

УДК 541(64+49):539.2

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИ-Н-ПРОПИЛ(МЕТ)АКРИЛАМИДОВ И ПОЛИ-Н-ВИНИЛАМИДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ. ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ¹

© 2001 г. В. Д. Паутов, Е. В. Ануфриева, М. Г. Краковяк, В. Б. Лущик,
Р. А. Громова, Т. В. Шевелева

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

Поступила в редакцию 09.03.2000 г.

Принята в печать 24.05.2000 г.

Люминесцентными методами изучено взаимодействие поли-Н-пропил(мет)акриламидов и поли-Н-вениламидов с ионами додецилсульфата в водном растворе в отсутствие и в присутствии ионов поливалентных металлов (Al^{3+} , Fe^{3+}). Предложен метод определения степени заполнения макромолекул Fe-содержащим додецилсульфатом и установлено его влияние и влияние одиночных ионов додецилсульфата на структурную организацию и внутримолекулярную подвижность макромолекул.

Для образования полимерных комплексов с ионами ПАВ в водных растворах используют (ко)полимеры с ионогенными группами [1]. Определяющую роль в формировании комплексов ПАВ с (ко)полимерами, содержащими ионогенные группы, играют электростатические взаимодействия. Изучены особенности формирования таких комплексов и установлены факторы, влияющие на их стабильность [2–5].

Известно, что взаимодействие ионов ПАВ (додецилсульфата) с неионогенными полимерами влияет на фазовое разделение в водном растворе поли-Н-изопропилакриламида [6]. Это означает, что полимеры без ионогенных групп также взаимодействуют с ионами ПАВ.

Задача настоящей работы – изучить взаимодействие ионов додецилсульфата (ДДС) с макромолекулами неионогенных полимеров в разбавленных водных растворах, т.е. в условиях, исключающих формирование надмолекулярных структур; установить влияние ДДС на структурную организацию макромолекул и определить особенности

строения неионогенных полимеров, способствующие взаимодействию макромолекул с ионами ДДС. Наряду с изучением комплексообразования и структурообразования с участием одиночных ионов ДДС в водных растворах полимеров представляет интерес выявить роль ионов поливалентных металлов в этих растворах, переход от одиночных ионов ДДС к образованию $[\text{M}^{3+}\text{-}m \text{ДДС}]$ с повышенным содержанием неполярных групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

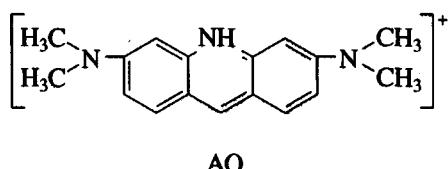
В качестве объектов исследования использовали поли-Н-пропил(мет)акриламиды с пропильными радикалами нормального и изо-строения и поли-Н-вениламиды, содержащие различное количество метиленовых групп в лактамном цикле – поли-Н-венилкапролактам (ПВК) и поли-Н-венилпирролидон (ПВП) [7, 8].

Для установления изменений структурной организации макромолекул неионогенных полимеров в водных растворах при взаимодействии с ионами ПАВ изучали влияние ионов ПАВ на внутримолекулярную подвижность макромолекул, которая является чувствительным индикатором изменения внутримолекулярных взаимодействий [9]. Наносе-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32682).

кундные времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность макромолекул, были определены методом поляризованной люминесценции [9], при этом использовали полимеры с антраценсодержащими люминесцентными метками. Люминесцентно меченные поли-N-виниламиды получали с помощью реакции внедрения 9-антрилкарбена по связям C-H углеводородных фрагментов макромолекулы [10]; люминесцентно меченные поли-N-пропил(мет)акриламиды – сополимеризацией с N-(9-антрилметил)-метакриламидом [11].

При связывании ионов ДДС молекулой неионогенного полимера в макромолекулах увеличивается содержание неполярных групп и появляются заряженные анионные группы. Для их обнаружения в макромолекуле используют люминесцирующие катионы акридинового оранжевого (АО), не взаимодействующие с макромолекулой в отсутствие связанных макромолекулой анионов ДДС.



Количество связанных катионов АО при взаимодействии с полимерным комплексом, содержащим ионы ДДС, оценивается методом поляризованной люминесценции [12] с помощью соотношения

$$\theta_{AO} = (P_{\text{набл}} - P_{\text{своб}})/(P_0 - P_{\text{своб}}),$$

в котором P_0 , $P_{\text{своб}}$ и $P_{\text{набл}}$ – величины поляризации люминесценции неподвижных ионов АО (полностью заторможенных в вязкой среде), подвижных в отсутствие полимера в водном растворе и смеси подвижных и неподвижных ионов АО, связанных полимером соответственно. Использовали АО фирмы "Fluka" без дополнительной очистки.

Для изучения взаимодействия с полимером не только анионов ДДС, но и анионов ДДС в комплексе с катионами поливалентных металлов в водный раствор ДДС вводили соли FeCl_3 или AlCl_3 в количестве 0.1 от содержания полимера в растворе (в молях и в молях мономерных звеньев). Предполагали, что компенсация зарядов ионов ДДС при образовании ими комплексов с катионами поливалентных металлов усилит их влияние на структурную организацию макромолекул.

Влияние ДДС на внутримолекулярную подвижность макромолекул и на подвижность люминесцирующего катиона АО исследовали при изменении концентрации ДДС в растворе от 0 до

0.7 мг/мл или до 1.6 молекул ДДС на одно звено полимера. Концентрация полимера в растворе 0.2–0.16 мг/мл.

Для оценки связывания полимером Fe-содержащего ДДС изучали влияние ионов Fe на интенсивность люминесценции антраценсодержащего полимера при связывании макромолекулой Fe-содержащего ДДС [Fe^{3+} -*m* ДДС]. Известно, что Fe^{3+} является тушителем люминесценции антрацена на расстоянии ионов Fe от антраценового ядра, не превышающем нескольких ангстрем, т.е. меньшем радиуса макромолекулярного клубка. Спектры люминесценции антраценсодержащего полимера измеряли на люминесцентном спектрофотометре LS-100 (РТИ, Канада) при $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм. Изменения интенсивности люминесценции I_0/I определяли из спектров люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 442$ нм, где I_0 , I – интенсивность люминесценции раствора антраценсодержащего полимера в отсутствие и в присутствии Fe-содержащего ДДС.

Для количественного определения величины $n_{\text{связ}}$ – содержания связанных макромолекулой группировок [Fe^{3+} -*m* ДДС], приходящихся на одно звено полимера, измеряли зависимости $[I_0/I]$ от β , где $\beta = [\text{ДДС}] : [\text{полимер}]$, в водном растворе полимера, содержащем FeCl_3 при фиксированном мольном отношении $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{полимер}] = 0.1$ (в молях и в молях мономерных звеньев). Установлено, что при повышенных концентрациях полимера (больше 1–2 мг/мл) изменение концентрации полимера не приводит к изменению зависимостей $[I_0/I]$ от β (если не происходит расслаивания раствора). Это означает, что в таких условиях полимер полностью связывает Fe-содержащие ионы ДДС и $n_{\text{связ}} = \beta$. При низких концентрациях полимера (меньше 1 мг/мл) зависимости $[I_0/I]$ от β при разных концентрациях полимера различаются. В этих условиях величину $n_{\text{связ}}$ можно определить с помощью соотношения

$$n_{\text{связ}} = (\beta_1 c_1 - \beta_2 c_2)/(c_1 - c_2),$$

следующего из закона действующих масс, где β_1 и β_2 соответствуют одинаковым значениям I_0/I на зависимостях $[I_0/I]$ от β , измеренных при концентрациях полимера c_1 и c_2 . Таким способом определяли величину $n_{\text{связ}}$ для всех исследованных полимеров при концентрации полимера 0.2 мг/мл в интервале изменения β от 0 до 0.4 (поли-N-изопропилакриламид и поли-N-*n*-пропилметакриламид) или до 0.9 (поли-N-изопропилметакриламид и поли-N-виниламиды).

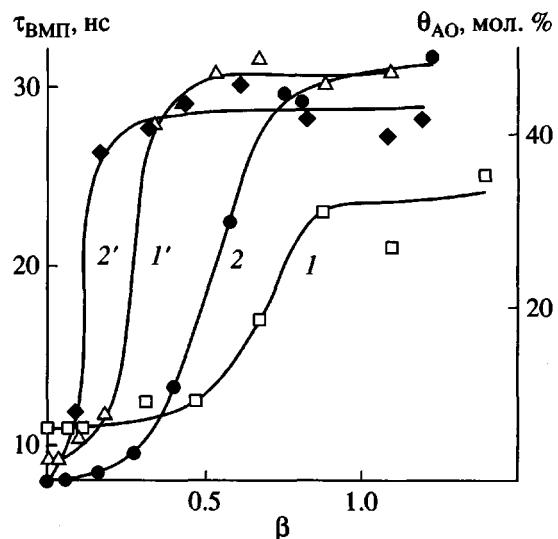


Рис. 1. Зависимости τ (1, 1') и θ (2, 2') от β для полимера III в водном растворе в отсутствие (1, 2) и в присутствии AlCl_3 (1', 2'). $M \times 10^{-4} = 5.9$ (1, 1'), 4.6 (2, 2'). $T = 25^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что при добавлении ДДС в водный раствор исследуемых полимеров катион АО переходит из раствора на макромолекулу. Доля АО, связанного макромолекулой, θ_{AO} при добавлении ДДС возрастает от 0 (в водном растворе в отсутствие ДДС) до 0.5–0.6 в присутствии ДДС. Эти изменения θ_{AO} , обусловленные введением ДДС в водный раствор, означают, что ДДС связывается макромолекулой и формирует на макромолекуле заряженные участки с повышенной плотностью неполярных групп, с которыми взаимодействует катион АО. Формирование таких участков происходит при меньшем содержании ДДС в растворе, если в раствор ДДС–полимер вводится катион поливалентного металла (Fe^{3+} или Al^{3+}). Возникающие в растворе группировки $[\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})-m \text{ДДС}]$ ($m > 1$) связываются макромолекулой при меньшем содержании ДДС в растворе из-за повышенного содержания неполярных групп в группировках $[\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})-m \text{ДДС}]$. На это указывает рост θ_{AO} при меньшем содержании ДДС в растворе (рис. 1). Формирование в макромолекулах участков, образованных связанными с M^{3+} ионами ДДС, которые взаимодействуют с АО при низком содержании ДДС в растворе, не сопровождается изменением внутримолекулярной подвижности. Это указывает на отсутствие контактов между далеко отстоящими по цепи функциональными группами, на формирование контактов с участием ДДС между соседними звеньями, например, на взаимодействие ДДС с соседними близко

расположенными боковыми цепями макромолекул. После значительного роста локальных неполярных участков в макромолекуле, вызывающего увеличение θ_{AO} до 40%, начинается рост внутримолекулярной заторможенности (величины τ_{BMP}), указывающий на формирование контактов между далеко отстоящими по цепи спаренными с участием ДДС боковыми цепями. Рост τ_{BMP} является кооперативным при связывании макромолекулой группировок $[\text{Al}^{3+}-m \text{ДДС}]$ и более плавным, сдвинутым к более высокому содержанию ДДС в растворе, для одиночных ионов ДДС в отсутствие катионов поливалентного металла в растворе (рис. 1).

Структурные изменения в макромолекулах исследуемых полимеров различного химического строения, обусловленные взаимодействием с ДДС, происходят при разных концентрациях ДДС в растворе. Исследование связи структурообразования в водных растворах ДДС с особенностями химического строения полимеров показало, что фактором, определяющим изменение структурной организации полимера при его взаимодействии с ДДС, является не только содержание неполярных групп в полимере. Более значимым фактором в этом взаимодействии оказывается конформационная лабильность полимера. Влияние конформационной лабильности полимерных цепей на структурообразование с участием ДДС можно наблюдать не только при сопоставлении данных для полимеров с одинаковым содержанием неполярных групп – поли-*N*-*n*-пропилметакриламида (I) и поли-*N*-изопропилметакриламида (II), но и данных для полимеров II и поли-*N*-изопропилакриламида (III), отличающихся строением заместителя при α -углеродном атоме (CH_3 или H) (рис. 2). В молекулах с одинаковым содержанием неполярных групп (I и II) структурообразование происходит при разном содержании ДДС в растворе, а в молекулах с разным содержанием неполярных групп (I и III) при одинаковом содержании ДДС в растворе, определяемым на рис. 2 серединой структурного перехода. Наблюдаемое различие в структурообразовании полимеров может быть связано с их различной комплексообразующей способностью при связывании ДДС в водных растворах. Включение ДДС между боковыми цепями полимера требует подстройки боковых цепей, которая легче может осуществляться в молекулах с более высокой конформационной лабильностью, – в полимерах I и III. Молекулы II характеризуются меньшей конформационной лабильностью. Различная конформационная лабильность этих полимеров проявляется в структурообразовании при нагревании водных растворов. Структурный переход в моле-

кулах полимеров I и III происходит при 30°C, а в молекулах полимеров II – при 47°C [13].

Действительно, обнаружено, что различный интервал структурообразования в молекулах полипропил(мет)акриламидов с разной конформационной лабильностью в водных растворах ДДС или $[Fe^{3+}-m\text{ ДДС}]$ связан с разной комплексообразующей способностью полимеров.

Анализ данных таблицы показывает, что для поли-N-пропил(мет)акриламидов не содержание неполярных групп в полимере, а, видимо, конформационная лабильность цепей является фактором, определяющим комплексообразующую способность полимера при взаимодействии с $[Fe^{3+}-m\text{ ДДС}]$ в водных растворах. Влияние конформационной лабильности полимера, видимо, проявляется в различном связывании групп $[Fe^{3+}-m\text{ ДДС}]$ полимерами с одинаковым содержанием неполярных групп (полимеры I и II). Высокую комплексообразующую способность полимера III с меньшим содержанием неполярных групп можно связать с его высокой конформационной лабильностью.

Для поли-N-виниламидов (ПВК и ПВП) увеличение содержания неполярных групп в ПВК повышает комплексообразующую способность полимера. Но уменьшение содержания неполярных групп при росте конформационной лабильности полимера при включении в цепь ПВК "шарнирных" звеньев ВП (15 мол.%) увеличивает связывание группировок $[Fe^{3+}-m\text{ ДДС}]$, параметр $100 \times n_{\text{связ}}$ растет от 10 до 13 при $\beta = 0.4$.

Таким образом, для повышения комплексообразующей способности полимера при взаимодействии с ДДС в водном растворе увеличение конформационной лабильности макромолекул играет важную роль. Из анализа данных, характеризующих структурные изменения макромолекул при взаимодействии с ионами ДДС или с группировками $[Al^{3+}(Fe^{3+})-m\text{ ДДС}]$ и связывание катионов АО, следует, что введение иона поливалентного металла в водный раствор ДДС–полимер повышает комплексообразующую способность полимера не только при взаимодействии с ДДС, но и при связывании низкомолекулярных органических ионов.

Из анализа данных таблицы следует также другое важное заключение, призывающее к корректному использованию метода тушения люминесценции. Эффективность действия тушителя на интенсивность люминесценции нельзя использовать для оценки степени заполнения полимера ионами (молекулами) тушителя, если взаимодействие полимер–тушитель сопровождается измене-

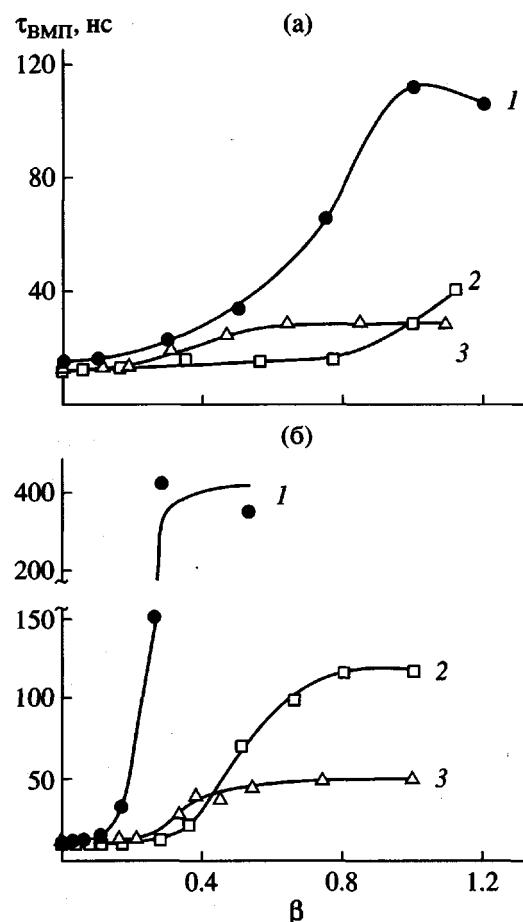


Рис. 2. Зависимости τ от β для полимеров I (1), II (2) и III (3) в водном растворе в отсутствие (а) и в присутствии $AlCl_3$ (б). $M \times 10^{-5} = 1.7$ (1), 1.8 (2) и 1.6 (3). $T = 25^\circ C$.

нением структурной организации макромолекул. Так, для разных полимеров при одном и том же содержании группировок $[Fe^{3+}-m\text{ ДДС}]$ в макромолекуле ($100 \times n_{\text{связ}} = 9$), т.е. при одинаковом связывании ионов тушителя, эффективность тушения люминесценции оказывается разной ($I_0/I = 1.5$ или 10 для полимеров III и II соответственно). Это значит, что эффективность тушения люминесценции при связывании макромолекулой тушащего люминесценцию иона металла или другого тушащего люминесценцию соединения не может быть использована для характеристики комплексообразующей способности полимера при взаимодействии с тушителем. Важным фактором, изменяющим эффективность тушения люминесценции тушителем, связанным полимером, оказывается структурная организация макромолекул (рис. 2 и 3). Действительно, значительная внутримолекулярная заторможенность (высокая компактность) в макромолекулах полимеров I и II в комплексе с $[Fe^{3+}-m\text{ ДДС}]$ при $100 \times n_{\text{связ}} = 9$ ($\tau_{\text{VMPI}} = 80$ и 118 ns)

Влияние химического строения полимера на комплексообразование при взаимодействии с $[Fe^{3+}-ДДС]$ в водных растворах ($c_{\text{пол}} = 0.2 \text{ мг/мл}$, $[Fe] : [\text{полимер}] = 0.1$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Полимер	$\left[\begin{array}{c} X \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]$		$100 \times n_{\text{связ}}$ ($\beta = 0.4$)	I_0/I	$\tau_{\text{ВМП, нс}}$	β
	X	R		при $100 \times n_{\text{связ}} = 9$		
I	CH ₃	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHC}-$ O	>11	8	80	0.24
II	CH ₃	$изо\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHC}-$ O	3	10	118	0.77
III	H	$изо\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHC}-$ O	16	1.5	20	0.29
ПВК	H	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{C}-\text{N}- \\ \\ \text{O} \end{array} \right]$	10	1.7	-	0.32
ПВП	H	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}-\text{N}- \\ \\ \text{O} \end{array} \right]$	2	4.8	-	0.62

соответственно, таблица) сопровождается высокой эффективностью тушения люминесценции. Низкая внутримолекулярная заторможенность ($\tau_{\text{ВМП}} = 20 \text{ нс}$) в макромолекулах полимера III в комплексе с $[Fe^{3+}-m \text{ ДДС}]$ ($100 \times n_{\text{связ}} = 9$) соответствует низкой эффективности тушения люминес-

ценции ионами Fe при одном и том же содержании в молекулах связанных ионов тушителя.

Из полученных в работе результатов наиболее значимыми являются следующие.

Ионы ДДС, связанные неионогенным полимером в водном растворе, вызывают компактизацию макромолекулярного клубка (рост внутримолекулярной заторможенности) при увеличении содержания ДДС в растворе от 100 до 300 мг/л для полимера III, от 400 до 900 мг/л для полимера II, от 100 до 500 мг/л для полимера I.

Важным фактором, влияющим на связывание ионов ДДС полимером в водном растворе, является конформационная лабильность полимерной цепи, которая возрастает при замене массивного CH₃-заместителя при α -углеродном атоме протоном в мономерном звене или при введении в цепь "шарнирных" звеньев.

В присутствии ионов поливалентных металлов в водных растворах ДДС структурный переход в макромолекулах и рост внутримолекулярной заторможенности происходит при меньшем содержании ДДС в растворе.

Формирование тройных комплексов (ионы поливалентного металла + ДДС + неионогенный полимер) приводит к образованию структур, эфек-

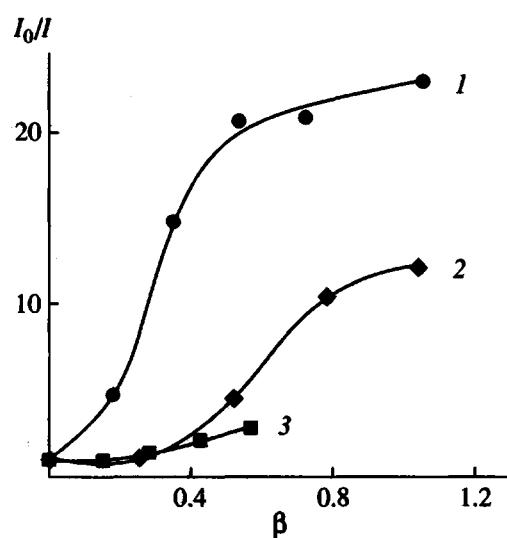


Рис. 3. Зависимости $[I_0/I]$ от β для полимеров I (1), II (2) и III (3) в водном растворе. $M \times 10^{-5} = 2.4$ (1), 0.83 (2) и 1.6 (3). $c_{\text{пол}} = 0.2 \text{ мг/мл}$, $[Fe] : [\text{полимер}] = 0.1$. $T = 25^\circ\text{C}$.

тивно связывающих соединения, содержащие метильные, метиленовые и ароматические группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панарин Е.Ф., Афиногенов Г.Е. // Полимеры медицинского назначения. М.: ИНХС АН СССР, 1988. С. 35.
2. Ануфриева Е.В., Панарин Е.Ф., Паутов В.Д., Семистнов Г.В., Соловский М.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1329.
3. Ануфриева Е.В., Панарин Е.Ф., Паутов В.Д., Соловский М.В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1222.
4. Паутов В.Д., Ануфриева Е.В., Кирпач А.Б., Панарин Е.Ф., Гавrilova И.И., Кочеткова И.С., Лущик В.Б., Соловский М.В., Ушакова В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2219.
5. Anufrieva E.V., Panarin E.F., Pautov V.D., Kirpach A.B., Krakovyak M.G., Lushchik V.B., Solovskij M.V. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 3871.
6. Meewes M., Rička J., de Silvia M., Nyffenegger R., Binkert Th. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 21. P. 5811.
7. Tikitopulo E.I., Uversky V.N., Lushchik V.B., Klenin S.I., Bychkova V.E., Ptytsyn O.B. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7519.
8. Сусь Т.А., Карапутадзе Т.М., Байрамов Ю.Ю., Каizarin Л.А., Кириш Ю.Э. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 439.
9. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
10. Anufrieva E.V., Gromova R.A., Kirsh Yu.E., Yanul N.A., Krakovyak M.G., Lushchik V.B., Pautov V.D., Sheveleva T.V. // Eur. Polym. J. (In press).
11. Ануфриева Е.В., Паутов В.Д., Лущик В.Б., Мирзахидов Х.А., Мусаев У.Н., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 772.
12. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Громова Р.А., Лущик В.Б., Ананьева Т.Д., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1870.
13. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Громова Р.А., Лущик В.Б., Ананьева Т.Д., Шевелева Т.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 4. С. 895.

Structural Organization and Complexing Ability of Poly(N-propyl(meth)acrylamides) and Poly(N-vinylamides) in Aqueous Solutions of Surfactants: Effect of Polyvalent Metal Ions

V. D. Pautov, E. V. Anufrieva, M. G. Krakovyak, V. B. Lushchik,
R. A. Gromova, and T. V. Sheveleva

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 119004 Russia*

Abstract—The interaction of poly(N-propyl(meth)acrylamides) and poly(N-vinylamides) with the ions of dodecyl sulfate in an aqueous solution in the absence and presence of polyvalent metal ions (Al^{3+} and Fe^{3+}) was studied by luminescent methods. A method for determining the extent of the filling of macromolecules by Fe-containing dodecyl sulfate was suggested. It was shown that Fe-containing dodecyl sulfate, as well as the single ions of dodecyl sulfate, affect the structural organization and intramolecular mobility of macromolecules.