

УДК 541(49+64).539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В МИЦЕЛЛАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В КОМПЛЕКСАХ С ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ¹

© 2002 г. Л. Л. Ясина*, И. И. Алиев*, А. М. Вассерман*,
В. Досева**, В. Ю. Барановский**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт по полимери, Българска академия на науките
1113, ул. Акад. Г.Бончев бл. 103, София, Болгария

Поступила в редакцию 11.09.2001 г.
Принята в печать 17.12.2001 г.

Методами вискозиметрии, pH-метрии и спинового зонда исследована структура и молекулярная динамика комплексов полиметакриловой кислоты с додецилзамещенным полиэтиленгликолем. При малом содержании детергента комплекс существует в конформации компактного клубка, в котором основная часть полиэтиленгликоловых групп в мицеллах связана водородными связями с карбоксильными группами поликислоты. При большом содержании ПАВ образуется ассоциат, в котором значительная часть мицеллярных полиэтиленгликоловых групп свободна. Локальная подвижность молекул детергента в комплексах с поликислотой намного меньше, чем в свободных мицеллах и зависит от количества мицеллярных частиц, принимающих участие в образовании комплекса.

Комплексы поликислот (полиакриловой и полиметакриловой) с неионногенными ПАВ на основе ПЭГ формируются в водных растворах за счет водородных связей между недиссоциированными карбоксильными группами поликислоты и атомами кислорода ПЭГ [1]. Условия образования комплексов и их физико-химические свойства подробно обсуждаются в работах [2–5].

При небольших концентрациях ПАВ в растворе, но выше его ККМ, возникает гидрофобный комплекс между макромолекулой поликислоты и мицеллами ПАВ. При этом происходит уменьшение размеров (компактизация) полимерного клубка. Дальнейшее повышение содержания детергента в растворе приводит к образованию гидрофильного ассоциата и к увеличению размеров полимерного клубка. Наблюдаемые особенности объясняются тем, что при малых концентрациях

ПАВ формируется комплекс, в котором группы ПЭГ молекул детергента связаны в основном водородными связями с гидроксильными группами поликислоты. С ростом содержания ПАВ в растворе происходит перестройка структуры комплекса, образуется ассоциат, в котором значительная часть групп ПЭГ свободна, не связана водородной связью с макромолекулой. При дальнейшем увеличении содержания детергента в растворе возможно существование свободных мицелл [2–5]. Предполагаемая структура компактного и набухшего состояний комплекса схематически представлена на рис. 1.

В данной работе на примере комплексов полиметакриловой кислоты (ПМАК) с додецилзамещенным полиэтиленгликолем (ДД-ПЭГ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{38}\text{H}$) сделана попытка выяснить особенности молекулярной динамики мицеллярной фазы комплексов поликислот и неионногенных ПАВ. Для решения этой задачи использовали метод спинового зонда, который ранее успешно применялся для исследования молекулярной динамики и организации низкомолекулярных и полимерных мицеллярных систем (см., например,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-15-97404) и Болгарского Национального Фонда “Научные исследования”.

E-mail: spinchem@chph.ras.ru (Ясина Лариса Леонидовна).

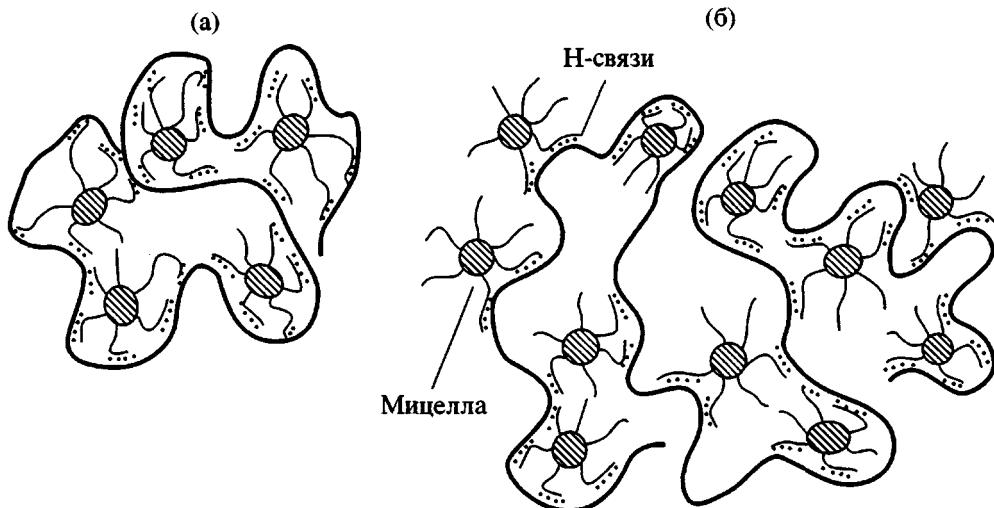


Рис. 1. Гипотетическая структура комплекса ПМАК–ДД–ПЭГ при малом (компактный клубок) (а) и при большом (набухший клубок) содержании детергента в растворе полимера (б).

работы [6–8]). Рассматриваемая система была исследована также методами рН-метрии и вискозиметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

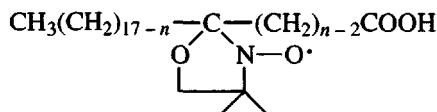
ПМАК получали радикальной полимеризацией метакриловой кислоты в бензоле в атмосфере аргона при 60°C при использовании ДАК в качестве инициатора. Полимер фракционировали по методике [9]. Использовали фракцию с $M = 5.7 \times 10^5$, определенной вискозиметрически при 30°C в 0.002 N HCl по уравнению $[\eta] = 6.6 \times 10^{-4} M_n^{0.5}$ [10].

Образцы ДД–ПЭГ получали по методике [2]. ММ определяли методом ГПХ с калибровкой по стандартным образцам ПЭГ. В работе использовали ДД–ПЭГ с ММ цепи ПЭГ 1900, $M_w/M_n = 1.05$. ККМ использованного ДД–ПЭГ, определенная по методике [11], составляла 0.055 г/дл.

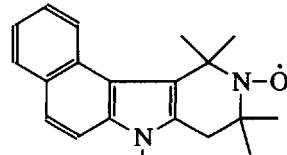
Потенциометрические исследования выполняли на рН-метре “Radilkis” OP 208/1 (Венгрия) с комбинированным стеклянным электродом OP 0808Р. Вискозиметрические измерения проводили с использованием вискозиметра Уббелоде при 25°C.

Спектры ЭПР спиновых зондов регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона “Radiopan” (Польша) в условиях, далеких от насыщения.

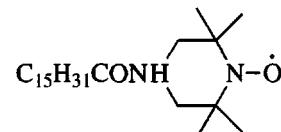
В качестве спиновых зондов использовали нитроксильные радикалы.



($n = 5$ (5-DSA) и 16 (16-DSA)).



RSH



R15

Анализ спектров ЭПР спиновых зондов проводили в рамках модели изотропного вращения, при этом использовали программу расчета спектров, описанную в работе [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости рН и удельной вязкости η_{sp} водных растворов смесей ПМАК и ДД–ПЭГ от массового соотношения компонентов $\phi = [\text{ДД–ПЭГ}] : [\text{ПМАК}]$ при постоянной концентрации ПМАК, равной 0.1 г/дл, представлены на рис. 2. Видно,

что η_{ud} раствора уменьшается, а pH возрастает при повышении содержания ПАВ в растворе до значения, соответствующего величине $\phi \sim 0.5\text{--}0.6$. Увеличение pH раствора вызвано образованием водородных связей между ПМАК и цепочками ПЭГ и, как следствие, смещением кислотно-основного равновесия в системе. Взаимодействие между ПМАК и ПАВ приводит к образованию компактных частиц комплекса (рис. 1а) и резкому уменьшению η_{ud} раствора.

Гидродинамические свойства комплекса ПМАК-ПАВ при $\phi = 0.5$ и 1 отличаются незначительно; pH раствора достигает предельного значения при $\phi = 0.5\text{--}0.6$; это означает, что при данном содержании ПАВ между компонентами образуется максимальное количество водородных связей.

При дальнейшем увеличении содержания ПАВ (при $\phi > 1$) η_{ud} раствора возрастает, что обусловлено образованием гидрофильного ассоциата между ПМАК и мицеллами ДД-ПЭГ. Предполагаемая структура ассоциата такова, что макромолекула ПМАК способна связываться с большим количеством мицелл ПАВ, чем при $\phi < 1$. Другими словами, некоторые цепочки ПЭГ, формирующие мицеллу, образуют водородные связи с ПМАК, тогда как другие цепочки свободны и обеспечивают гидрофильность ассоциата (рис. 1, б). Незначительное уменьшение pH раствора при $\phi > 1$ объясняется, по-видимому, тем, что в гидрофильном ассоциате некоторые карбоксильные группы поликислоты имеют более низкое значение pK_a , чем в свободной поликислоте и в гидрофобном ассоциате.

При увеличении содержания ПАВ до значения, соответствующего $\phi \sim 4$, количество мицелл, связанных с макромолекулой ПМАК, возрастает. Это приводит, с одной стороны, к повышению ММ ассоциата, с другой — к возрастанию количества цепочек ПЭГ, не связанных с ПМАК. Оба эти фактора обуславливают увеличение гидродинамического объема ассоциата и, как следствие, резкий рост η_{ud} раствора. При этом pH раствора изменяется незначительно. Следует подчеркнуть, что наблюдаемые закономерности изменения pH и гидродинамических свойств водных растворов полимерных кислот являются общими; они неоднократно наблюдались ранее в системах поликислота-нейлоногенный ПАВ [2-5].

Рассмотрим результаты исследования молекуллярной динамики комплексов ПМАК и ДД-ПЭГ методом спинового зонда.

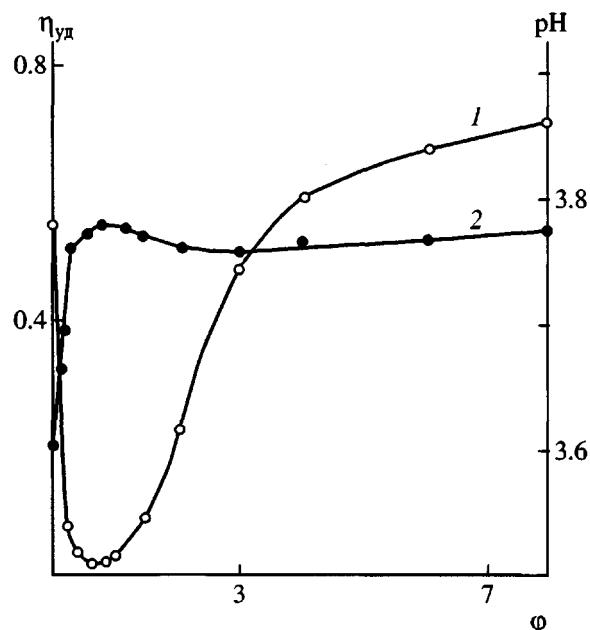


Рис. 2. Зависимости удельной вязкости η_{ud} (1) и pH (2) водных растворов смесей ПМАК и ДД-ПЭГ от массового соотношения компонентов ϕ при концентрации ПМАК 0.1 г/дл.

Чтобы выяснить особенности молекуллярной динамики мицеллярной фазы полимерных комплексов, мы использовали спиновые зонды 5-DSA, 16-DSA, R15 и RSH.

При использовании зондов RSH и 5-DSA были получены практически идентичные данные. При использовании зондов R15 и 16-DSA результаты также идентичны, однако, они отличаются от результатов, полученных с зондами RSH и 5-DSA. Поэтому мы ограничимся обсуждением установленных закономерностей на примере зондов 5-DSA и R15.

Разумно предположить, что парамагнитный фрагмент зонда 5-DSA расположен в углеводородном ядре мицеллы; спектры ЭПР этого зонда в полимерных комплексах при разных массовых соотношениях компонентов $\phi = [\text{ДД-ПЭГ}] : [\text{ПМАК}]$, но при постоянной концентрации ПМАК (0.3 г/дл) представлены на рис. 3а.

Важно подчеркнуть, что во всех случаях, рассмотренных нами, концентрация молекул детергента в растворе была существенно выше критической концентрации мицеллообразования.

ЭПР-спектр 5-DSA в полимерной мицелле при $\phi = 0.5$ (этот спектр соответствует минимальному использованному нами содержанию ПАВ в растворе) резко отличается от спектра 5-DSA в свободной мицелле. Времена корреляции τ вращения зонда, рассчитанные по модели изотропного

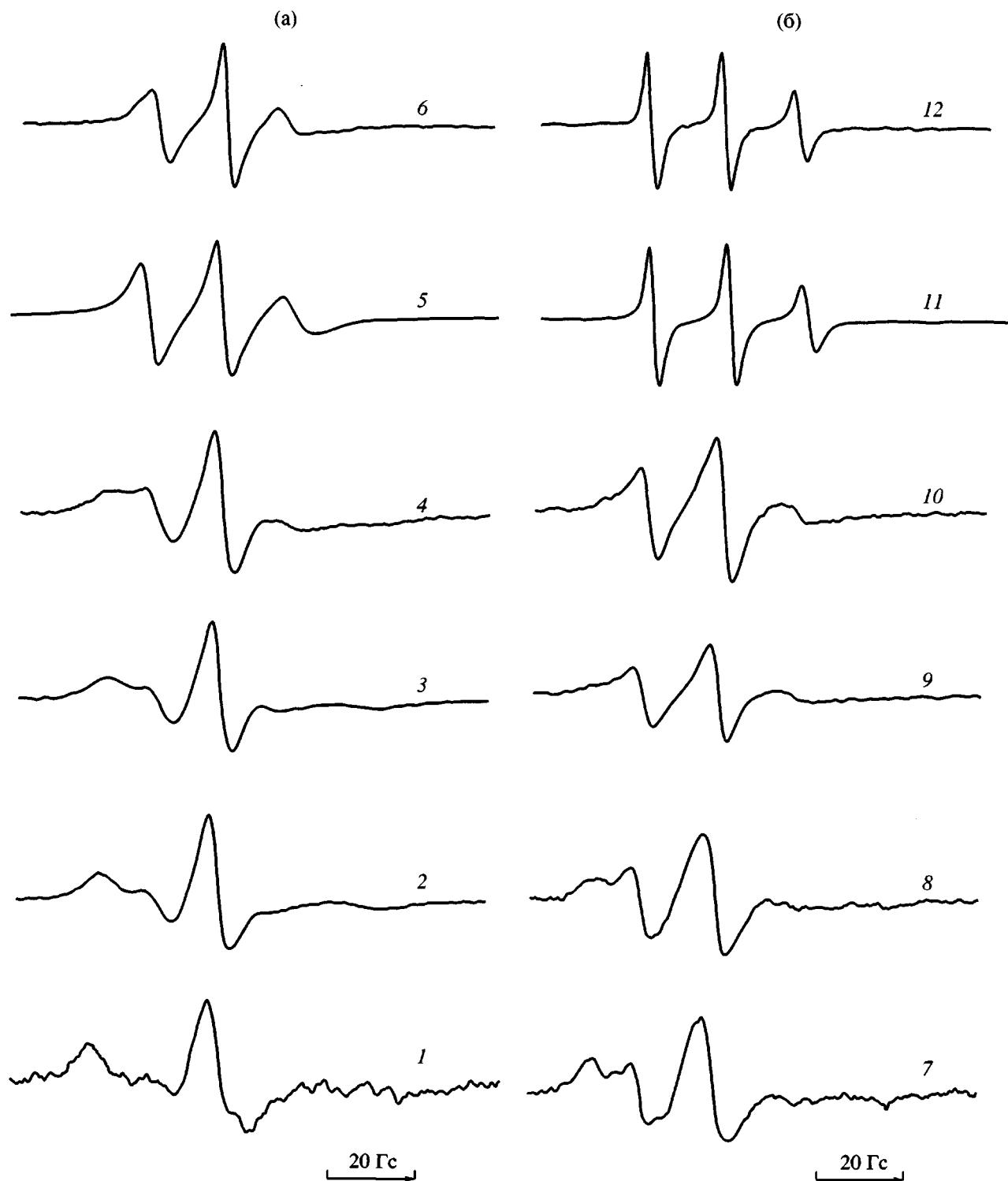


Рис. 3. Спектры ЭПР зонда 5-DSA (а) и R15 (б) в комплексах ПМАК-ДД-ПЭГ при различном содержании детергента в водном растворе ПМАК (0.3 г/дл) (1–5 и 7–11) и в свободных мицеллах ДД-ПЭГ (6, 12). а: $\phi = 0.5$ (1), 2.0 (2), 4.0 (3), 5.0 (4) и 10.0 (5); б: $\phi = 0.5$ (7), 1.0 (8), 2.0 (9), 4.0 (10) и 10.0 (11).

вращения, равны 1.8×10^{-8} с в полимерной мицелле и 1.9×10^{-9} с в свободной мицелле. Итак, образование полимерного комплекса сопровождается резким уменьшением локальной молекуллярной

подвижности мицеллярной фазы, вызванным взаимодействием молекул детергента с полимерной цепью. При увеличении содержания детергента в растворе до $\phi = 4$ спектры ЭПР спинового зонда

практически не изменяются. Это означает, что в системе отсутствуют свободные мицеллы, и локальная подвижность мицеллярной фазы в месте локализации парамагнитного фрагмента спинового зонда для комплексов состава $\phi \leq 4$ отличается незначительно. При $\phi = 5$ наблюдаются изменения в спектре, которые могут быть вызваны как появлением свободных мицелл, так и перестройкой структуры мицеллы в месте локализации спинового зонда. При дальнейшем увеличении содержания детергента (например, при $\phi = 10$) свободных мицелл так много, что спектры ЭПР в свободной и полимерной мицеллах практически не отличаются.

При использовании спинового зонда R15 наблюдается более сложная картина (рис. 3б). Парамагнитный фрагмент этого зонда локализован вблизи межфазной границы мицеллы. При минимальном содержании детергента (при $\phi = 0.5$) спектр ЭПР зонда является суперпозицией спектров спиновых зондов, времена корреляции вращения которых заметно отличаются ($\tau_1 = 9 \times 10^{-9}$ с, доля таких зондов $w_1 = 90\%$; $\tau_2 = 1.4 \times 10^{-9}$ с, $w_2 = 10\%$). В свободной мицелле время корреляции вращения спинового зонда R15 равно 7×10^{-10} с. Эти результаты подтверждают вывод о том, что локальная подвижность мицеллярной фазы в полимерной мицелле существенно меньше, чем в свободной. Важно подчеркнуть, что наблюдаемая суперпозиция спектров вызвана не появлением свободных мицелл в системе, а динамической микронеоднородностью мицеллярной фазы. Другими словами, локальная подвижность разных участков мицеллы вблизи межфазной границы (где локализован парамагнитный фрагмент спинового зонда) заметно отличается. По-видимому, зонды, вращающиеся "медленно", локализованы вблизи молекул детергента, связанных водородной связью с полимерной цепью, тогда как зонды, вращающиеся "быстро", расположены вблизи молекул детергента, мицеллярные "хвосты" которых свободны, не связаны с полимерной цепью (рис. 1). При повышении содержания ПАВ в системе (см. спектр, соответствующий $\phi = 1$) времена корреляции вращения зондов, локализованных в отличающихся по подвижности участках мицелл практически одинаковы ($\tau_1 = 9 \times 10^{-9}$ с, $\tau_2 = 1.4 \times 10^{-9}$ с), тогда как относительная доля спиновых зондов, вращающихся "быстро", возрастает до 25%. По-видимому, при увеличении количества мицелл в системе возрастает доля молекул детергента в мицелле, не связанных с макромолекулой и, как следствие, доля зондов, вращающихся "быстро". Эта закономерность имеет место и при дальнейшем увеличении содержания детергента в системе. Так, например,

спектр ЭПР зонда при $\phi = 2$ соответствует "эффективному" (усредненному) времени корреляции $\tau = 3.5 \times 10^{-9}$ с, при $\phi = 3$ величина $\tau = 3 \times 10^{-9}$ с, при $\phi = 4$ значение $\tau = 2.6 \times 10^{-9}$ с. Важно подчеркнуть, что при $\phi \leq 4$ в системе нет свободных мицелл, и все наблюдаемые особенности спектров вызваны изменением локальной подвижности молекул детергента в мицеллах. При $\phi = 5$ возможно появление свободных мицелл, при $\phi = 10$ свободных мицелл так много, что спектры ЭПР зонда в мицеллярной системе в присутствии и в отсутствие полимера практически не отличаются.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что локальная подвижность молекул детергента в полимерных комплексах поликислот и монозамещенных ПЭГ существенно меньше, чем в свободных мицеллах. Эта особенность вызвана образованием водородных связей между группами ПЭГ молекул ПАВ и недиссоциированными карбоксильными группами поликислоты.

Более того, в мицелле локальная подвижность молекул ПАВ, связанных с полимерной цепью, существенно меньше подвижности молекул детергента, не связанных с макромолекулой. При увеличении количества мицелл в системе возрастает доля молекул ПАВ, группы ПЭГ которых свободны, не связаны с полимерной цепью. В результате увеличивается подвижность молекул детергента мицеллярной фазы.

Исследование молекулярной организации и подвижности мицеллярной фазы комплексов полимер-ПАВ открывает, по нашему мнению, новые пути молекулярного дизайна полимерных систем: зафиксировав (например, методами химического или радиационного сшивания) структуру комплекса, можно создавать новые полимерные материалы с необычными, но прогнозируемыми, свойствами.

Авторы выражают благодарность С.Шенкову за предоставление образца ДД-ПЭГ, Л.А. Криницкой и А.Б. Шапиро за предоставление спиновых зондов R15 и RSH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.
2. Baranovsky V.Yu, Shenkov S., Borisov G. // Eur.Polym. J. 1993. V. 29. № 8. P. 1137.
3. Досева В., Шенков С., Барановский В.Ю. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 6. С. 16.

4. Барановский В.Ю., Калева В., Шенков С., Досева В. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 1. С. 20.
5. Барановский В.Ю., Досева В., Шенков С. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 3. С. 293.
6. Вассерман А.М. // Успехи химии. 1994. Т.65. № 5. С.391.
7. Вассерман А.М., Захарова Ю.А., Мотякин М.В., Яковлева И.В., Касаикин В.А., Тимофеев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 42.
8. Wasserman A.M., Kasaikin V.A., Timofeev V.P. // Spectrochim. Acta. A. 1998. V. 54. P. 2259.
9. Некрасова Т.Н., Ануфриева Е.В., Ельяшевич А.М., Птицын О.Б. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 5. С. 913.
10. Katchalsky A., Eisenberg H. // J. Polym. Sci. 1951. V. 6. № 1. P. 145.
11. Ross S., Olivers J.P. // J.Phys. Chem. 1959. V. 63. № 10. P. 1671.
12. Timofeev V.P., Samarianov B.A. // Appl. Magn. Res. 1994.V. 4. P. 523.

Molecular Mobility in Polyethylene Glycol-Based Micelles in Complexes with Poly(methacrylic acid)

L. L. Yasina*, I. I. Aliev*, A. M. Vasserman*, V. Doseva, and V. Yu. Baranovskii****

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Polymer Institute, Bulgarian Academy of Sciences,
ul. akademika Bonchev 103, Sofia, 1113 Bulgaria

Abstract—The structure and molecular dynamics of complexes of poly(methacrylic acid) with dodecylated polyethylene glycol were studied by viscosity and pH measurements and the spin probe technique. At a low surfactant content, the complex exists in the contracted-coil conformation in which the major portion of polyethylene glycol groups in micelles is hydrogen-bonded to carboxylic groups of the polymeric acid. At a high surfactant content, an associate is formed in which a considerable part of micellar polyethylene glycol groups is free. The local mobility of surfactant molecules in complexes with the polyacid is much lower than that in free micelles and depends on the amount of micelle particles involved in complex formation.