

РАСТВОРЫ, ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

УДК 541.64:532.73:543.422

© 1992 г. Т. Л. Лебедева, О. И. Мальчугова, Л. И. Валуев,
Н. А. Платэ

ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНОГО БАЛАНСА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ N-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ

Методом ИК-фурье-спектроскопии изучена температурная зависимость структуры и свойств N-алкилзамещенных полиакриламидов и их водных растворов. Для N-алкилзамещенных полиакриламидов, имеющих нижнюю критическую температуру смешения, впервые обнаружено и объяснено появление в водных растворах специфической Н-связанной циклической структуры с участием алкиламидных звеньев полимера и гидроксильной группы воды, ответственной за растворимость полимера. Выявлен механизм возникновения НКТС в водных растворах N-алкилзамещенных полиакриламидов и рассмотрены возможные причины, влияющие на ее величину.

Использование полимеров с НКТС, например N-алкилзамещенных полиакриламидов (ПАА), в качестве носителей лекарственных препаратов открывает принципиально новые возможности в создании систем направленного транспорта лекарств благодаря эффекту изменения конформации и плотности клубка или сетки полимера при прохождении через НКТС [1]. Активность иммобилизованного на таких носителях лекарственного препарата в значительной степени должна определяться его доступностью для соответствующих физиологических субстратов, т. е. конформацией полимера-носителя в водном растворе.

В связи с этим возникает задача изучения взаимодействия таких полимеров с водой при различных температурах.

В настоящее время известно около 10 N-алкилзамещенных ПАА, обладающих НКТС [2]. Наиболее подробно изучены растворы поли-N-изопропилакриламида [3—5]. Основным выводом [3] является то, что, когда поли-N-изопропилакриламид растворяется в воде, образуются неявно выраженные Н-связанные структуры, которые, по-видимому, не образуются при растворении незамещенного ПАА. Разрушение этих структур (при добавлении LiCl или мочевины) приводит к понижению НКТС для поли-N-изопропилакриламида, но не изменяет характеристическую вязкость ПАА. По ухудшению растворимости под действием мочевины поли-N-изопропилакриламида подобен полиметакриловой кислоте (ПМАК) и полиметакриламиду (ПМАА).

Однако растворимость в воде поли-N-изопропилакриламида существенно повышается (он становится растворимым даже при кипении [3]) при до-

бавлении $C_{12}H_{25}SO_2ONa$, что обычно объясняют гидрофобным связыванием. Аналогичным образом ведут себя ПМАК, полиакриловая кислота и ПВС в противоположность ПАА и ПМАА, которые не взаимодействуют с $C_{12}H_{25}SO_2ONa$. Одно из объяснений, на наш взгляд, заключается в том, что при образовании в растворах поликарбоновых кислот устойчивых Н-связанных димеров, а в растворах полиспиртов — Н-связанных полимеров [6] стабилизируется конформация *транс*-зигзага основной цепи и происходит более полное разделение гидрофобной и гидрофильной частей полимера. Для ПАА и ПМАА наиболее характерно внутримолекулярное Н-связывание между амидными группами соседних звеньев, что приводит к скручиванию основной цепи, когда амидные группы как бы «обвиты» вокруг нее. При этом отсутствует четкая граница в полимере между его гидрофобной и гидрофильной частями.

Таким образом, наличие НКТС в водных растворах N-алкилзамещенных ПАА связано, с одной стороны, с возможностью образования неявно выраженных Н-связанных структур, которые определяют растворимость полимера, а с другой стороны, с присутствием в полимере гидрофобного фрагмента, отвечающего за нерастворимость полимера при разрушении Н-связанных структур.

Специфическое участие различных фрагментов молекул полимера и растворителя в образовании различных комплексов и ассоциатов можно наиболее четко проследить спектроскопически. Наиболее информативными являются ИК-спектроскопия и спектроскопия ЯМР, позволяющие не только определять степень переноса протона, константы равновесия и прочность связи, но и изучить структурные характеристики Н-связанных систем.

Цель настоящей работы — ИК-фурье-спектроскопическое изучение температурной зависимости структуры и свойств N-алкилзамещенных ПАА и их водных растворов.

Исследовали системы с НКТС (поли-N-изопропилакриламид и поли-N-диэтилакриламид) и модельные системы без НКТС (ПАА; поли-N-метилакриламид и поли-N-диметилакриламид). ПАА и N-алкилзамещенные ПАА синтезировали по модифицированной методике [7].

ИК-фурье-спектры снимали на спектрометре IFS-113V («Bruker»). Твердые образцы всех полимеров получали испарением на воздухе соответствующих 2%-ных водных растворов на Ge-стеклах при температурах ниже (~6°) и выше (~70°) НКТС (соответственно «холодный» и «горячий» образцы). Для 1%-ного водного раствора поли-N-диэтилакриламида использовали терmostатируемую кювету толщиной 10 мкм со стеклами из CaF_2 .

Анализ ИК-спектров «холодных» и «горячих» твердых образцов N-алкилзамещенных ПАА (табл. 1), а также их дифференциальных спектров показал, что амидогруппы активно участвуют в образовании Н-связей. Однако при сравнении спектров гомологических пар N-алкилзамещенных ПАА видно, что переход от «горячего» к «холодному» образцу сопровождается различными изменениями в системе Н-связей в зависимости от того, имеет или нет данный полимер НКТС. Например, для вторичных амидов в случае поли-N-метилакриламида (нет НКТС) водородная связь с участием NH-группы становится более прочной ($\nu_{NH, связ}$ — уменьшается), тогда как для поли-N-изопропилакриламида (есть НКТС) эта связь несколько ослабевает ($\nu_{NH, связ}$ — увеличивается).

Однако наибольший интерес представляет существенный (на 20 cm^{-1}) сдвиг полосы валентных колебаний группы CH_3 у полимеров, имеющих НКТС. Если учесть, что при переходе от «горячего» к «холодному» образцу одновременно уменьшается интенсивность этой полосы, что обусловлено уменьшением поляризации связи [8], то есть все основания предположить

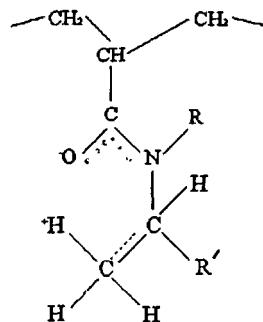
Таблица I

Частоты основных колебаний твердых образцов N-алкилзамещенных ПАА

Отнесение [8]	Частота (см^{-1}) для образцов			
	«горячий»	«холодный»	«горячий»	«холодный»
	нет НКТС		есть НКТС	
Первичные амиды				
	—NH ₂			
ν_{NH_2} (свободная)	3425	3394		
ν_{NH_2} (связанная)	3365	3332		
	3213	3192		
$\nu_{as\text{CH}_2}$	2947	2937		
$\nu_{\text{C=O}}$ (Амид I)	1668	1659		
δ_{NH_2} (Амид II)	1620	1616		
Вторичные амиды				
	—NHCH ₃		—NHCH(CH ₃) ₂	
ν_{NH}^{trans} (свободная)	3439	3440	3439	3439
ν_{NH}^{trans} (связанная)	3317	3312	3315	3319
	3109	3096	3067	3069
$\nu_{as\text{CH}_3}$				
$\nu_{as\text{CH}_2, \text{CH}_3}$	2947	2939	2990	2970
			2934	2934
$\nu_{\text{C=O}}$ (Амид I)	1668	1643	1655	1651
δ_{NH} (Амид II)	1558	1545	1537	1531
CO_{NH} (Амид III)	1290	1290	1267	1263
			1209	1209
Третичные амиды				
	—N(CH ₃) ₂		—N(C ₂ H ₅) ₂	
$\nu_{as\text{CH}_3}$			2991	2974
$\nu_{as\text{CH}_2, \text{CH}_3}$	2930	2926	2937	2935
$\nu_{\text{C=O}}$ (Амид I)	1645 плечо	1641	1652	1641 плечо
	1636			1635
H_2O^*				
слабосвязанная	3547	3533	3560	3543
центросимметричная	3481	3487	3483	3503
зеркальносимметричная	3268	3267	3261	3258

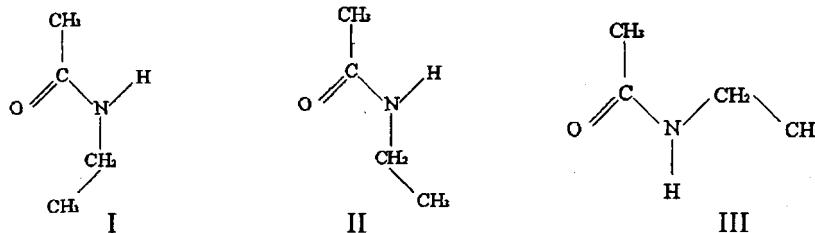
* Отнесение в соответствии с работой [9]. Для первичных и вторичных амидов полосы воды закрыты полосами валентных колебаний NH₂- и NH-групп.

существование в «холодном» образце структуры с неявно выраженной Н-связью, например



Образование такого шестичленного цикла способствует стабилизации енольной формы амида и уменьшает гидрофобные свойства алкильного радикала.

Для модельной структуры N-этилацетамида нами проведен квантово-химический расчет методом ССП МО ЛКАО в приближении АМ1 с полной оптимизацией геометрии всех возможных конформеров



Оказалось, что минимальной энергией обладает структура I, когда группа CH_3 на 30° отклонена от плоскости цикла и не способна образовать Н-связь в равновесной конформации. Однако связи в ней сильно поляризованы и существует электростатическое взаимодействие между группами $\text{C}=\text{O}$ и CH_3 . Близко к ней по энергетическим оценкам находится структура III, но по данным ИК-спектров вторичные амиды существуют в наших условиях исключительно в транс-конформации. Следовательно, эта структура маловероятна. Остается структура II, которая на 7,79 кДж/моль менее выгодна, чем структура I.

Эти результаты согласуются с данными квантово-химических расчетов для *tert*-бутилацетата [10], где было показано, что при приближении группы CH_3 к группе $\text{C}=\text{O}$ (поворот на 30° вокруг связи $\text{C}=\text{O}$) индекс связи $\text{O}\dots\text{H}$ увеличивается почти на 2 порядка и соответствует обычным Н-связям. По нашим данным, для неравновесной структуры N-этилацетамида с Н-связью расстояние $\text{O}\dots\text{H}$ равно 1,55 Å. Тем не менее в предложенной структуре Н-связь не реализуется.

Однако если учесть наличие в твердых образцах кристаллогидратной воды, то получим несколько иную модельную структуру

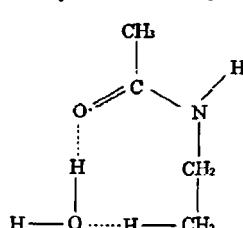


Таблица 2

Степень температурной обратимости твердых образцов N-алкилзамещенных ПАА

Образец	Доля исходной структуры в обработанном образце *, %				
	нет НКТС			есть НКТС	
	NH ₂	NHCH ₃	N(CH ₃) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	NHCH(CH ₃) ₂
«горячий» — охлажденный	28 ± 2	29	44	66	71
«холодный» — нагретый	39 ± 2	46	46	90	94

* Получена при вычитании спектров исходных образцов из спектров обработанных образцов.

Таблица 3

Относительная толщина структур в рамках каждого образца для твердых образцов N-алкилзамещенных ПАА

Образец	Величина $d_{\text{холодная}} / d_{\text{горячая}}$				
	нет НКТС			есть НКТС	
	NH ₂	NHCH ₃	N(CH ₃) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	NHCH(CH ₃) ₂
«горячий» — охлажденный	0,57	0,37	0,91	1,59	1,21
«холодный» — нагретый	0,64	0,58	0,87	1,67	1,20

Квантово-химический расчет показал, что данная структура оптимальна, группа CH₃ также отклонена на 30°, но в такой структуре реализованы две H-связи: C = O . . . H—O и H—O . . . H—C с индексами связей, равными —0,1618 и —0,1103 соответственно.

Доказательством возможности существования в «холодных» твердых образцах N-алкилзамещенных ПАА описанной выше H-связанной циклической структуры является еще один экспериментальный факт. Если «холодные» образцы выдержать при ~70° в течение 6 ч, а «горячие» — при ~6° в течение 16 ч (соответственно нагретый и охлажденный образцы), то в ИК-спектре охлажденного образца появляются полосы ИК-спектра «холодного» образца. Обратный переход заметен лишь для полимеров, не имеющих НКТС (табл. 2).

Используя коэффициенты, полученные при вычитании для компенсации фона, можно оценить для каждого образца относительное изменение его толщины при изменении температуры (с учетом частичной обратимости). Полученные данные представлены в табл. 3.

Оказалось, что образцы, не имеющие НКТС, ведут себя как обычные твердые тела, т. е. при нагревании расширяются, при охлаждении сжимаются. Иначе ведут себя образцы с НКТС, в которых более рыхлой является «холодная» структура. Известно, что такая аномалия (например, для H₂O) обусловлена образованием при низких температурах устойчивых H-связанных структур, препятствующих плотной упаковке. В нашем случае наблюдаемое разрыхление, по-видимому, связано не с системой амидных H-связей, которые есть во всех образцах, и не с изменением структуры кристаллогидратной воды, которая практически не зависит от

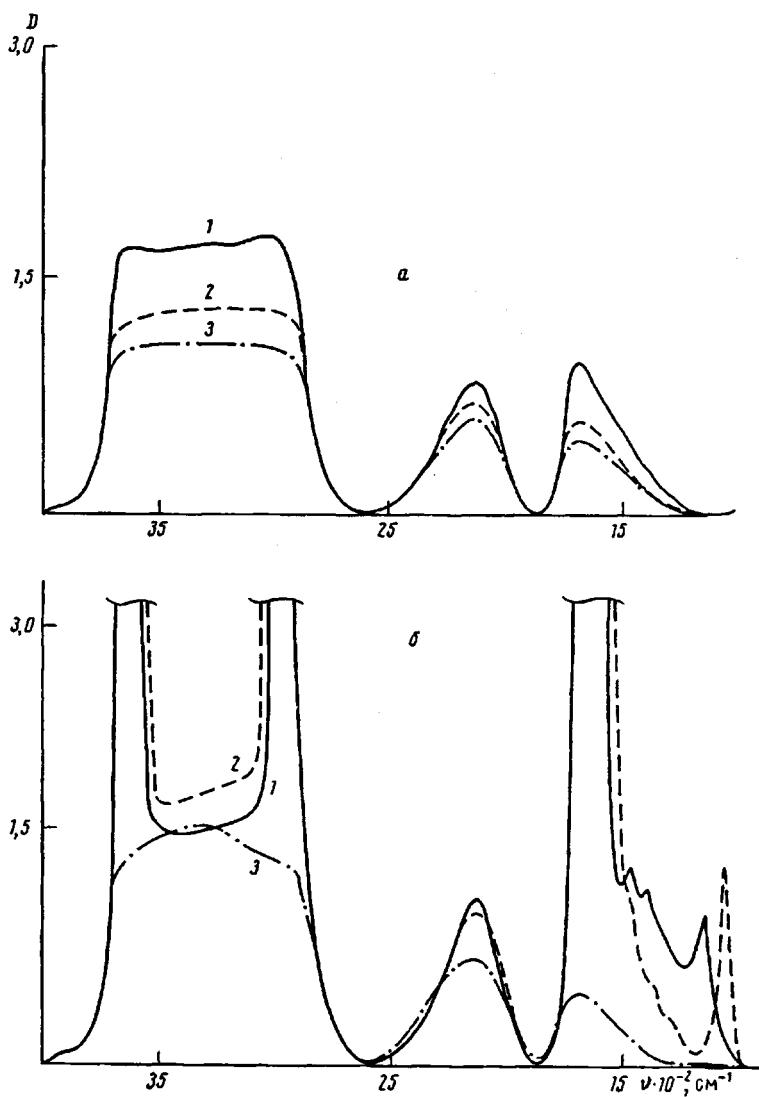


Рис. 1. ИК-фурье-спектры H_2O (а) и 1%-ного водного раствора поли-*N*-диэтилакриламида (б). $T = 15$ (1), 23 (2) и 33° (3)

наличия НКТС (табл. 1), но с наличием специфической Н-связанной структуры, описанной выше.

Анализ спектров водного раствора поли-*N*-диэтилакриламида (рис. 1) показал, что 1%-ный раствор содержит довольно много (~15%) ионов типа OH^- и H_3O^+ , которых практически нет в чистой воде и спектр которых [11, 12] существенно более интенсивен, чем спектр растворенного полимера. При этом pH водного раствора поли-*N*-диэтилакриламида составил $6,8 \pm 0,03$ ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 7,0 \pm 0,03$).

Последнее по существу означает, что в системе неионогенный полимер — вода появляются катионоподобные фрагменты, свидетельствующие о диссоцииации воды под действием полимера и связывании полимером аниона OH^- (табл. 4).

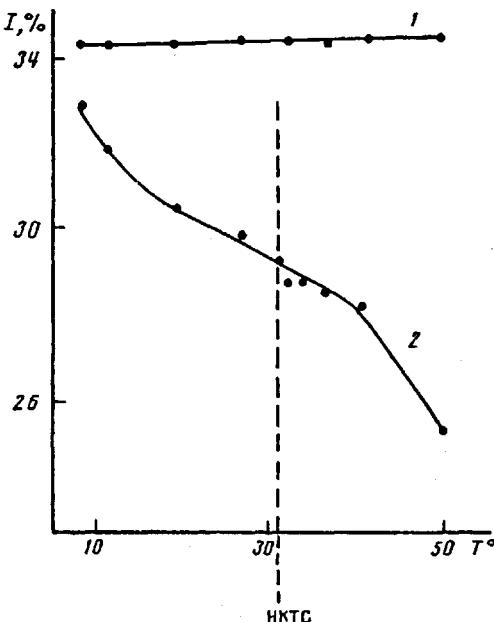
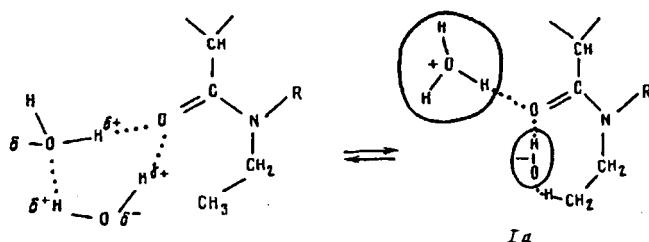


Рис. 2. Температурная зависимость ИК-прозрачности H_2O (1) и 1%-ного водного раствора поли-*N*-диэтилакриламида (2)

Этот процесс, на наш взгляд, может протекать по следующей схеме:



Это означает, что две молекулы воды сольватируют карбонильную группу полимера, происходит их поляризация, атом водорода группы CH_3 алкильного радикала в равновесной конформации I, обсужденной ранее, взаимодействует с атомом кислорода воды с образованием Н-связанной циклической структуры Ia, включающей гидроксильную группу воды. Боковые звенья полимера приобретают отрицательный заряд. Одновременно протон первой молекулы воды переходит ко второй молекуле воды, образуя катион H_3O^+ , который далее может взаимодействовать с атомом азота соседнего звена полимера, стабилизируя его циклическую структуру [10].

Таким образом, вдоль полимерной цепи происходит водородное и электростатическое связывание боковых звеньев, распрямляющее эту полимерную цепь; полимерный клубок при растворении становится более рыхлым. Последнее подтверждается увеличением толщины твердого «холодного» образца.

При изменении температуры происходит также существенное изменение ИК-прозрачности¹ водного раствора поли-*N*-диэтилакриламида, тогда как

¹ Суммарное в исследуемом диапазоне ИК-частот ($4000-400 \text{ см}^{-1}$) количество света, прошедшего через образец (связано только с изменением фона при изменении величины рассеяния света образцом).

Таблица 4

Основные полосы в ИК-спектрах 1%-ного водного раствора поли-N-диэтилакриламида и воды

Отнесение [8, 12]	Частота, см ⁻¹							
	раствор поли-N-диэтилакрилами- да		H ₂ O		(H ₃ O) ⁺ [11]	H ₃ O·ClO ₄ [12]	OH ⁻ [12]	M ¹ —OH* [11, 12]
	15°	23°	15°	23°				
ν_{OH}	3707	3703	3000—3650	2900—3600	3000—3500	2960—3390	3500—3700	3680—3700
	3037	3063						
Обертон	2133	2127	2151	2154	2120			
δ_{OH}		1720	1690	1690	1700	1590	1400—1470	
	1600							
	1460							
	1440							
	1145	1064				1150		

* В комплексах с металлами, когда OH входит в структуру тетраэдра.

ИК-прозрачность чистой воды практически не меняется (рис. 2), т. е. фазовому расслоению при критической температуре предшествует температурное накопление соответствующих структурных зародышей. Этот процесс продолжается и после фазового расслоения. Наблюдаемый переход полностью обратим.

Итак, в растворе полимеров с НКТС, существует, по-видимому, равновесие между двумя (как минимум) конформационными структурами полимерных звеньев, одна из которых (Ia) определяет растворимость полимера, другая (II) — фазовое расслоение.

Что касается роли воды, то, с одной стороны, она активно участвует в образовании структуры Ia. С другой стороны, структурируясь определенным образом вокруг алкильного радикала [13, 14], вода поляризует его, стабилизируя на его поверхности положительный заряд и способствуя тем самым электростатическому взаимодействию с группой C=O амида, т. е. устойчивости H-связанных циклических структур. При температурах, близких к комнатной (или ниже), конформационное равновесие полимерных звеньев сдвинуто в сторону циклической структуры Ia. С повышением температуры гидрофобное взаимодействие возрастает за счет увеличения энергетического вклада. Кроме того, с ростом температуры разрушаются H-связанные циклические структуры, в результате чего гидрофобность полимера заметно увеличивается вследствие локализации алкильного радикала (т. е. более четкого разделения гидрофильного и гидрофобного фрагментов полимера).

На наш взгляд, более полное разделение гидрофильной и гидрофобной частей молекулы более существенно для понижения НКТС, чем введение в нее дополнительных гидрофобных фрагментов. Если это так, то при переходе от N-алкилзамещенных ПАА к соответствующим N-алкилзамещенным ПМАА (введена группа CH₃) НКТС должна возрастать, поскольку происходит нивелирование гидрофобно-гидрофильного разделения. Этот эффект действительно описан в работе [2].

Самым главным является то, что по мере разрушения H-связанных структур Ia и перехода их в структуры II происходит как бы постепенное увеличение концентрации гидрофобных подвесок на цепи. Известно [15], что при определенной концентрации гидрофобных подвесок полимерный клубок резко меняет свою конформацию (схлопывание). Именно с этим явлением, по-видимому, и связано наличие НКТС у N-алкилзамещенных ПАА.

В связи с изложенным становится также понятной зависимость величины НКТС в N-алкилзамещенных ПАА от структуры алкильного радикала. Удлинение радикала (при длине цепи больше C₂), его разветвление, а также дизамещение ведут к дестабилизации H-связанных циклических структур Ia за счет теплового движения и, следовательно, к уменьшению НКТС [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. You Han Bae, Teruo Okano, Sung Wan Kim // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1990. V. 28. P. 923.
2. Shoji Ito, Okihiko Hirasa, Aizo Yamauchi // Kobunshi Ronbunshu. 1989. V. 46. P. 427.
3. Jehudah E. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. P. 873.
4. Shoei Fujishige // Polym. J. 1987. V. 19. № 3. P. 297.
5. Chiantore O., Guaita M., Trossarelli L // Macromol. Chem. 1979. B. 180. № 10. S. 969.
6. Dechant J., Danz R., Kimer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin, 1972. P. 129.
7. Ulbrich K., Cech L., Kalal J., Kopecsek J. // Collection. 1977. V. 42. № 9. P. 2666.
8. Bellamy L. J. The Infra-red of Complex Molecules. London, 1954. P. 289.
9. Гуриков Ю. В. Состояние и роль воды в биологических объектах. М., 1967. С. 5.
10. Аракян В. Г., Литманович А. Д., Черкезян В. О. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 2. С. 329.
11. Юхневич Г. В. Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 1. М., 1970. С. 11.

12. Nakamoto K. Infra-red Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York; London, 1962. P. 109, 124.
13. Пчелин В. А. Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 1. М., 1970. С. 74.
14. Бирштейн Т. М. Состояние и роль воды в биологических объектах. М., 1967. С. 16.
15. Максименко О. О., Фельдштейн М. М., Панарин Е. Ф., Торчилин В. П., Васильев А. Е., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 32. № 12. С. 2362.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
10.01.92

T. L. Lebedeva, O. I. Mal'chugova, L. I. Valuev,
N. A. Plate

IR-FOURIER SPECTROSCOPIC STUDY
OF HYDROPHILIC-HYDROPHOBIC BALANCE IN AQUEOUS
SOLUTIONS OF N-ALKYL-SUBSTITUTED
POLYACRYLAMIDES

S u m m a r y

Temperature dependence of structure and properties of N-alkyl-substituted polyacrylamides and their aqueous solutions has been studied by the IR-Fourier spectroscopy method. For polyacrylamides having the lower consolute temperature the appearance of the specific H-bound cyclic structure between polymer units and hydroxyl group of water being responsible for polymer solubility is firstly discovered and explained. The mechanism of appearance of lower consolute temperature in aqueous solutions of N-alkyl-substituted polyacrylamides is studied and possible factors affecting its value are discussed.