

## Spin Probe in Polymer Micelles: Complexes of Sodium Poly(acrylate) with Dodecyltrimethylammonium Bromide

**Yu. A. Zakharova\*\*, A. D. Kolbanovskii\*, L. A. Krinitskaya\*,  
V. A. Kasaikin\*\*, and A. M. Vasserman\***

*\* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosyginia 4, Moscow, 117334 Russia*

*\*\* Moscow State University, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract –** The rotational mobility of a spin probe in polymer micellar systems, i.e., complexes of dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) with sodium poly(acrylate) and free DTAB micelles, was studied. The rotational mobility of the probe in the polymer micelles is markedly lower than in the free micelles. This is caused either by a closer packing of the detergent molecules or by the effect of polymer–surfactant interaction on the molecular mobility of surfactant. Variation of the composition of the complex almost does not affect the probe mobility. This effect does not depend on the solubility of the complex. The packing density in intramacromolecular polymer micelles is independent of the composition of the complex and its solubility.