

УДК 541(64+183.12) : 547.54

ЭФФЕКТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА
В КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ С ИОДОМ
И 1-АНИЛИНОНАФТАЛИН-8-СУЛЬФОНАТОМ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Кириш Ю. Э., Сусь Т. А., Карапутадзе Т. М.

При изучении комплексообразования макромолекул поливинилпирролидона с отрицательно заряженными молекулами I_3^- и 1-анилинонафталин-8-сульфоната в водном растворе показано, что способность к взаимодействию с этими частицами зависит от молекулярной массы (ММ) макромолекул в интервале от $\sim 1 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^3$, оставаясь постоянной для $MM > 5 \cdot 10^3$. Макромолекулы с $MM < \sim 10^3$ не обладают сорбционной способностью.

Для выяснения механизмов связывания малых молекул полимерными молекулами в водных растворах необходимо детальное изучение влияния длины цепи макромолекулы — от нескольких звеньев до десятков и сотен (при переходе от олигомера к полимеру) на ее сорбционную способность. Данные такого рода представляют большой интерес для понимания разнообразных «полимерных эффектов» в каталитических реакциях синтетических полимеров [1].

Ценную информацию о «полимерном сорбционном эффекте» можно получить при изучении комплексообразования молекулярного иода в водном растворе иодистого калия и флуоресцентного соединения 1-анилинонафталин-8-сульфоната (1,8-АНС) с синтетическим полимером — поливинилпирролидоном (ПВП). Добавление ПВП к водному раствору иода приводит к увеличению поглощения в видимой области спектра [2, 3], а введение ПВП в раствор с меткой — к росту интенсивности флуоресценции [4]. При изучении способности ПВП к комплексообразованию в большинстве работ использовали образцы ПВП, фракционный состав которых характеризовался широким молекулярно-массовым распределением (ММР).

В настоящей работе проведено выделение узких фракций ПВП методом ГПХ и изучено взаимодействие этих фракций с молекулярным иодом и флуоресцентной меткой в водном растворе.

Использовали образцы ПВП с $M_w = 1,5 \cdot 10^6$ и $3,5 \cdot 10^6$, полученные радикальной полимеризацией в водном растворе винилпирролидона в присутствии азо-бис-изобутиронитрила в качестве инициатора. Фракционировали образец ПВП с $M_w = 25 \cdot 10^3$ (Коллидон-30, ФРГ), не содержащий остаточного мономера и 2-пирролидона. Отсутствие винилпирролидона в образце было подтверждено методом УФ-спектроскопии, а 2-пирролидона — методом ГЖХ.

В связи с тем, что выделение узких фракций ПВП с низкой молекулярной массой (ММ) является сложной задачей при использовании методов дробного осаждения, то препаративное фракционирование указанного образца ПВП проводили с помощью декстравальных гелей. Наиболее хорошее разделение макромолекул с ММ в интервале от $40 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^3$ было достигнуто на колонке с последовательно расположенным слоями гелей разного типа. Для препаративного фракционирования применяли сепадексы G-75 и G-100 (1 : 1) в колонке 3×50 см при 25° , элюент — дистиллированная вода. В каждом опыте 1 г ПВП фракционировали на 20 фракций.

Выделенные таким образом фракции ПВП охарактеризовывали измерением характеристической вязкости в воде при $25 \pm 0,1^\circ$ (таблица). Молекулярные массы рассчитывали по формуле: $[\eta] = 1,9 \cdot 10^{-4} M_w^{0,68}$, полученной для многократно фракционированных образцов (метод дробного осаждения) ПВП с $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,15$ [5].

Элюционные кривые фракций ПВП получали на колонке $1,5 \times 30 \text{ см}$ с сепадексами G-75, G-100 и G-200 ($1:1:1$). Оценку эффективности их разделения производили с использованием полиэтиленгликоля с $\bar{M}_w \approx \bar{M}_n = 15 \cdot 10^3$ и $6 \cdot 10^2$ (фирма Fluka-AG). Концентрацию ПВП и полиэтиленгликоля в растворе контролировали по поглощению при $\lambda = 225$ и 200 нм соответственно.

Для исследования сорбционной способности ПВП применяли водные растворы I_2 (марка «чистый», сублимированный) и KI (х.ч.), а также флуоресцентной метки – 1-анилионафталин-8-сульфоната магния (ФРГ).

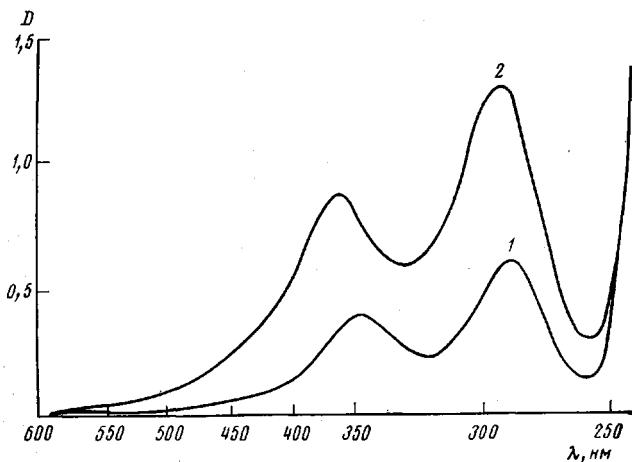


Рис. 1. Электронные спектры водных растворов I_2 с KI:
1 – в отсутствие и в присутствии 2-метилпирролидона; 2 –
в присутствии поливинилпирролидона ($\bar{M}_w = 1,5 \cdot 10^6$, $3,5 \cdot 10^5$
и $2,5 \cdot 10^4$)

Концентрация, моль/л: $[I_2] = 10^{-4}$, $[KI] = 2,7 \cdot 10^{-4}$, $[ПВП] = 10^{-4}$,
 $[2\text{-мethylpirrolidone}] = 1,8 \cdot 10^{-2}$; 25° , спектрофотометр «Perkin — Elmer-402»

На рис. 1 приведены спектры поглощения водного раствора иода с иодистым калием, этого же раствора в присутствии ПВП и низкомолекулярного аналога – 2-метилпирролидона. Добавление ПВП приводит к увеличению оптической плотности раствора во всем интервале поглощения, от 270 до 600 нм. Низкомолекулярный аналог не влияет на спектр поглощения I_2 с KI. Возрастание интенсивности и смещение максимумов

Значение характеристической вязкости и \bar{M}_w
различных фракций ПВП

Фракция, №	$[\eta]$, $\delta\lambda/2$	$\bar{M}_w \approx \bar{M}_n$	Фракция, №	$[\eta]$, $\delta\lambda/2$	$\bar{M}_w \approx \bar{M}_n$
1	0,27	40 000	4	0,95	9000
2	0,16	20 000	5	0,070	6000
3	0,12	14 000	6	0,050	4000

поглощения исследуемого раствора в присутствии ПВП обусловлено образованием комплекса ПВП с ионом I_3^- [3]. Ион I_3^- возникает в результате взаимодействия I_2 с KI. Было обнаружено, что при концентрации ПВП, значительно превосходящей концентрацию KI_3 , спектр комплекса в растворе практически остается неизменным для ПВП с $\bar{M}_w = 1,5 \cdot 10^6$, $3,5 \cdot 10^5$ и $2,5 \cdot 10^4$ (рис. 1). Отсутствие изменения спектра ис-

ходного раствора в присутствии 2-метилпирролидона и увеличение поглощения раствора для ПВП с указанными ММ свидетельствует о том, что способность к комплексообразованию в зависимости от ММ, по-видимому, уменьшается в интервале от $2,5 \cdot 10^4$ до 100 (молекулярная масса аналога). Ранее также было обнаружено [4], что ММ ПВП в интервале от $10 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^6$ не влияет на константу связывания флуоресцентной метки 1,8-АНС макромолекулами ПВП.

Поэтому исследование влияния ММ ПВП ниже $10-25 \cdot 10^3$ на способность макромолекул к связыванию используемых низкомолекулярных соединений потребовало выделение набора узких фракций ПВП в широ-

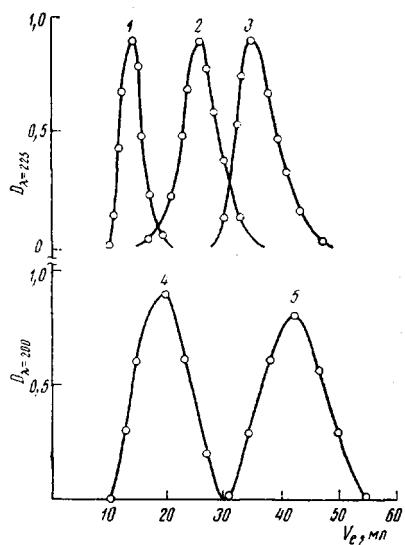


Рис. 2

Рис. 2. Элюционные кривые фракций ПВП (1-3) и полиэтиленгликоля (4, 5).
 $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$: 1 - 40, 2 - 9, 3 - 4, 4 - 15, 5 - 0,6

Условия измерения: 25°, элюент — дистиллированная вода; G-75 : G-100 : G-200 (1 : 1 : 1)

Рис. 3. Калибровочная зависимость $\lg \bar{M}_n$ ПВП от элюционного объема V_e
 M_n фракций ПВП: $3,0 \cdot 10^5$ (a), $1,2 \cdot 10^5$ (б), $40 \cdot 10^3$ (1), $20 \cdot 10^3$ (2), $14 \cdot 10^3$ (3), $9 \cdot 10^3$ (4), $6 \cdot 10^3$ (5),
 $4 \cdot 10^3$ (6), 2-метилпирролидон (8)

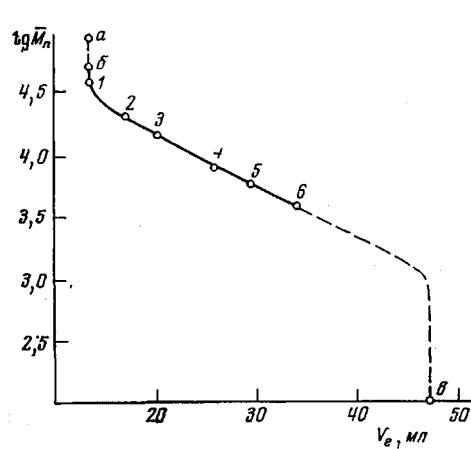


Рис. 3

ком интервале ММ. На рис. 2 приведены хроматограммы трех узких фракций ПВП с $\bar{M}_w \cdot 10^{-3} = 40$; 9 и 4. Видно, что для каждой фракции ПВП характерно наличие определенного положения максимума хроматографического пика, зависящего от ММ. Этот факт свидетельствует о высокой разрешающей способности колонки с гелиями сефадексов по отношению к макромолекулам ПВП. Сравнение элюционных кривых фракций ПВП и стандартных фракций полиэтиленгликоля ($\bar{M}_w \approx \bar{M}_n = 15 \cdot 10^3$ и $6 \cdot 10^3$) (рис. 2) позволяет сделать вывод о довольно узком ММР выделенных фракций ПВП.

На рис. 3 представлена калибровочная зависимость $\lg \bar{M}_n$ от V_e . Видно, что в интервале \bar{M}_n от $40 \cdot 10^3$ до $4 \cdot 10^3$ наблюдается линейная зависимость между этими параметрами. Линейный характер такой зависимости для декстранового геля обнаружен при фракционировании других водорастворимых полимеров: поливинилового спирта, декстрана и полиэтиленгликоля [6, 7]. При использовании узких фракций полиэтиленгликоля было установлено, что она сохраняется в области весьма низких молекулярных масс [7]. Известно также, что сефадексы типа G-75, G-100 и

G-200 начинают делить фракции декстрана с $M_n \geq 10^3$. Эти факты позволяют предположить, что линейная зависимость $\lg \bar{M}_n$ от V_e будет иметь место в случае изучаемого ПВП в области \bar{M}_n от $4 \cdot 10^3$ до 10^3 .

Естественно, что для корректной оценки длины цепи макромолекулы, способной к комплексообразованию, необходимо использовать моно-дисперсные образцы ПВП. Однако фракционированные образцы ПВП по-прежнему содержат набор макромолекул с различными ММ (рис. 2). Поэтому получение фракций ПВП с возможно меньшим набором макромолекул различной ММ достигается повторным аналитическим фракционированием уже фракционированного образца ПВП на 15–20 фракций.

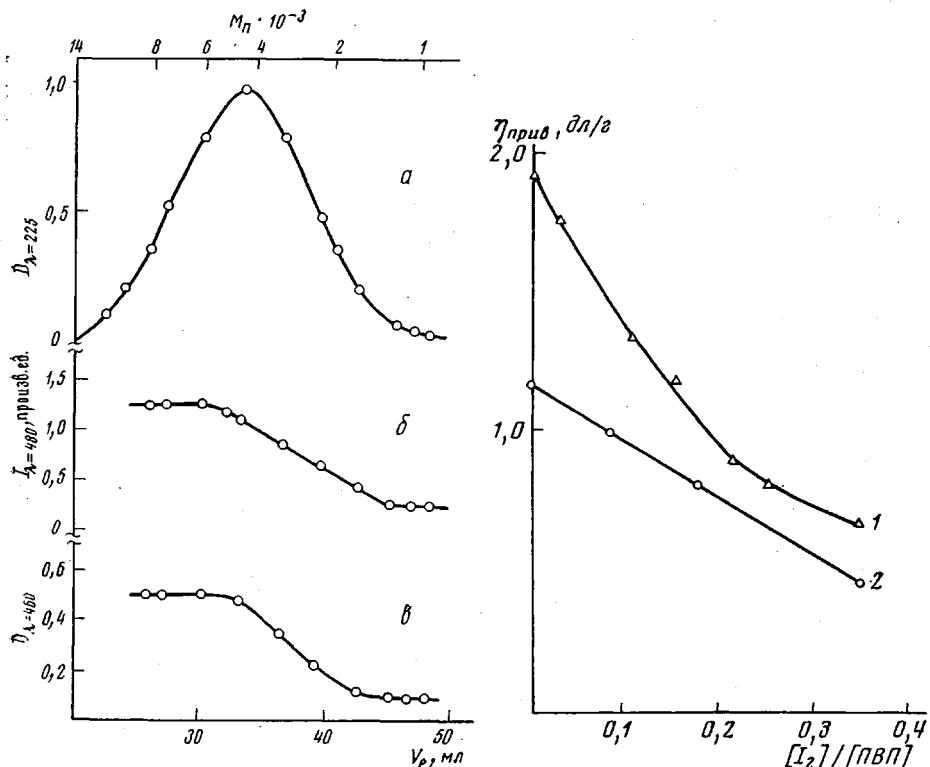


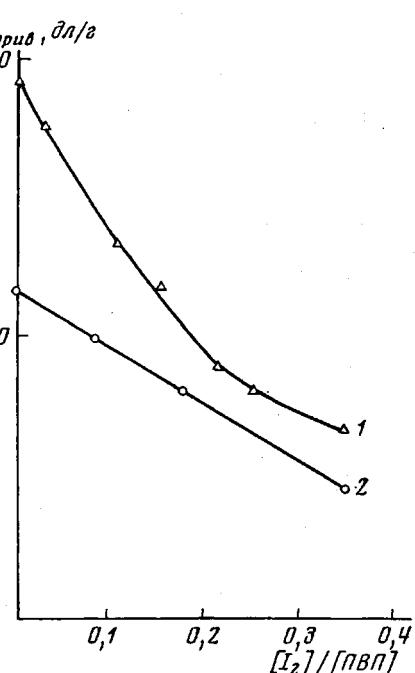
Рис. 4

Рис. 4. Элюционная кривая фракции ПВП с $\bar{M}_n \approx 4 \cdot 10^3$ (а), зависимость интенсивности флуоресценции 1-анилинонафтилин-8-сульфоната магния (δ) и оптической плотности ($D_{\lambda=460}$) KI_3 (β) в растворе с постоянной концентрацией ПВП от V_e или \bar{M}_n

Условия измерения: [1,8-АНС] = $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[I_2] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, [ПВП] = $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в каждой фракции, дистиллированная вода; спектрофотометр СФ-4, спектрофлуориметр «Aminco»

Рис. 5. Изменение приведенной вязкости ПВП с $\bar{M}_n = 1,5 \cdot 10^6$ (1) и $3,5 \cdot 10^5$ (2) при увеличении концентрации I_2 в растворе; 25° , [ПВП] = $0,1$ г/дл

Рис. 5



Высокая чувствительность спектральных методов, используемых в работе, дает возможность изучать комплексообразование ПВП при весьма низких концентрациях его в растворе (10^{-4} – 10^{-3} моль/л).

Фракционировали препаративно выделенную фракцию ПВП с $\bar{M}_n \approx 4 \cdot 10^3$, содержащую набор макромолекул в интересующем нас интервале (рис. 4, а). Затем измеряли оптическую плотность водного раствора иода с КI при добавлении к нему соответствующего объема каждой фракции (рис. 4, б). С использованием калибровочной кривой $\lg \bar{M}_n - V_e$,

в предположении о линейности экстраполяционного участка в области малых \bar{M}_n (от $4 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^4$), была проведена оценка интервала ММ, в котором происходит изменение оптической плотности, характеризующей концентрации комплексов в растворах. Величина $D_{\lambda=460}$ раствора, содержащего макромолекулы ПВП с \bar{M}_n от $10 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^3$, не зависит от ММ и значительно выше $D_{\lambda=460}$ раствора КI без ПВП. При понижении \bar{M}_n полимера $D_{\lambda=460}$ раствора уменьшается и приближается к таковой раствора КI; для макромолекул с $\bar{M}_n \approx 10^3$. Таким образом, макромолекулы ПВП в интервале \bar{M}_n от $\sim 10^3$ до $5 \cdot 10^3$ обладают различным средством к иону I_3^- .

Аналогичный эффект наблюдается и при изучении связывания флуоресцентной метки макромолекулами ПВП (рис. 4, б). Видно, что падение интенсивности флуоресценции происходит практически в том же интервале \bar{M}_n (от $5 \cdot 10^3$ до $\sim 10^3$), как и в случае системы ПВП— I_3^- . Величина интенсивности флуоресценции раствора ПВП с $\bar{M}_n \geq 5 \cdot 10^3$ уже не зависит от ММ, а для растворов ПВП с $\bar{M}_n \leq \sim 10^3$ близка к таковой раствора метки без полимера. Следует подчеркнуть, что исследуемые растворы ПВП с разными ММ в отсутствие метки не обладают собственной флуоресценцией и соответственно не могут повлиять существенно на характер зависимости интенсивности флуоресценции от V_e (или \bar{M}_n).

Таким образом, эти данные свидетельствуют о том, что способность макромолекул ПВП к взаимодействию с изучаемыми молекулами зависит от ММ и что резкое повышение способности к связыванию с I_3^- и 1,8-АНС имеет место для макромолекул с \bar{M}_n в интервале от $\sim 10^3$ до $5 \cdot 10^3$.

По-видимому, можно указать на два фактора, обусловивших переход в способности ПВП образовывать комплексы в указанном интервале \bar{M}_n . Первый фактор — постепенная частичная дегидратация звеньев по мере роста \bar{M}_n от олигомера к полимеру, поскольку происходит накопление гидрофобных групп на цепи [8, 9]. Последнее способствует усилиению электростатического притяжения отрицательно заряженных молекул I_3^- и 1,8-АНС диполем пирролидонового кольца. Второй фактор — это повышение числа контактов между малой частицей и звеньями цепи по мере роста \bar{M}_n , что является результатом нарастания локальной концентрации звеньев в макромолекулах с числом звеньев от 10 до 50. Этот факт теоретически обоснован с помощью метода Монте-Карло при оценке локальной концентрации звеньев для гибких цепей в «хорошем» растворителе [10].

При этом, по всей вероятности, образование комплекса должно сопровождаться конформационными изменениями в цепи. Действительно, было обнаружено, что по мере увеличения соотношения $[I_3^-]/[\text{ПВП}]$, приводящего к возрастанию степени заполнения цепи, макромолекула начинает постепенно сворачиваться, уменьшая свой гидродинамический объем в растворе. Так, приведенная вязкость ПВП с $\bar{M}_n = 1,5 \cdot 10^6$ и $3,5 \cdot 10^5$ заметно уменьшается по мере увеличения концентрации I_3^- (рис. 5). В то же время увеличение концентрации КI в водном растворе полимера в отсутствие I_2 практически не отражается на приведенной вязкости.

Таким образом, в настоящей работе при изучении комплексообразования макромолекул ПВП с I_3^- и 1,8-АНС удалось обнаружить зависимость «сорбционного эффекта» ПВП от молекулярной массы и установить, что интервал перехода в способности связывать эти соединения происходит для макромолекул с числом звеньев от ~ 10 до 50.

Авторы выражают благодарность А. М. Овсепян и В. В. Кобякову за оказание технической помощи, А. И. Кузавеу и Ю. Я. Готлибу за участие в обсуждении результатов работы.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт технология кровезаменителей
и гормональных препаратов

Поступила в редакцию
7 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Kunitake, G. Okanata, Fortschr. Hochpol. Forsch., 20, 159, 1976.
2. W. Scholtan, Makromolek. Chem., 11, 131, 1954.
3. В. О. Можнач, Л. Н. Пропп, Докл. АН СССР, 170, 103, 1966.
4. Ю. Э. Кирш, Т. А. Сусь, В. В. Кобяков, В. П. Панов, Высокомолек. соед., A18, 388, 1976.
5. H. P. Frank, G. B. Levy, J. Polymer Sci., 10, 371, 1952.
6. Г. Дегерман, Гель-хроматография, «Мир», 1970, стр. 102.
7. Б. Г. Беленъкий, Л. З. Виленчик, Сб. Гель-проникающая хроматография, под ред. А. И. Кузяева, ИФХ АН СССР, 1974, стр. 5.
8. Ю. Э. Кирш, О. П. Комарова, Г. Л. Луковкин, Europ. Polymer J., 9, 1405, 1973.
9. Ю. Э. Кирш, А. А. Рахнянская, Г. Л. Луковкин, В. А. Кабанов, Europ. Polymer J., 10, 393, 1974.
10. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A18, 1978, 1976.