

УДК 541.64:539.199:547.562.1

КОЛЛАПС МАКРОМОЛЕКУЛ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕНОЛА

© 1998 г. Е. В. Ануфриева, М. Г. Krakovsk, Р. А. Гролова, В. Б. Лущик,
Т. Д. Афанасьева, Т. В. Шевелева

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 17.02.98 г.
Принята в печать 26.03.98 г.

С помощью люминесцентных методов исследовано влияние фенола на структурно-динамические свойства макромолекул в разбавленных (0.01–0.02 мас. %) водных растворах полимеров. Установлено, что в узком интервале изменения концентрации фенола, положение которого зависит от химического строения полимера, в макромолекулярном комплексе фенол–полимер формируются участки с повышенной концентрацией неполярных групп, обнаруживаемые с помощью неполярных люминесцирующих индикаторов. Дальнейшее незначительное увеличение содержания фенола в растворе способствует резкому S-образному росту наносекундных времен релаксации, характеризующих внутримолекулярную подвижность полимерных цепей. Полученные данные показывают, что фенол вызывает кооперативно протекающее изменение внутренней структуры макромолекул, приводящее к их компактизации. Предложен молекулярный механизм этого явления.

Взаимодействие фенолов, относящихся к экологически вредным соединениям, с полимерами исследовали неоднократно. Эту проблему изучали в различных аспектах, основными из которых были способность полимера того или иного химического строения связывать молекулы фенола [1–4]; изменение структурной организации макромолекул под действием фенола [5]; применение полимерных систем в аналитических целях – для определения наличия и количества фенола в водных растворах [6].

Взаимодействие полимеров (поли-N-винилпирролидона, полиакриламида, полиакриловой кислоты, ПЭГ и других) с фенолом и его различными *пара*-замещенными производными в водных растворах исследовали главным образом методом равновесного диализа [1–3]. Полученные данные позволили предположить, что нековалентное связывание фенолов полимерами обусловлено водородными связями, электростатическими и гидрофобными взаимодействиями. При этом вклад того или иного типа взаимодействий зависит от химического строения полимера и заместителей в ароматическом ядре фенола.

Воздействие фенола на гидродинамические размеры макромолекулярных клубков изучали на примере поли-N-винилпирролидона методами вискозиметрии и светорассеяния [5]. Однако даже в случае полимера с высокой ММ ($M_w = 1 \times 10^6$) использованные методы позволили получить лишь

ограниченные данные, показывающие, что в присутствии фенола размеры полимерных клубков незначительно уменьшились. Так, при концентрации фенола в растворе 0.34–0.68 мас. % характеристическая вязкость раствора поли-N-винилпирролидона ($c_{\text{пол}} = 0.1$ мас. %) снижалась в 1.1–1.5 раза. Дальнейшее увеличение концентрации фенола приводило к осаждению полимера.

Для исследования структурных изменений в макромолекулах, вызываемых добавлением фенола к водным растворам полимеров, в настоящей работе выбраны люминесцентные методы [7–10]. Они позволяют на основе изучения наносекундной внутримолекулярной подвижности макромолекул получить информацию о структурных изменениях в полимерной системе на молекулярном уровне, т.е. в очень разбавленных растворах полимеров. Изучение наносекундной динамики макромолекул дополняется анализом изменений локальной плотности неполярных групп в макромолекулах водорастворимого полимера. Этот анализ проведен с помощью низкомолекулярных люминесцирующих индикаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Воздействие фенола на структуру макромолекул изучали при 25°C, используя разбавленные водные растворы полимеров ($c_{\text{пол}} = 0.02$ мас. %) и варьируя в них концентрацию фенола от 0 до 5 мас. %.

Время релаксации τ , характеризующее наносекундную внутримолекулярную подвижность (ВМП) полимерных цепей, определяли при различном содержании фенола в исследуемом растворе методом поляризованной люминесценции [7, 8] с помощью соотношения

$$\tau = \frac{(1/P_0' + 1/3)}{(1/P - 1/P_0')} \times 3\tau_{\text{фл}} \quad (1)$$

Здесь P и $\tau_{\text{фл}}$ – поляризация и длительность люминесцентного свечения раствора полимера с ковалентно присоединенными антраценсодержащими люминесцирующими метками (одна метка на 500–1000 звеньев цепи); $1/P_0'$ – параметр, связанный с амплитудой высокочастотных движений антраценовой группы в боковой цепи полимера.

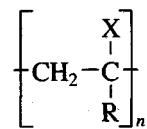
Строение использованных в работе водорасстворимых люминесцентных индикаторов – акридинового оранжевого (АО) и аурамина (AY) – и методика их применения для обнаружения участков с повышенной концентрацией неполярных углеводородных групп в полимерных системах приведены, например, в работе [7]. Чем больше углеводородных групп (в том числе привносимых в систему молекулами фенола) участвует в образовании неполярных кластеров, тем большая доля молекул индикатора связывается макромолекулами. В случае АО это проявляется в увеличении средних значений времен релаксации молекул индикатора и, как следствие, в изменении поляризации люминесценции. Доля молекул АО θ_{AO} , связанных макромолекулами, определяется с помощью соотношения

$$\theta_{AO} = \frac{P_{AO}^{\text{своб}} - P_{AO}^{\text{своб}}}{P_0^{\text{своб}} - P_{AO}^{\text{своб}}} \quad (2)$$

Здесь P_0^{AO} – предельная поляризация люминесценции неподвижной молекулы АО в водном растворе при длине волн возбуждающего света и люминесцентного свечения 436 и 546 нм соответственно; $P_{\text{своб}}^{\text{AO}}$ и $P_{AO}^{\text{своб}}$ – поляризация люминесценции АО в водных растворах в отсутствие и при добавлении полимера (без фенола или при его варьируемом содержании в растворе). Величину θ_{AO} определяли при концентрации АО 2×10^{-6} моль/л.

В отличие от АО другой индикатор (AY) в водном растворе в отсутствие полимера практически не люминесцирует. Однако если молекулы АY связываются полимерными цепями, то внутримолекулярное вращение структурных фрагментов АY затрудняется и интенсивность люми-

Таблица 1. Критическая концентрация фенола в водном растворе для гомополимеров общей формулы



Гомополимер, №	X	R	$M \times 10^{-3}$	$c_{\Phi}^{\text{кр}}, \text{ мас. \%}$
1	H	$\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3)$ O	–	1.55
2	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}-$ O	40	0.85
3	H	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CN}-$ O	–	0.28
4	CH ₃	$\text{CH}_3\text{NHC}-$ O	–	4.10
5	CH ₃	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHC}-$ O	–	1.90
6	CH ₃	$n-\text{C}_3\text{H}_7\text{NHC}-$ O	7 14	0.25 0.16
7	CH ₃	$iso-\text{C}_3\text{H}_7\text{NHC}-$ O	47	0.59
8	H	$iso-\text{C}_3\text{H}_7\text{NHC}-$ O	11 60	0.40 0.34
9	Полиэтиленгликоль		4	1.50
10	Глобулин сои (0.1 мас. %)		40	1.12
			–	1.60

несценции I_{AY} возрастает. Таким образом, при использовании АY повышение локальной концентрации неполярных групп в водорасстворимой полимерной системе проявляется в увеличении интенсивности люминесцентного свечения раствора.

Объектами исследования служили водорасстворимые гомо- и сополимеры различных классов: поли-N-виниламиды, полиакриламиды и полиметакриламиды с различными заместителями при атоме азота, ПЭГ, белок. Их химическое строение и обозначения представлены в табл. 1–3. Кроме того, были синтезированы полимеры аналогичного строения с ковалентно присоединенными люминесцентными метками антраценовой структуры (0.1–0.2 мол. %). Методы получения

Таблица 2. Критическая концентрация фенола в водном растворе для сополимеров N-метилметакриламида с мономерами M₂ общей формулы

Сополимер, №	R"	Содержание M ₂ в исходной смеси, мол. %	c _φ ^{kp} , мас. %
11	<i>n</i> -C ₄ H ₉	35	0.65
		50	0.20
12	<i>трем</i> -C ₄ H ₉	20	1.50
		33	0.75
		50	0.25
13	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	33	1.10
14	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	35	1.20
		50	0.60
15	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	20	2.90
		50	1.70
		7	2.00
16	C ₆ H ₅	14	0.4–0.6
		3	0.80

Таблица 3. Критическая концентрация фенола в водном растворе сополимеров *n*-пропилметакриламида с мономерами M₂ общей формулы

Сополимер, №	X	R	Содержание M ₂ в исходной смеси, мол. %	c _φ ^{kp} , мас. %
18	CH ₃	HOOCCH ₂ NHC(=O)-	0	15
			15	1.00
			30	1.43
19	CH ₃	CH ₃ NHC(=O)-	50	1.42
			50	0.60
20	H	CH ₃ CN(CH ₃) ₂		

антраценсодержащих мономеров, реагентов и полимеров описаны нами в работах [8, 11, 12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что все исследованные водорасстворимые полимеры, как синтетические, так и природный белок (табл. 1–3), взаимодействуют с фенолом в водных растворах. Это взаимодействие происходит даже при очень низких концентрациях полимера в растворе ($c_{\text{пол.}} = 0.01$ –0.02 мас. %).

Связывание фенола полимером проявляется в изменении взаимодействий внутри макромолекулы и, как следствие, в изменении ВМП и в изменении плотности расположения неполярных групп. Эти процессы отражаются в изменении параметров люминесцентного свечения индикаторов (АО и АУ) и в изменении времен релаксации τ , характеризующих ВМП полимерных цепей.

Как уже было отмечено, доля ионов АО, связанных полимером, θ_{AO} и интенсивность люминесцентного свечения АУ I_{AU} увеличиваются с повышением локальной плотности неполярных групп в макромолекулах [7, 13, 14]. При добавлении фенола к водному раствору синтетического полимера или белка наблюдается резкий S-образный рост θ_{AO} и I_{AU} в узком интервале изменения концентрации фенола (рис. 1а, 2, 3а, 4). Это указывает на кооперативное увеличение локальной плотности неполярных групп в полимере при добавлении фенола, что может быть связано с включением фенола в макромолекулярное окружение, при котором формируются области с повышенной концентрацией углеводородных групп.

Величина τ , характеризующая ВМП цепей, при увеличении концентрации фенола сначала растет медленно, а затем быстро. Резкий рост τ начинается, когда θ_{AO} достигает максимальных значений (60–80%). Это увеличение, имеющее в большинстве случаев (рис. 1а, 3а) характер, типичный для кооперативных процессов, приводит к увеличению времени релаксации τ до 300–500 нс, т.е. до значений, характерных для компактных макромолекулярных структур типа глобул [15, 16]. Это означает, что воздействие фенола на полимер в водных растворах вызывает резкое сжатие, коллапс макромолекулярного клубка.

Кооперативный рост θ_{AO} и τ наблюдается для всех исследованных полимеров и сополимеров, не содержащих ионогенных или ароматических групп (рис. 2, 3а). Для сополимеров с ионогенными или ароматическими группами рост θ_{AO} и τ оказывается более монотонным (рис. 3б).

На основе полученных экспериментальных данных можно полагать, что механизм вызываемого

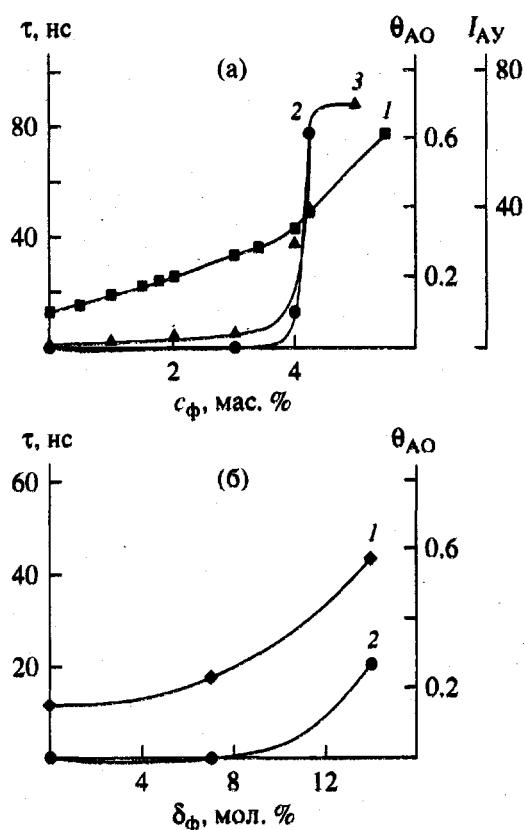
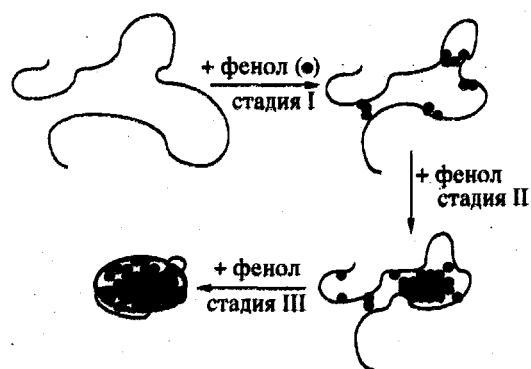


Рис. 1. Зависимости τ (1), θ_{AO} (2), $I_{\Delta Y}$ (3) от концентрации фенола c_{ϕ} в водном растворе для гомополимера 4 (табл. 1) (а) и зависимости τ (1) и θ_{AO} (2) от содержания фенильных групп, ковалентно связанных с полимером δ_{ϕ} , для сополимера 16 (табл. 2) в воде (б). $c_{\text{пол}} = 0.02$ мас. %, $T = 25^\circ\text{C}$.

фенолом коллапса макромолекулярных клубков в водных растворах включает три последовательно протекающие стадии:



На стадии I при низком содержании фенола в водном растворе, макромолекулы связывают отдельные молекулы фенола. При этом возникают дополнительные внутримолекулярные гидрофобные контакты, несколько снижающие внутримолекулярную подвижность полимерных цепей.

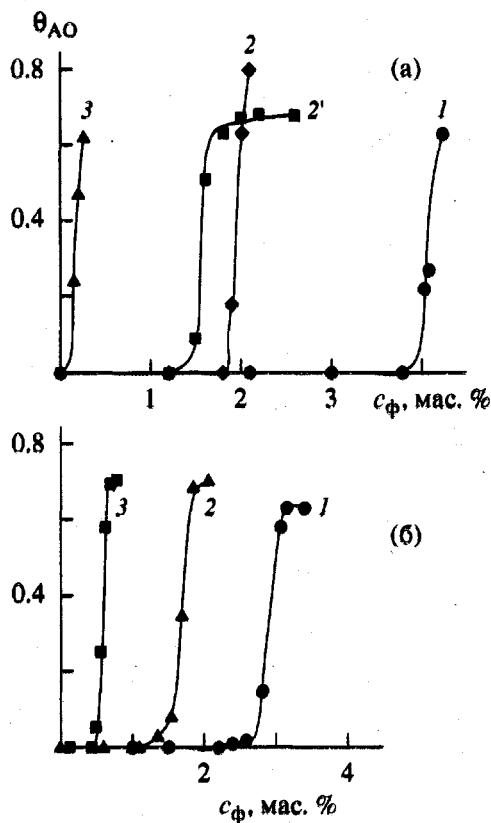


Рис. 2. Зависимости θ_{AO} от c_{ϕ} в водных растворах полимеров различного химического строения. а – гомополимеры 4 (1), 5 (2), 6 (3) и 1 (2'); б – сополимеры 15 с содержанием неполярных групп – звеньев изопропилметакриламида 25 (1), 50 (2) и 100 мол. % (3). $c_{\text{пол}} = 0.02$ мас. %, $T = 25^\circ\text{C}$.

С повышением содержания фенола в водном растворе (стадия II) количество связанных макромолекулами фенола увеличивается. Распределение неполярных групп в полимерной системе приобретает неравномерный, блочный характер. В “сборке” неполярных кластеров (или блоков), видимо, участвуют не только молекулы фенола, впервые связываемые полимером, но и молекулы фенола, перераспределяющиеся по цепи в поисках наиболее термодинамически выгодного расположения.

На стадии III вся полимерная цепь взаимодействует с достигшими определенных размеров локальными сгущениями неполярных групп, приобретая компактную структуру типа глобул. К сожалению, для получения дополнительной информации о процессе компактизации макромолекул под действием фенола не удается использовать гидродинамические методы, так как при $c_{\text{пол}} > 0.1$ мас. % в присутствии фенола происходит фазовое разделение системы.

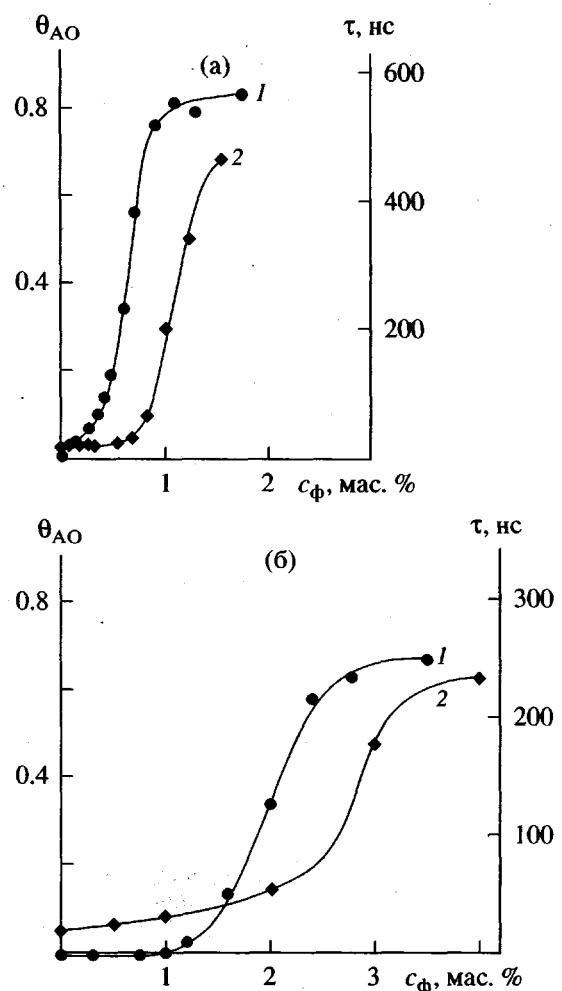


Рис. 3. Зависимость θ_{AO} (1) и τ (2) от c_{ϕ} в водных растворах сополимеров 14 (а) и 16 (б) с содержанием второго сомономера M_2 (табл. 2) 50 (а) и 7 мол. % (б). $c_{\text{пол.}} = 0.02$ мас. %, $T = 25^\circ\text{C}$.

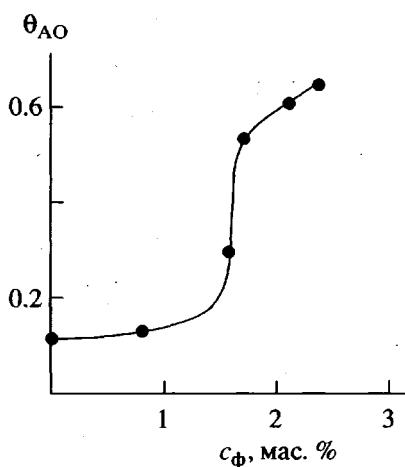


Рис. 4. Зависимость θ_{AO} от c_{ϕ} в водном растворе глобулина сои; концентрация белка 0.1 мас. %, $T = 25^\circ\text{C}$.

Кооперативное формирование фенольного блока в макромолекулах водорастворимого полимера при взаимодействии с растворенным в воде фенолом и последующая компактизация макромолекул являются, видимо, теми причинами, с которыми связано вредное действие фенола.

В табл. 1–3 представлены значения критической концентрации фенола c_{ϕ}^{kp} , незначительное превышение которой вызывает коллапс макромолекулярного клубка. За c_{ϕ}^{kp} принята концентрация фенола, при которой $\theta_{AO} = 0.34$ ($c_{AO} = 2 \times 10^{-6}$ моль/л).

Анализ полученных данных показывает, что критическая концентрация фенола сильно зависит от различных деталей химического строения полимера. Из табл. 1–3 видно, что c_{ϕ}^{kp} меняется от 4.1 до 0.16 мас. % при изменении строения и длины алкильного заместителя (табл. 1), от 1.5 до 0.23 мас. % при варьировании состава сополимера (табл. 2), и даже при изменении характера протонно-акцепторной группы (табл. 3).

Из перечисленных факторов наибольшее влияние на c_{ϕ}^{kp} оказывает наличие неполярных групп в макромолекулах и протонно-акцепторных групп, не включенных в водородные связи с макромолекулярным окружением. Это значит, что в образовании комплекса полимер–фенол участвуют гидрофобные контакты неполярных групп полимера с ароматическим ядром фенола и водородные связи протонно-акцепторных групп полимера с группой OH фенола. Влияние ММ полимера проявляется, но не является определяющим.

Сопоставление значений c_{ϕ}^{kp} позволяет провести сравнительное исследование способности к связыванию фенола для полимеров различного химического строения. Чем ниже c_{ϕ}^{kp} , тем выше эта способность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molyneux P., Frank H.P. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 15. P. 3169.
2. Inoue M., Otsu T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 8. P. 1933.
3. Inoue M., Otsu T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 8. P. 1939.
4. Atobe J., Takata T., Endo T. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 1. P. 193.
5. Molyneux P., Frank H.P. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 15. P. 3175.
6. Kossmehl G., Büche K. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. A. 1993. V. 30. № 5. P. 331.

7. Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Sycheva E.A., Sheveleva T.V. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 26. P. 7375.
8. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // *Adv. Polym. Sci.* 1981. V. 40. P. 1.
9. Anufrieva E.V. // *J. Pure Appl. Chem.* 1982. V. 54. № 2. P. 533.
10. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
11. Краковяк М.Г., Луцник В.Б., Ананьева Т.Д., Панарин Е.Ф., Соловский М.В., Горбунова О.П., Гаврилова И.И., Кириш Ю.Э., Паутов В.Д., Рамазанова М.Р., Ануфриева Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 598.
12. Краковяк М.Г., Луцник В.Б., Сычева Е.А., Ануфриева Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т.28. № 4. С. 289.
13. Anufrieva E.V., Birstein T.M., Nekrasova T.N., Pitsyn O.B., Sheveleva T.V. // *J. Polym. Sci. C*. 1968. № 16. P. 3519.
14. Wang Y., Morawetz H. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 7. P. 1925.
15. Ануфриева Е.В., Волькенштейн М.В., Готлиб Ю.Я., Краковяк М.Г., Паутов В.Д., Степанов В.В., Скороходов С.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 6. С. 1379.
16. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Громова Р.А., Луцник В.Б., Ананьева Т.Д., Шевелева Т.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 4. С. 895.

Macromolecular Collapse of Water-Soluble Polymers under the Effect of Phenol

**E. V. Anufrieva, M. G. Krakovyak, R. A. Gromova, V. B. Lushchik,
T. D. Anan'eva, and T. V. Sheveleva**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The effect of phenol on the structure-related dynamic properties of macromolecules in aqueous dilute (0.01–0.02 wt %) polymer solutions was studied using luminescence methods. It was established that within the narrow range of phenol concentration, which is dependent on the polymer chemical structure, regions with an increased concentration of apolar groups are formed within the polymer–phenol macromolecular complex. These regions are detected by using apolar luminescent indicators. A further slight increase in the phenol content in a solution contributes to a sharp S-shaped increase in the nanosecond relaxation times characterizing the intramolecular mobility of polymer chains. The data obtained indicate that phenol induces cooperative changes of intramolecular structure of macromolecules resulting in their compactization. The molecular mechanism of this phenomenon was proposed.