

УДК 541(49+64)

© 1991 г. Е. В. Ануфриева, М. Р. Рамазанова, М. Г. Краковяк,
В. Б. Лущик, Т. Н. Некрасова, Т. В. Шевелева

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИ-N-ВИНИЛАМИДОВ С ПОЛИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

На основе изучения внутримолекулярной подвижности взаимодействующих полимерных цепей методом поляризованной люминесценции установлены закономерности структурных изменений интерполимерных комплексов поли-N-вениламид – поликарбоновая кислота при переходе от воды к органическим растворителям (ДМФА, N-метилпирролидон, метанол) для поли-N-вениламидов различного химического строения. Показано, что при переходе от воды к органическим растворителям третичная структура интерполимерных комплексов полностью разрушается, двутяжевая структура сохраняется в неамидном растворителе – метаноле и разрушается в амидных растворителях полностью (в N-метилпирролидоне) или частично (в ДМФА). Обнаружено, что для всех исследованных поли-N-вениламидов при взаимодействии с полиметакриловой и с полиакриловой кислотами в воде и метаноле образуются интерполимерные комплексы молекулярного типа, в ДМФА в системах (поли-N-венилкапролактам – поликариловая кислота), (поли-N-венилкапролактам – полиметакриловая кислота) – интерполимерный комплекс надмолекулярного типа.

Поли-N-вениламиды применяют в качестве полимеров медицинского назначения (поли-N-венилпирролидон) и для решения ряда технологических задач, где во многих случаях используется способность полимеров этого типа эффективно взаимодействовать с полимерами иного химического строения и низкомолекулярными соединениями [1]. Формирование межмолекулярных контактов между полимерами комплементарного химического строения, приводящее к образованию интерполимерных комплексов (ИПК), оказывает существенное влияние на свойства взаимодействующих полимеров, составляющих многокомпонентную систему, и приводит к образованию новых композиционных полимерных материалов [2]. Исследование факторов, влияющих на формирование межмолекулярных контактов между функциональными группами поли-N-вениламидов и макромолекулами других полимеров, является актуальным и при анализе особенностей биологического функционирования полимерных систем, полученных на основе N-вениламидов.

Одним из факторов, способных влиять на образование межмолекулярных контактов между химически комплементарными полимерными цепями, является растворитель, его природа и количество (т. е. концентрация полимера в растворе). Следует различать ИПК двух типов – надмолекулярного типа, которые образуются лишь при определенном содержании полимера в растворе и распадаются при разбавлении, и молекулярные ИПК, которые не разрушаются при разбавлении растворов полимеров и характеристики которых не изменяются в широком интервале концентраций [3]. Полимерные цепи в молекулярных ИПК теряют подвижность, что может быть связано не только с образованием двутяжевой структуры, но и с плотной упаковкой взаимодействующих в составе ИПК полимерных цепей в структуре типа глобулярной [4]. Высокая заторможенность и плотная упаковка полимерных цепей в молекулярных ИПК могут оказывать существенное влияние на функциональные характеристики полимеров, образовавших такой комплекс.

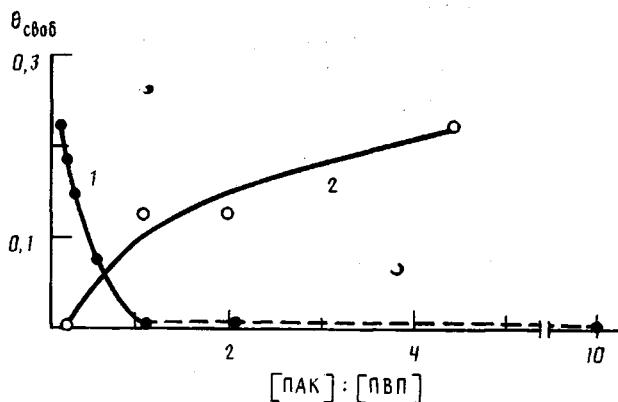
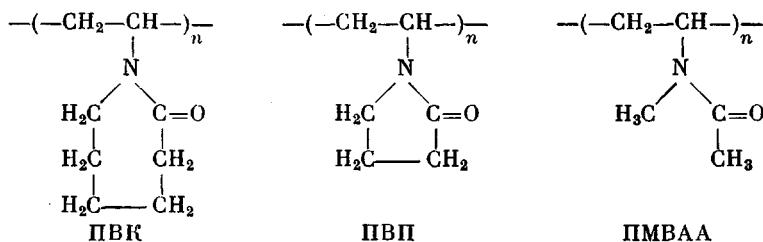


Рис. 1. Зависимость доли $\theta_{\text{своб}} = 1 - \theta_{\text{ПК}}$ полимерных цепей ПВП (1) и ПАК (2), не вошедших в ИПК (ПВП-ПАК) в воде, от соотношения компонентов, используемых для формирования ИПК. Концентрация меченого полимера 1 мг/мл

Задача настоящей работы — установление роли природы растворителя в структурных изменениях ИПК в многокомпонентных полимерных системах поли-N-виниламида — поликарбоновая кислота.

Для решения поставленной задачи — установления факторов, влияющих на структуру ИПК и его тип (молекулярный или надмолекулярный) в растворителях различной природы, исследования проводили в разбавленных растворах при концентрации полимеров 0,05–0,5% в воде, в амидных (ДМФА, N-метилпирролидоне), в неамидном (метаноле) и в смешанных (водно-органических) растворителях. Исследовали поли-N-виниламиды с заместителями — боковыми группами при атоме азота варьируемого химического строения — поли-N-винилкапролактам (ПВК), поли-N-винилпирролидон (ПВП), поли-N-метил-N-винилакетамид (ПМВАА)¹ (строение мономерных звеньев исследованных поли-N-виниламидов приведено ниже) и поликарбоновые кислоты — поликарболовая (ПАК) и полиметакарболовая (ПМАК). ММ исследованных полимеров (40–100) · 10³.



Ранее было показано, что образование и разрушение ИПК чувствительным образом отражается в изменении внутримолекулярной подвижности полимерных цепей [5]. Внутримолекулярная подвижность полимерных цепей изучали с помощью метода поляризованной люминесценции, позволяющего проводить исследования при низкой концентрации полимера в растворе [5, 6]. Для изучения динамики каждого из взаимодействующих полимеров исследуемый компонент выделялся ковалентно связанный с полимером люминесцентной меткой. Получение люминесцентно меченых поли-N-виниламидов и поликарбоновых кислот описано в работах [7, 8]. (В тексте меченные полимеры обозначаются значком *.)

Доля цепей каждого из полимеров, включенных в ИПК $\theta_{\text{ПК}}$, при разных мольных соотношениях β взаимодействующих полимеров определяли с помощью соотношения

$$1/\tau = \theta_{\text{ПК}}/\tau_{\text{ПК}} + (1 - \theta_{\text{ПК}})/\tau_0, \quad (1)$$

в котором τ — измеряемое время, характеризующее внутримолекулярную подвижность цепей выделенного меткой компонента в исследуемом растворе; τ_0 и $\tau_{\text{ПК}}$ — времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность свободных полимерных цепей в растворе и цепей того же полимера, включенных в ИПК, т. е. связанных с полимером комплементарного химического строения. Значением β , при котором доля цепей, не вошедших в ИПК $\theta_0 = 1 - \theta_{\text{ПК}}$, для каждого из полимеров была наименьшей, определялся состав ИПК (рис. 1) [9]. Исследовали ИПК, образующиеся в растворе при соотношении компонентов, отвечающем оптимальному составу ИПК.

¹ N-Виниламиды любезно предоставлены Ю. Э. Киршем.

Времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность полимерных цепей, включенных в ИПК $\tau_{\text{ПК}}^{\text{пр}}$ и свободных $\tau_0^{\text{пр}}$ в различных растворителях при оптимальных соотношениях β , соответствующих составу ИПК (25°)

| Образец, № | Система | $\tau_{\text{ПК}}^{\text{пр}}$, нс | $\tau_0^{\text{пр}}$, нс | $\tau_{\text{ПК}}^{\text{пр}}$, нс | $\tau_0^{\text{пр}}$, нс | $\tau_{\text{ПК}}^{\text{пр}}$, нс | $\tau_0^{\text{пр}}$, нс | $\tau_{\text{ПК}}^{\text{пр}}$, нс | $\tau_0^{\text{пр}}$, нс |
|------------|---------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| | | вода ($\beta=0,5$) | метанол ($\beta=1,0$) | ДМФА ($\beta=1,0$) | N-метилпирролидон ($\beta=1,0$) | | | | |
| I | ПМАК* – ПВП | 430 | 30 | — | 5,5 | 30 | 5,3 | 5,6 | 5,6 |
| | ПМАК – ПВП* | 360 | 11 | 270 | 3,3 | 20 | 2,4 | 2,5 | 2,5 |
| II | ПАК* – ПВП | — | — | — | 2,9 | 18 | 3,5 | 3,5 | 3,5 |
| | ПАК – ПВП* | 120 | 11 | 420 | 3,3 | 10 | 2,4 | 2,5 | 2,5 |
| III | ПАК* – ПВК | — | 10 | — | 2,9 | 3,6 | 3,5 | 3,5 | 3,5 |
| | ПАК – ПВК* | 120 | 20 | 150 | 6,3 | 5,9 | 5,5 | 5,9 | 5,9 |
| IV | ПМАК* – ПВК | 430 | 30 | — | 5,5 | 40 | 5,3 | 5,6 | 5,6 |
| | ПМАК – ПВК* | 120 | 20 | 160 | 6,3 | 26 | 5,5 | 5,9 | 5,9 |
| V | ПМАК* – ПМВАА | 130 | 30 | — | — | — | — | — | — |
| | ПМАК – ПМВАА* | 130 | 10 | — | — | — | — | — | — |

Примечание. Значения $\tau^{\text{пр}} = \tau (\eta^{\text{пр}}/\eta)$ приведены к значению вязкости растворителя $\eta^{\text{пр}} = 0,38$ СП. $\beta = [\text{поликислоты}]:[\text{поли-}N\text{-вениламид}]$ (в молях мономерных звеньев). Концентрация полимера в растворе 0,05–0,5%.

Для ИПК в воде получены данные не только при $\beta=0,5$, но и при $\beta=1$. С помощью соотношения (1) определяли также долю цепей, включенных в ИПК, при изменении природы или состава растворителя.

Обнаружено, что все исследованные поли-*N*-вениламиды при взаимодействии с неионизованными поликарбоновыми кислотами (ПАК и ПМАК) образуют ИПК в различных растворителях. Состав ИПК в воде 2 : 1, т. е. на 1 звено поликислоты приходится 2 звена поли-*N*-вениламида. Состав ИПК в ДМФА – 1 : 1. Наблюдаемые различия в составе ИПК в воде и ДМФА являются следствием того, что в воде не только формируются водородные связи (как и в ДМФА), но и возникают межполимерные гидрофобные контакты неполярных метильных и метиленовых групп.

Обнаружено, что подвижность цепей поли-*N*-вениламидов и поликарбоновых кислот в ИПК в воде заторможена, а значения $\tau_{\text{ПК}}$ по сравнению с τ_0 возрастают на порядок и более (таблица), что свидетельствует об образовании не только вторичной (двутижевой) структуры, но и третичной (глобулярной), связанной с компактизацией двутижевого комплекса [3].

При переходе к органическому неамидному растворителю метанолу обнаруживается, что все поли-*N*-вениламиды также взаимодействуют с поликарбоновыми кислотами и образуют ИПК молекулярного типа. Подвижность цепей в таких ИПК значительно заторможена, времена релаксации $\tau_{\text{ПК}}$ по сравнению с τ_0 возрастают от 3–5 нс до 200–400 нс (таблица).

При добавлении метанола к водным растворам исследованных ИПК доля цепей $\theta_{\text{ПК}}$, включенных в ИПК, не изменяется, т. е. комплекс сохраняется и в смешанных водно-метанольных растворителях (рис. 2). Однако третичная структура комплекса поли-*N*-вениламид – поликарбоновая кислота ($\beta=1$) разрушается, что следует из данных рис. 3, показывающих увеличение подвижности взаимодействующих полимерных цепей, уменьшение значений τ от 800 до 190 нс при 35%-ном содержании метанола и до 280 нс при 100%-ном содержании метанола. Заторможенная подвижность полимерных цепей в ИПК в метаноле, характеризуемая значением $\tau=280$ нс, которое отличается как от τ_0 (3–5 нс), так и от $\tau_{\text{ПК}}$ в воде (800 нс), указывает на существование двутижевого комплекса.

Все амидные растворители (ДМФА, *N*-метилпирролидон) разрушают не только третичную структуру ИПК (рис. 2), но и вторичную, т. е. ча-

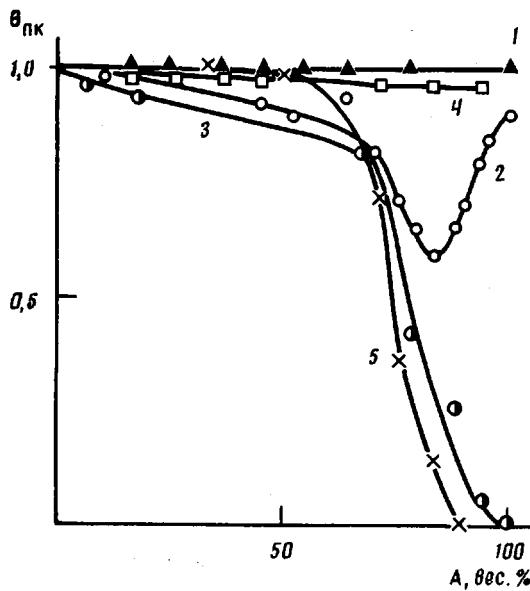


Рис. 2. Зависимость доли полимерных цепей, включенных в ИПК θ_{pk} , от состава смешанного растворителя: 1 – ПМАК – ПВП*, вода – метанол; 2 – ПМАК – ПВП*, вода – ДМФА; 3 – ПМАК – ПВП*, вода – N-метилпирролидон; 4 – ПМАК – ПВК*, вода – ДМФА; 5 – ПАК – ПВК*, вода – ДМФА. 25°, β -[поликислота] : [поли-N-виниламид] = 1 в молях мономерных звеньев, концентрация ПВП* (ПВК*) = 0,05%. А – количество органического растворителя в воде

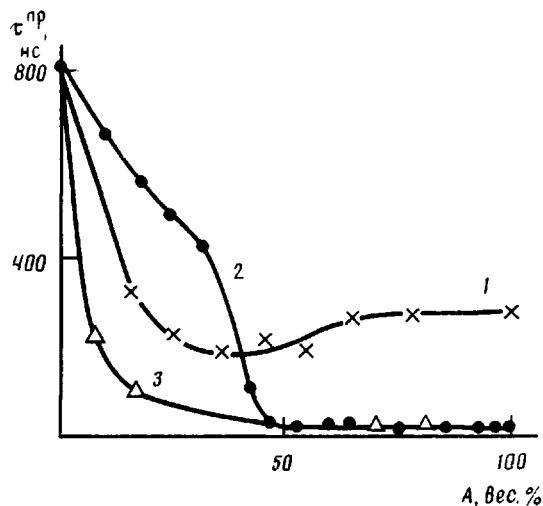


Рис. 3. Изменение внутримолекулярной подвижности (τ_{pr} , $\eta_{pr}=0,38$ сП) полимерных цепей поли-N-виниламида, включенных в ИПК с поликарбоновой кислотой в воде, при добавлении к воде органических растворителей: 1 – ПВП* – ПМАК, вода – метанол; 2 – ПВП* – ПМАК, вода – ДМФА; 3 – ПВП* – ПМАК, вода – N-метилпирролидон. 25°, $\beta=1$, концентрация ПВП* = 0,05%

стично или полностью препятствуют образованию межмолекулярных контактов (рис. 2).

Влияние амидных растворителей на взаимодействие поли-N-виниламидов с поликарбоновыми кислотами анализируется также в работе [10], в которой представлены данные вискозиметрических исследований.

Действие амидного растворителя на структуру ИПК зависит не только от природы растворителя, но и от особенностей химического строения взаимодействующих полимеров. Так, в ИПК (ПМАК – ПВП) и (ПМАК – ПВК) в ДМФА свободными оказываются 10–20% полимерных цепей,

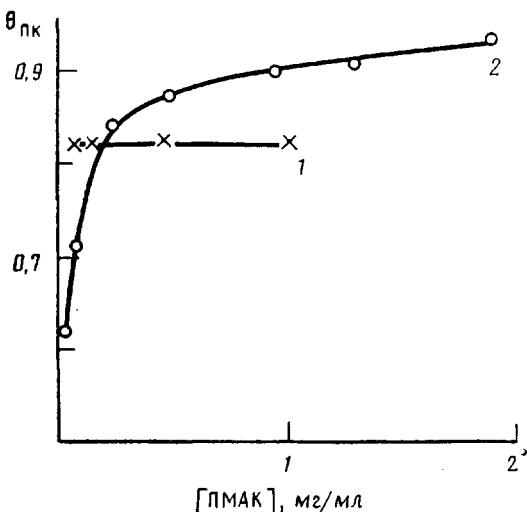


Рис. 4. Зависимость доли полимерных цепей, включенных в ИПК в ДМФА θ_{IPK} , от концентрации взаимодействующих полимеров, 25°. 1 – ПМАК – ПВП*, 2 – ПМАК – ПВК*

ИПК (ПАК – ПВК) в ДМФА разрушаются полностью, как и ИПК (ПМАК – ПВП) в N-метилпирролидоне (рис. 2).

Разрушающее действие амидных растворителей связано с тем, что молекулы амидного растворителя полностью или частично блокируют группировку $-\text{N}-\text{C}=\text{O}$ поли-N-виниламида, группа $\text{C}=\text{O}$ которой участвует в образовании ИПК поливиниламидов с поликарбоновыми кислотами.

Обнаружено также, что в амидном растворителе в системах, включающих ПВК – (ПАК – ПВК) и (ПМАК – ПВК), образуются ИПК надмолекулярного типа, так как формирование межмолекулярных контактов зависит от концентрации взаимодействующих полимеров (рис. 4). Для ИПК (ПМАК – ПВП) в том же интервале концентраций доля цепей, включенных в ИПК, не изменяется. Образованию ИПК молекулярного типа, т. е. формированию межполимерных связей в разбавленных растворах в системе ПМАК – ПВК в отличие от ПМАК – ПВП препятствует, видимо, экранирующее действие массивного заместителя при группе $\text{C}=\text{O}$ ПВК. В системе ПАК – ПВК вторым фактором, препятствующим формированию контактов, является частичная ионизация ПАК.

Таким образом, представленные в работе данные показывают, что только межмолекулярные контакты, способные конкурировать с контактами полимер – растворитель, приводят к формированию ИПК молекулярного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирш Ю. Э., Соколова Л. В. // Хим.-фармацевт. журн. 1983. Т. 17. № 6. С. 711.
2. Tsuchida E., Abe K. // Advances Polymer Sci. 1982. V. 45. P. 3.
3. Ануфриева Е. В. // Дис... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР. 1973. С. 230.
4. Антипина А. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 5. С. 239.
5. Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
6. Ануфриева Е. В. // Современные физические методы исследования полимеров/ Под ред. Слонимского Г. Л. М., 1982. С. 77.
7. Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Афаньева Т. Д., Панарин Е. Ф., Соловский М. В., Горбунова О. П., Гаврилова И. И., Кирш Ю. Э., Паутов В. Д., Рамазанова М. Р., Ануфриева Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 598.
8. Krakovjak M. G. // Advances Polymer Sci. 1981. V. 41. P. 20.
9. Ануфриева Е. В., Рамазанова М. Р., Некрасова Т. Н. // Узб. хим. журн. 1985. № 6. С. 18.
10. Бектурев Е. А., Бимендина Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата, 1977.
11. Некрасова Т. Н., Волчек Б. З., Кольцов А. И., Пуркина А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 10. С. 754.

**Ye. V. Anufrieva, M. R. Ramazanova, M. G. Krakovyak, V. B. Lushechik,
T. N. Nekrasova, T. V. Sheveleva**

**INTERPOLYMER COMPLEXES OF POLY-N-VINYLMIDES
WITH POLYCARBOXYLIC ACIDS IN SOLVENTS
OF VARIOUS NATURE**

S u m m a r y

Intramolecular mobility of interacting polymer chains has been studied by the polarized luminescence method. The regularities of structural changes of poly-N-vinylamide – polycarboxylic acid interpolymer complexes when transiting from water to organic solvents (DMFA, N-methylpyrrolidone, methanol) were determined for poly-N-vinylamides of various chemical structure. This transition was shown to be accompanied by the complete fracture of the tertiary structure of interpolymer complexes and retaining of the two-strand structure (in methanol) or its complete (N-methyl pyrrolidone) or partial (DMFA) fracture in amide solvents. All poly-N-vinylamides under study were found to interact with polymethacrylic and polyacrylic acids in water and methanol with formation of interpolymer complexes of the molecular type, while in DMFA, in poly-N-vinylcaprolactam – polyacrylic acid and poly-N-vinylcaprolactam – polymethacrylic acid systems the interpolymer complexes of the supermolecular type were formed.