

© 1992 г. Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, В. Б. Лущик,
Ю. А. Федотов, Ю. Э. Кирш, М. Г. Краковяк

**НАДМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОЛИАРИЛЕНАМИДОСУЛЬФОНАТА
НАТРИЯ, РЕГУЛИРУЕМОЕ ПОЛИМЕРНЫМ
ИНИЦИATORОМ**

Методом поляризованной люминесценции изучено структурообразование в разбавленных растворах полиариленамидосульфоната натрия, полученного на основе изофталевой кислоты в присутствии водорастворимых полимеров комплементарного химического строения. На основании анализа времен релаксации каждого из компонентов многокомпонентной системы в растворе обнаружено, что в водных растворах между макромолекулами исходного полимера и полимера-матрицы образуется интерполимерный комплекс. Под действием ионов Na^+ вследствие экранировки зарядов на макромолекулах исходного полимера взаимодействие между его цепями, расположенными на матрице, усиливается, и одновременно ослабляется их взаимодействие с полимерной матрицей. В результате конкурентных взаимодействий в водно-солевом растворе формируются растворимые макромолекулярные ассоциаты, в состав которых полимерная матрица, индуцирующая структурообразование, не входит.

Структурные превращения макромолекул определенного химического строения на молекулярном и надмолекулярном уровнях могут быть связаны с действием различных факторов — с изменением природы и состава растворителя, концентрации, температуры, pH или ионной силы раствора, с действием сшивящих агентов (полифункциональных реагентов или ионов металлов), образующих мостиковые связи различного типа. Надмолекулярная структурная организация определяет многие свойства полимеров в концентрированных растворах, расплавах и в твердом состоянии. Задача настоящей работы — поиск способа и условий направленного формирования надмолекулярных структур в разбавленных растворах полимера при комнатной температуре. Можно полагать, что решение задач такого типа позволило бы создавать новые структурные модификации полимеров в конденсированном состоянии и направленно изменять функциональные характеристики полимерных материалов.

Объектом исследования служил полиариленамидосульфонат натрия, полученный на основе изофталевой кислоты (ПААС-изо), — водорастворимый полимер с $M=7,0 \cdot 10^5$. Направленная структурная модификация такого полимера представляет научный и практический интерес.

Для регулирования надмолекулярного структурообразования в растворе ПААС-изо был выбран подход, основанный на взаимодействии исследуемого полимера с полимерной матрицей — полимером комплементарного химического строения.

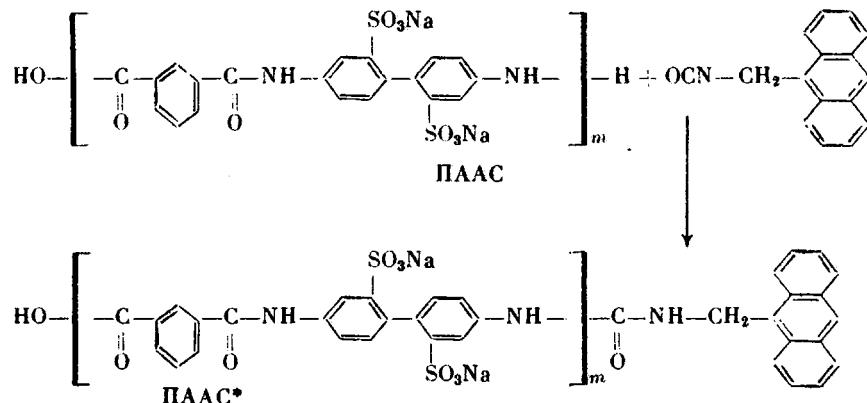
Использование полимерных матриц для синтеза макромолекул определенного химического или стереохимического строения, для модификации их структуры и функциональных свойств, для получения новых сложных полимерных систем лежит в основе многих биохимических процессов [1] и открывает широкие научные и практические перспективы в области синтетических полимеров [2, 3].

В настоящей работе полимерная матрица применена в качестве инициатора структурообразования, способствующего формированию областей повышенной локальной концентрации олигомерных молекул ПААС-изо и их упорядоченному взаимному расположению.

Для выбора полимерной матрицы – инициатора структурообразования было изучено взаимодействие исследуемого полимера ПААС-изо с полимерами различного химического строения. Исследования проводили в разбавленных водных растворах при содержании ПААС-изо в растворе 0,02–0,04%. Вода в качестве растворителя для ПААС-изо выбрана потому, что ароматические группировки ПААС-изо в водных растворах включаются в гидрофобные контакты, которые могут быть стабилизирующими фактором надмолекулярных образований.

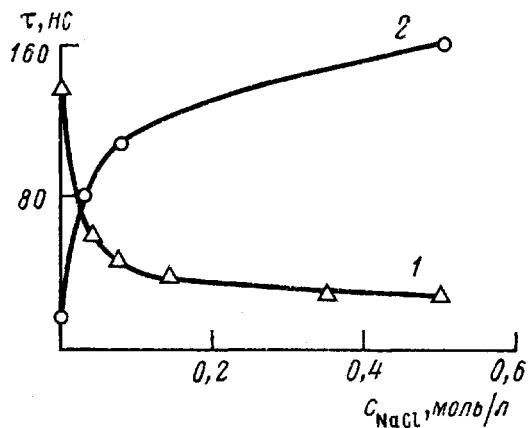
Для поиска полимерных матриц (полимеров, взаимодействующих с ПААС-изо) использовали чувствительность внутримолекулярной подвижности взаимодействующих полимеров к формированию межмолекулярных контактов, приводящих к образованию интерполимерных комплексов [4]. Времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность полимеров, измеряли методом поляризованной люминесценции. Этот метод позволяет проводить покомпонентное исследование многокомпонентной системы, при этом изучаемый компонент выделяется ковалентно присоединенной меткой. Для применения метода поляризованной люминесценции и изучения указанных полимерных систем были синтезированы люминесцентно-меченные ПААС-изо и полимеры, использованные при поиске эффективной полимерной матрицы – полимера, взаимодействующего с макромолекулами ПААС-изо.

Люминесцентно-меченный ПААС-изо с метками 9-алкилантраценовой структуры, расположенными на концах полимерных цепей, получен при реакции концевых аминогрупп полимера с 9-антрилметилизоцианатом [5].



Подвижность концевого фрагмента макромолекул ПААС-изо в разбавленном водном растворе характеризуется значением τ времени релаксации 4 нс. При подкислении водного раствора ($\text{pH}=2,5$) значение τ ПААС-изо сохраняется, следовательно, pH водного раствора не влияет на подвижность конца макромолекул ПААС-изо. При переходе к водно-солевому раствору (0,5 м. NaCl) внутримолекулярная подвижность макромолекул ПААС-изо становится более заторможенной, значения τ возрастают от 4 до 7 нс в воде и до 12 нс в подкисленном ($\text{pH}=2,5$) растворе. Кроме того, при увеличении концентрации ПААС-изо (даже в интервале концентраций 0,04–0,12%) изменения τ становятся более значительными, что указывает на образование межмакромолекулярных контактов. На формирование межмакромолекулярных контактов указывают также данные работы [6], в которой обнаружено, что $\eta_{\text{уд}}/\text{с}$ раствора ПААС растет при переходе от воды к водно-солевому раствору.

При добавлении в водный раствор ПААС-изо ($\text{pH}=2,5$) другого полимера с протонодонорными группами (в эквимолярном соотношении) – поли- N -пропилметакриламида или поли- N -винилпирролидона (ПВП) време-



Структурные изменения в водном растворе интерполимерного комплекса (ПААС-изо – ПВП) при добавлении соли.
 1 – разрушение интерполимерного комплекса (ПААС-изо – ПВП) и появление свободных цепей ПВП; 2 – формирование надмолекулярных структур ПААС-изо

мена релаксации ПААС-изо возрастают от 4 до 10 и 17 нс соответственно. В работе [4] показано, что увеличение τ взаимодействующих полимерных цепей в 2 и более раз указывает на формирование интерполимерных комплексов. Исследование другого компонента системы – ПВП в растворе ПААС-изо также показало увеличение τ ПВП в несколько раз (от 27 до 140 нс), что подтвердило заключение о формировании в растворе ПААС-изо интерполимерного комплекса с вводимым в раствор ПВП.

Естественно предположить, что при увеличении локальной концентрации молекул ПААС-изо на полимерной матрице по сравнению с концентрацией ПААС-изо в растворе (в отсутствие ПВП) эффект формирования надмолекулярных структур ПААС-изо, наблюдаемый при переходе от водного к водно-солевому раствору, усиливается, так как добавление NaCl экранирует заряды на сульфогруппах ПААС-изо, и гидрофобные взаимодействия неполярных ароматических групп макромолекул ПААС-изо, расположенных на полимерной матрице ПВП, могут привести к формированию межмолекулярных контактов ПААС – ПААС. Действительно, добавление NaCl к водному раствору ПААС-изо и ПВП привело к увеличению τ ПААС-изо от 17 до 170 нс. Одновременно с этим времена релаксации τ , описывающие внутримолекулярную подвижность ПВП, уменьшились до значений, характерных для свободных цепей ПВП в растворе (до 27 нс). Совокупность этих результатов свидетельствует о том, что в описанных условиях при экранировании зарядов ионизированных сульфогрупп, расположенных на цепях ПААС-изо, в конкурентных межмакромолекулярных взаимодействиях ПААС – ПААС и ПААС – ПВП начинают превалировать взаимодействия ПААС – ПААС, формируя надмолекулярные образования (ПААС)_n и освобождая макромолекулы ПВП, которые уходят в раствор. Таким образом, ПВП играет роль структурообразующего инициатора, способствует возникновению надмолекулярных структур (ПААС)_n даже при $c_{\text{сол}}=0,04\%$ и не входит при этом в образующийся олигомерный ассоциат.

Из рисунка видно, что при увеличении содержания соли в водном растворе ПААС-изо и ПВП формируются надмолекулярные образования ПААС-изо и освобождаются цепи ПВП.

На формирование надмолекулярных образований ПААС-изо на матрице ПВП в водно-солевом растворе и последующий переход этих образо-

**Интенсивность (I) и длительность ($\tau_{\text{фл}}$) свечения ПААС-изо в ПВИ
и $\lambda_{\text{макс}}^{\text{поглощения}}$ ПААС-изо в воде и в 0,5 м. NaCl
(свободных и в системе ПААС-изо - ПВП)**

Система	t	$\tau_{\text{фл}}$, нс	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	I	$\tau_{\text{фл}}$, нс	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
	вода			0,5 м. NaCl		
ПВИ*	1,0	11,9	-	1,0	11,9	-
ПВП* - ПААС	0,56	6,1	-	1,0	11,9	-
ПААС*	1,0	3,8	286	0,3	3,9	295
ПААС* - ПВИ	1,13	4,3	291	0,55	7,3	296

ваний в раствор указывает не только увеличение значений $\tau_{\text{фл}}$ от 17 до 170 нс и уменьшение значений $\tau_{\text{фл}}$ до величин, характерных для свободных цепей ПВП, но и ряд других — оптических, спектральных характеристик каждого из компонентов исследуемой системы (таблица).

Регулировать образование надмолекулярных структур исследуемого полимера с помощью полимера-инициатора можно, как показывают полученные нами данные, изменением химического строения полимера-инициатора.

Таким образом, в настоящей работе экспериментально обнаружено новое явление, заключающееся в том, что введение в разбавленный раствор модифицируемого полимера макромолекулярного инициатора соответствующего строения (даже при низком содержании инициирующего полимера в растворе) приводит к формированию надмолекулярных структур, в конечный состав которых макромолекулы инициатора не входят.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн М. В. Молекулярная физика. М., 1975. С. 616.
2. Кабанов В. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
3. Challa G., Tan J. J. // Pure Appl. Chem. 1961. V. 53. № 3. P. 627.
4. Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
5. Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Сычева Е. А., Ануфриева Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 289.
6. Кирш Ю. Э., Федотов Ю. А., Иудина Н. Н., Каталевский Е. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 403.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской Академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
08.07.91