

УДК 541(49+64).539.199

СЕГМЕНТАЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ СПИН-МЕЧЕНОЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В КОМПЛЕКСАХ С АЛКИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДАМИ¹

© 1998 г. А. М. Вассерман*, Ю. А. Захарова**, М. В. Мотякин*, И. В. Яковлева*,
В. А. Касаикин**, В. П. Тимофеев***

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косыгина, 4

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

***Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта Российской академии наук
117334 Москва, ул. Вавилова, 32

Поступила в редакцию 02.12.97 г.
Принята в печать 26.01.98 г.

Сопоставлением экспериментальных спектров ЭПР с рассчитанными определена сегментальная подвижность спин-меченой полиметакриловой кислоты в водных растворах и в комплексах с алкилтриметиламмоний бромидами при различных значениях pH раствора. При расчете теоретических спектров использовали модель, согласно которой спиновая метка участвует в двух типах движения: медленных броуновских вращениях вместе с сегментом макромолекулы и быстрых собственных колебаниях относительно полимерной цепи. В водном растворе сегментальная подвижность ПМАК* возрастает при переходе от слабо кислой (pH 6) к щелочной (pH 9) среде, что связано с повышением степени ионизации кислоты и изменением конформации макромолекулы от "компактной", стабилизированной системой водородных связей, до "развернутой" конформации сильно набухшего статистического клубка. Образование растворимых полиэлектролитных комплексов при pH 6 вызывает увеличение сегментальной подвижности макромолекулы вследствие разрушения компактной конформации спин-меченой полиметакриловой кислоты. При pH 9 образование указанных комплексов практически не влияет на сегментальную подвижность полимера. Полученные закономерности сохраняются для всех использованных алкилтриметиламмоний бромидов во всей области составов смеси, в которой комплексы сохраняют растворимость. Формирование нерастворимых стехиометрических комплексов приводит к резкому уменьшению сегментальной подвижности спин-меченой полиметакриловой кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

Комpleксы линейных полиэлектролитов с поверхностью-активными веществами представляют собой самоорганизующиеся системы, особенностью которых является влияние линейного полиэлектролита на морфологию образующейся в частице комплекса мицеллярной фазы [1–6]. В присутствии линейного полиэлектролита в растворе формирование мицеллярной фазы ПАВ происходит в объеме полимерного клубка. Ранее нами методом спинового зонда было показано, что локальная подвижность катионных ПАВ во внутримолекулярных мицеллах комплексов с полиакриловой и полиметакриловой кислотами (ПМАК) заметно меньше, чем в "свободных" мицеллах того же ПАВ в отсутствие полиэлектролита [7, 8]. Представляет интерес выяснить, как

влияет процесс образования комплекса полиэлектролит–ПАВ на сегментальную подвижность макромолекулы.

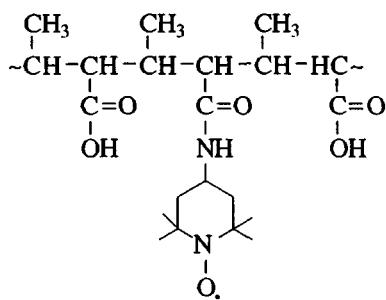
Цель настоящей работы – выяснить закономерности изменения сегментальной подвижности макромолекулы при образовании комплексов полиэлектролит–противоположно заряженный ПАВ на примере комплексов спин-меченой полиметакриловой кислоты (ПМАК*) с алкилтриметиламмоний бромидами (АТАБ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и фракционирование ПМАК описаны в работе [9]. Мы использовали фракцию ПМАК с $M_w = 1.3 \times 10^5$. ПМАК* синтезировали по модифицированной нами методике Staab [10], разработанной для синтеза амидов слабых органических кислот.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-32900а, 96-03-32612а и 96-04-9526).

К раствору 0.516 г (6×10^{-3} моль) ПМАК в 15 мл сухого ДМФА в токе сухого аргона прибавляли 0.162 г (10^{-3} моль) N,N'-карбонилдиимида зола и выдерживали при комнатной температуре при перемешивании; при этом выделялся углекислый газ. Через 30 мин к реакционной смеси добавляли раствор 0.171 г (10^{-3} моль) 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила в 5 мл сухого ДМФА. Реакционную смесь через 8 ч разбавляли водой в 2 раза и непрореагировавший нитроксильный радикал экстрагировали эфиром. Затем реакционную смесь подвергали диализу (диализный рукав – целлюлоза) против дистиллированной воды в течение 10 суток. Контроль за исчезновением свободного нитроксильного радикала в реакционной смеси проводили методом ЭПР. Полученный водный раствор ПМАК* (рН 5.8) очищали, пропуская через катионообменные волокна и фильтровали через фильтр Millipore (диаметр пор 0.45 мкм). ПМАК* синтезировали в мягких условиях (при комнатной температуре, в отсутствие сильных окислителей, способных вызвать процессы деструкции или сшивания полимерных цепей), поэтому дополнительное определение ММ полимера не проводили. Формула ПМАК* приведена ниже.



Концентрацию ПМАК* в водном растворе (рН 5.0) определяли гравиметрически высушиванием раствора полимера до постоянной массы. Концентрация карбоксильных групп, полученная потенциометрическим титрованием (0.1 N NaOH) составляла 0.0345 моль/л. Содержание спиновой метки в ПМАК* находили интегрированием спектров ЭПР высущенного образца полимера. В качестве стандартов использовали образцы 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила и Mn²⁺ в решетке MgO известной концентрации. В обоих случаях получили идентичные результаты – 1 спиновая метка приходилась на 30–40 звеньев полимерной цепи.

Алкилtrimетиламмоний бромиды: додецилtrimетиламмоний бромид (ДТАБ), тетрадецилtrimетиламмоний бромид (ТТАБ) и цетилtrimетиламмоний бромид (ЦТАБ) фирмы TCI (Япония) использовали без дополнительной очистки.

При приготовлении комплексов к водному раствору ПМАК* при рН 6 или 9 и перемешивании добавляли требуемое количество концентрированного раствора ПАВ. Концентрация полимера в растворах поликомплекса составляла 0.025 осново-моль/л. Спектры ЭПР регистрировали не ранее чем через 20 ч после приготовления образцов.

Состав реакционной смеси Z характеризовали отношением мольной концентрации ионов ПАВ к мольной концентрации карбоксильных групп ПМАК*: $Z = [\text{ПАВ}] / [\text{ПМАК}^*]$.

Растворимые комплексы ПМАК*-ПАВ готовили при следующих составах реакционной смеси (при рН 6): комплексы ПМАК*-ДТАБ при $Z = 0.10, 0.15$ и 0.20 ; комплексы ПМАК*-ТТАБ при $Z = 0.05$ и 0.10 . В случае рН 9 готовили растворимые комплексы ПМАК*-ДТАБ при $Z = 0.20$.

Нерастворимые комплексы ПМАК*-ДТАБ, ПМАК*-ТТАБ и ПМАК*-ЦТАБ получали при рН 6 и 9 и $Z = 1$. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием на микроСентрифуге фирмы ELM (Латвия) в течение 10 мин при 10 000 об/мин и регистрировали спектры ЭПР без высушивания образца, в набухшем состоянии.

Спектры ЭПР регистрировали на ЭПР-спектрометре фирмы "Radiopan" SE/X-2544 (Польша) при условиях далеких от насыщения в интервале 25–55°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Определение сегментальной подвижности ПМАК**

При определении сегментальной подвижности ПМАК* использовали модель, предложенную в работе [11] и существенно развитую в работах [12–15]. Согласно этой модели, спиновая метка участвует в двух типах движения – медленном изотропном вращении вместе с сегментом макромолекулы с эффективным временем вращательной корреляции τ_c и быстрым анизотропным движением относительно сегмента макромолекулы с временем корреляции $\tau_m \leq 0.1$ нс $\ll \tau_c$.

Для количественного разделения вкладов в спектр ЭПР, вызванных движением сегмента макромолекулы и собственным движением спиновой метки обычно регистрируется зависимость спектров ЭПР растворов спин-меченых макромолекул от вязкости растворителя при постоянной температуре. Вязкость растворов изменяется добавлением вещества (как правило органического соединения), способного изменять вязкость растворителя. В водные растворы обычно добавляют сахарозу. Такой метод определения сегментальной подвижности был предложен в работах

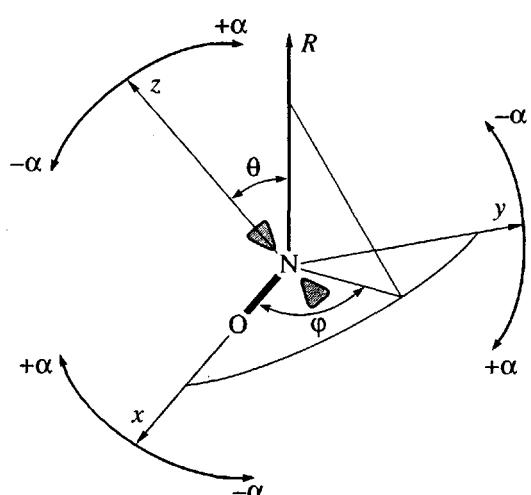


Рис. 1. Схематическое представление положения оси R (определяется углами θ и ϕ) в молекулярной системе координат нитроксила (x, y, z). α – угол колебаний нитроксила относительно оси R [14].

[11–15] и широко использован ранее для определения сегментальной подвижности многих биологических и синтетических полимеров [14, 16]. Было показано, что времена корреляции вращения сегментов макромолекул, определенные этим методом, не зависят от того, какая спиновая метка использована для их определения и хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами, в частности методом поляризованной люминесценции [17].

В случае полимер-коллоидных комплексов полиэлектролит-ПАВ использование смешанных водно-органических растворителей может изменить как морфологию мицеллярной фазы, так и конформацию и молекулярную динамику цепи линейного полиэлектролита в результате солюбилизации органического компонента растворителя внутримакромолекулярной мицеллой [18]. В связи с этим в настоящей работе при определении сегментальной подвижности ПМАК* пришлось ограничиться расчетом теоретических спектров ЭПР и сопоставлением их с экспериментальными.

Для расчета теоретических спектров мы использовали модель [13–15], согласно которой собственное быстрое движение нитроксила реализуется в результате его колебаний относительно полимерной цепи (модель быстрых осцилляций нитроксила). Предполагается, что нитроксил вместе с сегментом макромолекулы участвует в медленном изотропном вращательном движении с временем корреляции τ_c . Одновременно нитроксил совершает быстрые колебания относительно

некоторой выделенной оси R (угол колебаний α) (рис. 1). Положение оси R в молекулярной системе координат нитроксила (x, y, z , $2\pi P_z$ – орбиталь неспаренного электрона направлена по оси z , группа N–O – по оси x) определяется углами θ и ϕ , или параметрами $S_0 = [3 \cos^2(\theta - 1)]/2$ и $k = \operatorname{tg}(45^\circ - \phi)$.

Параметрами, используемыми при расчете теоретических спектров, являются значения τ_c , S_0 , k и α , а также компоненты A и g -тензоров нитроксильного радикала и значение ширины индивидуальной линии L .

В работах [13–15] было показано, что для детального описания спектров ЭПР растворов спин-меченых макромолекул использование параметров, указанных выше, не всегда является достаточным. В указанных работах было введено представление о кластерах и модах. Спин-меченные синтетические и биологические макромолекулы могут быть микрогетерогенными образованиями, т.е. системами, динамические свойства в разных участках которых могут несколько отличаться. Например, времена корреляции сегментальных движений могут быть практически одинаковыми для всей макромолекулы, тогда как значения параметров S_0 , k и α , характеризующие локальную динамику нитроксила, могут отличаться. Кластер – это группа нитроксильных радикалов, в которых все параметры, определяющие динамику их быстрых осцилляционных движений (т.е. значения S_0 , k и α) одинаковы. Каждому кластеру соответствует некоторый (один) спектр ЭПР. Группа различных кластеров образуют спектральную моду. Принимается, что мода – это набор кластеров, в котором вероятность каждого из них определяется двумерным гауссовым распределением по параметрам S_0 и k . Обычно принимают, что значение τ_c и угол α колебания нитроксила для всех кластеров, составляющих моду, одинаковы. Другими словами, спектральная мода определяется наиболее вероятными значениями $S_0(0)$ и $k(0)$ и их дисперсиями σ_S и σ_k .

Экспериментальный спектр ЭПР может описываться суперпозицией нескольких теоретических спектров, соответствующих разным спектральным модам. Привлечение представлений о кластерах и модах позволило рассчитать теоретические спектры многих синтетических и биологических макромолекул в растворах, хорошо соглашающиеся с экспериментальными [13–15, 19].

Процесс расчета теоретических спектров проиллюстрируем на примере ЭПР-спектра ПМАК* при pH 6 (рис. 2, спектр I). При моделировании спектров ЭПР, приведенных на рис. 2, использовали значения электронно-спиновых параметров пиперидин-N-оксида в воде [13]; $A_{xx} = 8.0$ Гц, $A_{yy} = 6.0$ Гц, $A_{zz} = 37.3$ Гц, $a_{iso} = (8.0 + 6.0 + 37.3)/3 = 17.1$ Гц;

$g_{xx} = 2.0093$, $g_{yy} = 2.0062$, $g_{zz} = 2.0022$. Выбор значений компонент тензора сверхтонкого взаимодействия определялся тем, что значение константы изотропного сверхтонкого взаимодействия (a_{iso}) спин-меченой ПМАК (рН 9, $T = 55^\circ\text{C}$) равно 17.1 Гс.

В качестве первого приближения рассчитывали спектр, соответствующий наиболее вероятному кластеру (рис. 2, спектр 3). При расчете варьировали значения параметров τ_c , α , S_0 и k таким образом, чтобы положения внешних и внутренних широких пиков в экспериментальном и теоретическом спектрах совпадали. Наилучшее совпадение положений крайних широких пиков наблюдается при использовании параметров: $\tau_c = 80$ нс, $\alpha = 66^\circ$, $S_0 = -0.05$, $k = -0.5$; при этом другие параметры спектров отличались.

В качестве следующего приближения рассчитывали спектр с использованием тех же значений τ_c и α , а также наиболее вероятных значений $S_0(0)$ и $k(0)$, которые использовали при расчете спектра 3, но с учетом дисперсий (σ_S и σ_k) значений S_0 и k (рис. 2, спектр 4). Этот спектр лучше передает особенности экспериментального спектра, чем спектр 3.

Для получения еще лучшего совпадения экспериментального и теоретического спектров в следующем приближении учитывали, что в экспериментальном спектре присутствуют линии, соответствующие "свободным" спиновым зондам, не связанным с полимерной цепью. Теоретический спектр "свободного" спинового зонда также приведен на рис. 2 (спектр 5). Важно подчеркнуть, что доля "свободных" спиновых зондов в экспериментальном спектре не превышает 2 мол. %. Спектр 2 – теоретический спектр, являющийся суперпозицией спектров 4 (98 мол. %) и спектра 5. Спектр 2 удовлетворительно передает все особенности экспериментального спектра. Параметры, использованные при расчете спектров, приведены в табл. 1.

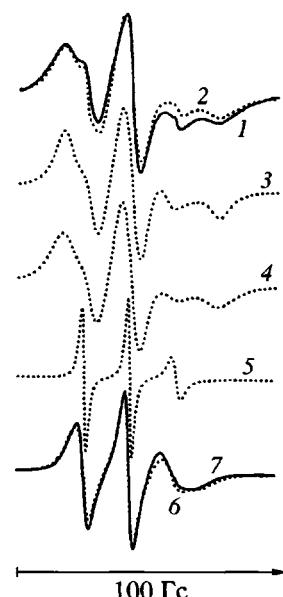


Рис. 2. Экспериментальные (1, 7) и рассчитанные (2–6) спектры ЭПР водных растворов ПМАК* при 25°C (рН 6 (1) и 9 (7)). Параметры, использованные при расчете, приведены в табл. 1; отнесение спектров 2–6 – в тексте.

Сегментальная подвижность ПМАК* в водных растворах

Хорошо известно, что конформация макромолекул ПМАК определяется величиной рН раствора [20, 21]. В кислых средах макромолекулы ПМАК находятся в "компактной" конформации, стабилизированной системой водородных связей между неионизованными карбоксильными группами. Увеличение степени ионизации макромолекулы ПМАК приводит к кооперативному разрушению водородных связей и при $\text{pH} > 7$ макромолекула ПМАК существует в "развернутой" конформации набухшего статистического клубка. Существование "развернутой" конформации обусловлено действием сил электростатического отталкивания между одноименно заряженными карбоксильными группами. На рис. 1 приведены экспериментальные и теоретические спектры

Таблица 1. Параметры, используемые при расчете спектров, приведенных на рис. 2 (пояснения в тексте)

Спектр	τ_c , нс	Угол α°	L , Гс	$S_0(0)$	σ_S	$k(0)$	σ_k	Содержание свободного радикала, мол. %
2	80	66	4.3	-0.05	0.61	-0.5	0.29	2
3	80	66	4.3	-0.05	–	-0.5	–	–
4	80	66	4.3	-0.05	0.61	-0.5	0.29	–
5	0.8	–	0.5	–	–	–	–	100
6	20	100	2.2	0.15	0.25	-0.5	0.05	2

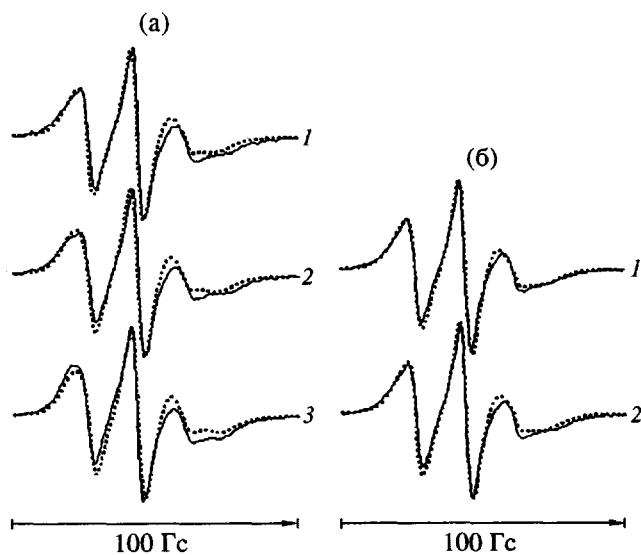


Рис. 3. Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные (штриховые) спектры ЭПР водных растворов комплексов ПМАК*-ДТАБ (а) и ПМАК*-ТТАБ (б) при pH 6 и $T = 25^\circ\text{C}$. а: $Z = 0.10$ (1), 0.15 (2) и 0.20 (3); б: $Z = 0.05$ (1) и 0.10 (2).

ЭПР спин-меченой ПМАК при pH 6 (рис. 1, спектры 1, 2) и pH 9 (рис. 1, спектры 6, 7). Видно, что теоретические спектры, рассчитанные по приведенному выше алгоритму, хорошо передают все особенности экспериментальных спектров. Сопоставление значений τ_c (табл. 1) показывает, что переход макромолекулы ПМАК* из компактной конформации (pH 6) к конформации набухшего клубка (pH 9) сопровождается ростом сегментальной подвижности. Этот вывод хорошо соглашается с многочисленными экспериментальными результатами, полученными ранее (см., например, работу [20]), в том числе и методом спиновых меток [21].

Таблица 2. Параметры, использованные при расчете спектров ЭПР комплексов ПМАК*-ДТАБ и ПМАК*-ТТАБ при pH 6 (25°C)

Комплекс	Состав смеси Z	τ_c , нс	Угол α , град.	L , Гс	$S_0(0)$	σ_s	$k(0)$	σ_k	Содержание свободного радикала, мол. %
ПМАК*-ДТАБ	0.10	20	98	2.6	0.25	0.25	-0.5	0.30	5
	0.15	20	98	2.8	0.30	0.26	-0.5	0.45	3
	0.20	20	98	2.8	0.30	0.23	-0.5	0.22	3
ПМАК*-ТТАБ	0.05	20	98	2.6	0.25	0.30	-0.5	0.20	4
	0.10	20	98	2.6	0.25	0.30	-0.5	0.30	5

Влияние катионного ПАВ на сегментальную подвижность ПМАК*

Взаимодействие линейных полиэлектролитов с противоположно заряженными ионами ПАВ представляет собой процесс мицеллообразования ПАВ в объеме полимерного клубка. Характерно, что в присутствии линейного полиэлектролита концентрация не связанных с полимерной цепью ионов ПАВ (равновесная концентрация C_s) на 1–3 порядка ниже ККМ соответствующего ПАВ в водном растворе [1–5]. При концентрации ПАВ $c_{\text{ПАВ}}$, меньшей чем C_s ионы ПАВ существуют в растворе с практически свободными макромолекулами полиэлектролита. При $c_{\text{ПАВ}} > C_s$ в растворе формируются частицы полимер-коллоидного комплекса, в которых ионы ПАВ, связанные с полимерной цепью ионными связями, сегрегированы во внутримолекулярные мицеллы.

Рассмотрим влияние комплексообразования на сегментальную подвижность ПМАК на примере реакций спин-меченой ПМАК с АТАБ при pH 6, приводящих к образованию водорастворимых нестехиометрических полиэлектролитных комплексов. Экспериментальные и теоретические спектры комплексов ПМАК*-ДТАБ и ПМАК*-ТТАБ при различном содержании ПАВ в растворе приведены на рис. 3. Параметры, использованные при расчете теоретических спектров, представлены в табл. 2.

Формирование комплексов полимер-ПАВ при pH 6 вызывает значительные изменения спектров ЭПР спин-меченой поликислоты. Сегментальная подвижность ПМАК* и амплитуда колебаний нитроксила в комплексе ($\tau_c = 20$ нс, $\alpha = 98^\circ$) существенно больше, чем для спин-меченой ПМАК в водном растворе при тех же условиях ($\tau_c = 80$ нс, $\alpha = 66^\circ$) и не зависят от состава комплекса. Более того, значения τ_c и α для ПМАК* в комплексах незначительно отличаются от соответствующих значений для раствора ПМАК* при pH 9. Из этих результатов следует однозначный вывод: в результате образования комплекса

ПМАК*-АТАБ разрушается компактная структура ПМАК*, что сопровождается увеличением сегментальной подвижности макромолекулы и амплитуды колебаний боковых групп.

Описанные выше закономерности сохраняются во всем исследованном температурном интервале (25–55°C). Примеры спектров ЭПР комплексов при 55°C приведены на рис. 4.

В щелочных средах при pH 9, где макромолекула ПМАК* находится в конформации набухшего статистического клубка, образование водорастворимых комплексов не приводит к заметному изменению сегментальной подвижности макромолекулы. Этот вывод следует из того факта, что спектры ЭПР растворимых комплексов при pH 9 (рис. 5, спектр 1) незначительно отличаются от спектров ЭПР водных растворов ПМАК* при pH 9 (рис. 2, спектр 7). Кроме того, спектр ЭПР ПМАК* в комплексе при pH 9 можно смоделировать, используя те же параметры, которые были использованы при моделировании спектров водного раствора ПМАК* при pH 9 (табл. 1). По нашему мнению, макромолекула ПМАК* расположена на периферии внутримакромолекулярной мицеллы и формирует двойной электрический слой мицеллы; этот вывод следует из того факта, что значения константы изотропного сверхтонкого взаимодействия ($a_{iso} = 17.1$ Гц) спиновой метки для ПМАК* в комплексе и в водном растворе практически не отличаются. По-видимому, "время жизни" единичной солевой связи ПМАК*-ПАВ существенно меньше времени корреляции сегментальных движений макромолекулы и образование таких связей практически не изменяет сегментальную подвижность спинченой макромолекулы.

При образовании не растворимых в водных средах стехиометрических комплексов, где практически все ионогенные группы ПМАК связаны солевыми связями с ионами ПАВ, наблюдается резкое изменение ЭПР-спектра ПМАК* (рис. 5, спектры 1 и 2). Спектры ЭПР всех исследованных нами нерастворимых комплексов практически не отличаются от спектра приведенного на рис. 5.

При расчете теоретических спектров ЭПР нерастворимых комплексов (эти комплексы находятся в набухшем состоянии) использованы следующие значения электронно-спиновых параметров нитроксильного радикала: $A_{zz} = 36.5$ Гц, $A_{xx} = 7.0$ Гц, $A_{yy} = 5.2$ Гц, $a_{iso} = (7.0 + 5.2 + 36.5) / 3 = 16.2$ Гц; $g_{zz} = 2.0022$, $g_{xx} = 2.0095$, $g_{yy} = 2.0063$. Выбор электронно-спиновых параметров определялся тем, что значение константы изотропного сверхтонкого взаимодействия спинового зонда в нерастворимых комплексах ПМАК-АТАБ равно 16.2 Гц [8]. При расчете принимали, что время корреляции сегментальных движений ПМАК*

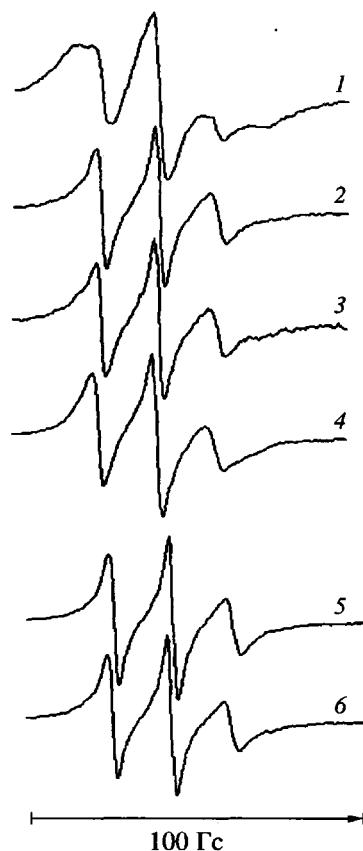


Рис. 4. Экспериментальные спектры ЭПР (pH 6, 55°C) водных растворов ПМАК* (1) и комплексов ПМАК*-ДТАБ (2–4) и ПМАК*-ТТАБ (5, 6). $Z = 0.1$ (2), 0.15 (3), 0.20 (4), 0.05 (5) и 0.10 (6).

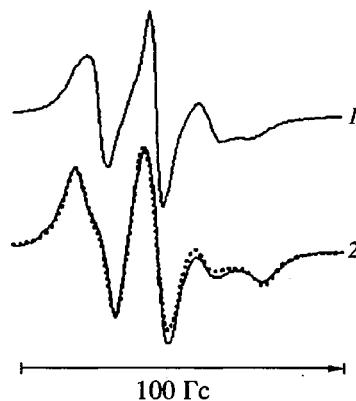


Рис. 5. Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные (штриховые) спектры ЭПР комплексов ПМАК*-ДТАБ при pH 9 и $T = 25^\circ\text{C}$. 1 – растворимый комплекс в водном растворе ($Z = 0.2$), 2 – нерастворимый комплекс (набухшая система, $Z = 1.0$). При расчете спектра нерастворимого комплекса использовали следующие параметры: $\tau_c = \infty$, $\alpha = 84^\circ$, $S_0 = 0.20$, $k = -1.0$, $L = 4.3$ Гц.

$\tau_c = \infty$, и метка способна совершать быстрые колебательные движения, приводящие к частично-му усреднению зеемановского и анизотропного сверхтонкого взаимодействий. Вывод о том, что метка способна совершать быстрые колебательные движения подтверждается результатами, полученными ранее: время корреляции вращения спинового зонда, ковалентно не связанного с макромолекулой, в набухшем нерастворимом комплексе и в растворимых комплексах практически не отличается ($\tau \approx 5 \times 10^{-10}$ с) [7, 8]. Другими словами, в набухшем комплексе сохраняется относительно высокая локальная подвижность молекул ПАВ. Теоретический спектр, рассчитанный с использованием сформулированных выше предположений, удовлетворительно согласуется с экспериментальным (рис. 5, спектр 2).

Из результатов, приведенных выше, следует важная особенность молекулярной динамики нерастворимых комплексов ПМАК*-АТАБ, находящихся в набухшем состоянии: в этих комплексах сегментальная подвижность ПМАК* сильно ограничена ($\tau_c = \infty$), тогда как локальная подвижность ПАВ, как было показано ранее [7, 8], достаточно велика и практически не отличается от подвижности АТАБ в растворимых комплексах. По-видимому, переход от растворимых к нерастворимым комплексам сопровождается резким увеличением локальной концентрации звеньев линейного полиэлектролита, тогда как плотность упаковки ионов ПАВ в мицеллярной фазе изменяется незначительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование растворимых комплексов ПМАК* с АТАБ в слабо кислой среде (рН 6), где макромолекула ПМАК* находится в компактной конформации, стабилизированной системой водородных связей, сопровождается разрушением компактной конформации и ростом сегментальной подвижности макромолекулы. Сегментальная подвижность ПМАК* в растворимом комплексе полимер-АТАБ при рН 6 не зависит от состава комплекса (т.е. от количества молекул ПАВ, принимающих участие в образовании мицеллярной фазы) и отличается незначительно от сегментальной подвижности ПМАК* в щелочной среде при рН 9. При рН 9 макромолекула ПМАК находится в "развернутой" конформации набухшего статистического клубка; образование комплексов ПМАК*-АТАБ при этих условиях не приводит к заметным изменениям сегментальной подвижности ПМАК*. Этот результат может быть вызван тем, что время жизни единичной солевой связи между карбоксильной группой ПМАК и ионогенной группой катионного ПАВ меньше времени корреляции сегментальных движений ПМАК*.

Сегментальная подвижность макромолекулы ПМАК* в нерастворимых стехиометрических комплексах (набухших системах) намного меньше, чем в растворимых комплексах. По-видимому, образование нерастворимых комплексов сопровождается агрегацией звеньев линейного полимера, вызывающей уменьшение его сегментальной подвижности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goddard E.D. // Colloids Surf. 1986. V. 19. № 2/3. P. 301.
2. Lindman B., Thalberg K. // Interaction of Surfactants with Polymer and Proteins / Ed. by Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. New York: CRS Press, 1993. P. 203.
3. Wei Y.-C., Hudson S.M. // J. Macromol. Sci. C. 1995. V. 35. № 1. P. 15.
4. Gao Z., Kwak J.C.T., Wasylissen R.E. // J. Colloid Interface Sci. 1988. V. 126. № 1. P. 371.
5. Chu D., Thomas J.K. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 20. P. 6270.
6. Ибрагимова З.Х., Ивлева Е.М., Павлова Н.В., Бородулина Т.А., Ефремов В.А., Касаин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 139.
7. Захарова Ю.А., Колбановский А.Д., Кринская Л.А., Касаин В.А., Вассерман А.М. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1561.
8. Вассерман А.М., Захарова Ю.А., Мотякин М.В., Касаин В.А. // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 4. С. 453.
9. Липатов Ю.С., Зубов П.Н. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 1. С. 88.
10. Staab Y.F. // Angew Chem. Int. Ed. 1962. V. 1. № 7. P. 351.
11. Дудич И.В., Тимофеев В.П., Волькенштейн М.В., Мишин А.Ю. // Молек. биология. 1977. Т. 11. № 3. С. 685.
12. Тимофеев В.П. // Молек. биология. 1986. Т. 20. № 3. С. 697.
13. Timofeev V., Samarianov B. // Appl. Magn. Res. 1993. V. 4. № 4. С. 523.
14. Тимофеев В.П. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т молек. биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, 1995.
15. Timofeev V., Samarianov B. // J. Chem. Soc., Perkin Trans II. 1995. P. 1345.
16. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М.: Наука, 1986.

17. Вассерман А.М., Александрова Т.А., Яковлева И.В., Шапиро А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1207.
18. Касаикин В.А., Бородулина Т.А., Кабанов Н.М., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 803.
19. Turunen T., Tenhu H., Samarianov B.A., Timofeev V.P. // Polymer. 1995. V. 36. № 21. P. 1678.
20. Bednar B., Morawetz H., Shafer J.A. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 10. P. 1940.
21. Pylar J., Labsky J. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 14. P. 4188.

Segmental Mobility of Spin-Labeled Poly(methacrylic acid) in Complexes with Alkyltrimethylammonium Bromides

A. M. Vasserman*, Yu. A. Zakharova*, M. V. Motyakin*,
I. V. Yakovleva*, V. A. Kasaikin**, and V. P. Timofeev***

* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

** Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

*** Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The segmental mobility of spin-labeled poly(methacrylic acid) in aqueous solutions with various pH values and in complexes with alkyltrimethylammonium bromides was determined by comparing the experimental and calculated EPR spectra. The theoretical spectra were calculated using a model according to which the spin label participates in the motions of two types: (i) slow Brownian rotations performed together with a macromolecular segment and (ii) fast intrinsic oscillations relative to the polymer chain. In aqueous solutions, the segmental mobility of PMAA* increases on passing from weakly acidic (pH 6) to alkaline (pH 9) medium. This is related to an increase in the degree of ionization of the acid and a change in the conformation of macromolecules from "compact" (stabilized by a system of hydrogen bonds) to "uncoiled" (typical of a strongly swelled statistical polymer coil). The formation of soluble polyelectrolyte complexes at pH 6 leads to increasing segmental mobility of the macromolecules as a result of breakage of the compact conformation of spin-labeled PMAA. At pH 9, the formation of the polyelectrolyte complexes has virtually no effect on the segmental mobility of the polymer. These laws apply to all the alkyltrimethylammonium bromides studied and are valid within the entire range of compositions in which the complexes remain soluble. The formation of insoluble stoichiometric complexes leads to a sharp drop in the segmental mobility of spin-labeled PMAA.