

УДК 539.26:541.64

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИ-N-(2-D-ГЛЮКОЗ)АКРИЛАМИДА РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ¹

© 1995 г. Ю. М. Королев, Т. Г. Веретяхина, В. В. Чупов, Л. И. Валуев, Н. А. Платэ

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук

117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 08.09.94 г.

Методом рентгеноструктурного анализа изучена структура поли-N-(2-D-глюкоз)акриламида в твердой фазе. Обнаружены два элемента структурного порядка, связанные с основной полиакриламидной цепью и с ассоциированными за счет водородных связей боковыми глюкозными остатками, и предложена модель структуры полимера. Установлено влияние условий синтеза и способов обработки на степень кристалличности полимера.

Большой интерес к гомо- и сополимерам N-замещенных производных акриламида обусловлен широкими возможностями их практического применения [1, 2], связанными с особенностями структуры таких систем. Особое место среди замещенных полиакриламидов занимают производные, содержащие биологически активные вещества или моделирующие их соединения: аминокислоты, антибиотики, стероиды, сахара и пр. [3 - 5]. Одним из таких производных является N-(2-D-глюкоз)акриламид (ГАА), полимер которого (ПГАА) образует в водных растворах как лабильные (обратимые) гидрогели, так и стабильные ковалентно сшитые высоконабухающие сополимеры [6].

Ранее методом ИК-фурье-спектроскопии было установлено, что причиной гелеобразования ГАА в ходе его радикальной полимеризации в водных растворах является ассоциация боковых глюкозных колец полимера, существующих в α -аномерной форме, за счет образования как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей [7]. Однако структурные особенности таких систем и характер взаимодействий глюкозных остатков остались невыясненными.

Принимая во внимание, что образование упорядоченных полимерных систем часто обусловлено дисперсионными взаимодействиями боковых групп [8], можно было полагать, что строение ПГАА в твердой фазе даст информацию о характере процессов структурообразования в растворах и гелях. Рентгенографическое изучение строения ПГАА в твердой фазе и явилось основной целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГАА получали по известной методике [9] взаимодействием D-(+)-глюкозамина с хлорангидридом акриловой кислоты.

Полимеризацию мономера проводили в течение 20 ч при 0 - 80°C в водных растворах под действием окислительно-восстановительной инициирующей системы персульфат аммония-N,N,N',N'-тетраметилэтидиамин, взятых в эквимолярных количествах. Концентрация инициирующей системы составляла 9×10^{-4} моль/л, концентрацию мономера варьировали от 0.01 до 0.1 моль/л. Полимер выделяли из диализата высушиванием на воздухе до постоянной массы (образец ПГАА-1) или высаживали метанолом (образец ПГАА-2). Образцы полиакриламида (ПАА-1 и ПАА-2) синтезировали и выделяли аналогичными способами.

Рентгенографические измерения выполняли на снабженном электронно-вычислительным устройством ПР-14-М дифрактометре ДРОН-1.5 (излучение CuK α) с модифицированной коллимацией, позволяющей очистить спектр от паразитного излучения в малоугловой области [10]. Образцы массой не более 25 мг помещали в специально сконструированные алюминиевые кюветы размером $17 \times 7 \times 0.3$ мм³ при комнатной температуре. Поскольку дифракция исследуемых гомополимеров характеризуется немногочисленными перекрывающими друг друга широкими ($\theta \sim 3^\circ$) максимумами, возникает задача дезинтеграции таких сложных дифракционных спектров на составляющие. В последнее время появилось большое число работ, в которых аппроксимацию рефлексов от кристаллических образцов осуществляют с помощью ряда колоколообразных функций, причем чаще всего к успеху приводит их комбинация. Проведенный нами математический

¹ Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант МН-000).

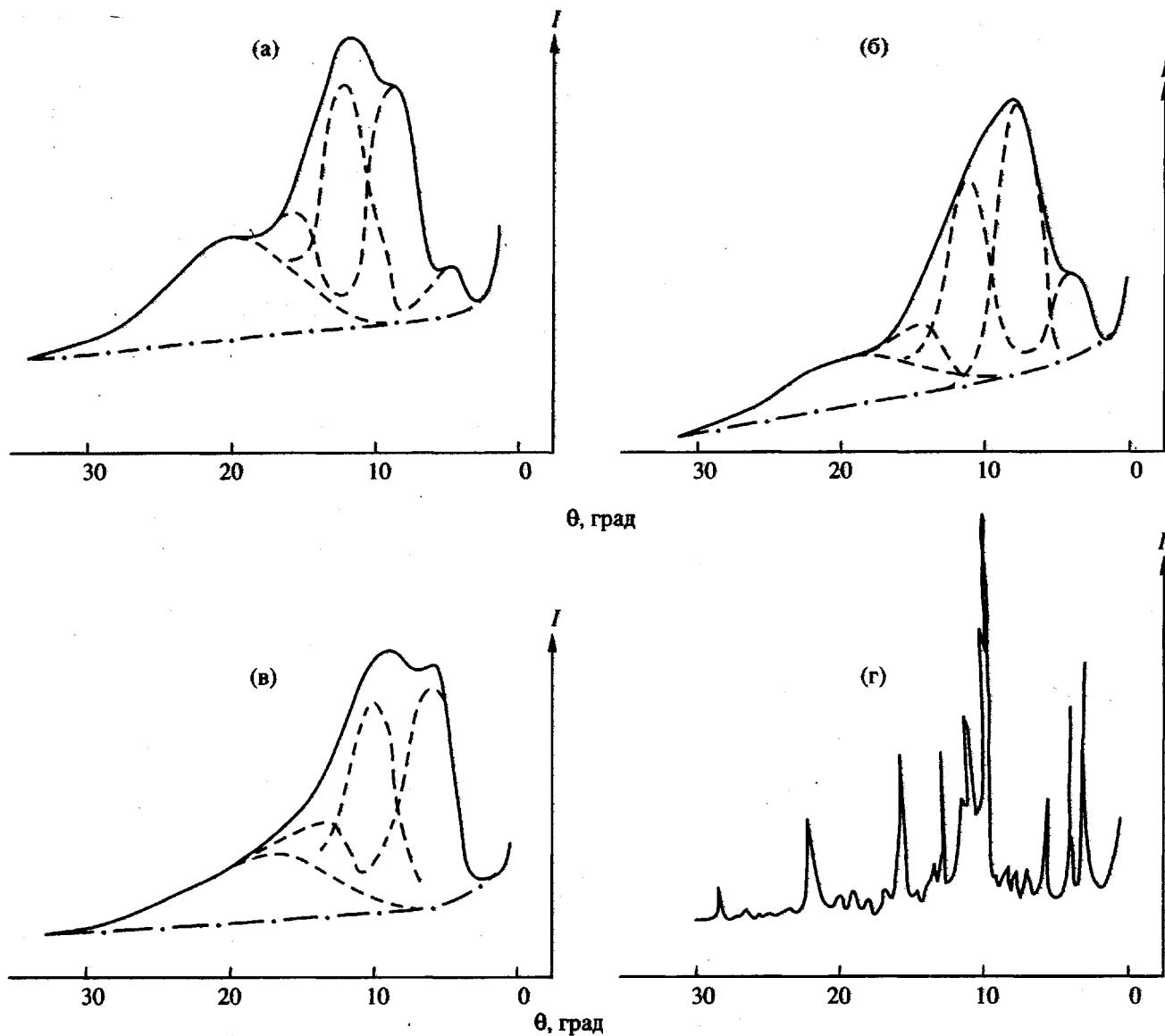


Рис. 1. Дифрактограммы образцов полимеров ПГАА-1 (а), ПГАА-2 (б), ПАА-2 (в) и мономера ГАА (г), снятые при комнатной температуре.

анализ ряда колоколообразных функций (Гаусса, Лоренца, Пирсона, модифицированной функции Лоренца, псевдофункции Фойгта и др.) показал, что экспериментальные профили отражений таких объектов, как диоксид циркония, каолиниты и другие с высокой точностью аппроксимируются двумя гауссианами [11], что позволяет представить профиль рефлекса как результат сложения двух колоколообразных функций с различной крутизной.

Аппроксимировать аналитическими функциями профили отражений аморфных образцов достаточно сложно. Поскольку большинство дифрактометров не имеют выхода на ЭВМ, разложение сложных дифракционных спектров на составляющие можно легко осуществить с по-

мощью итерационного метода [12], суть которого заключается в следующем.

Если имеется профиль дифракционного отражения, состоящего из двух наложенных друг на друга максимумов, то можно предположить, что профиль каждого из них описывается функцией, зависящей от угловой ширины σ_i . В таком случае первый профиль можно описать уравнением $y_1 = f(x, \sigma_1)$, а второй – уравнением $y_2 = f(x, \sigma_2)$, и после первого этапа разложения получить значения σ_1 и σ_2 . Если после первого цикла равенство $y'_1 + y'_2 = y_i$ не выполняется, то с помощью построенных профилей уточняют значения σ_1 и σ_2 и строят новые профили рефлексов. Процесс

итераций продолжают до тех пор, пока в пределах заданной точности в любой точке x на оси абсцисс не будет выполняться равенство $y_1^*(x) + y_2^*(x) = Y^*(x)$. Из анализа многочисленного экспериментального материала по углам [13] и ряду индивидуальных соединений следует, что профили рефлексов всех рентгеноаморфных фаз (за исключением графитоподобной) описываются симметричными колоколообразными функциями. Анализ погрешностей при использовании указанного метода показал, что ошибка в определении интенсивностей отражений не превышает 10% при содержании фазы до 20%. Точность определения межплоскостных расстояний d обусловливается диапазоном угла дифракции θ и точностью замера вершин максимумов, которая составляет 0.2°. Получаемые таким образом значения d и их интенсивности используют для идентификации фаз, для определения их содержания, а также для получения ряда других характеристик, таких как размеры областей когерентного рассеяния $I_{\text{окр}}$, степень анизотропии и т.д. Степень кристалличности полимеров определяли из рентгенографических данных в соответствии с работой [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а и 1б приведены дифрактограммы образцов ПГАА-1 и ПГАА-2, представляющие собой один широкий рефлекс, образованный перекрывающими друг друга немногочисленными максимумами, и широкое гало полностью аморфной фазы, отвечающее межплоскостному расстоянию d , равному 2.4 Å. Дезинтеграцией этих спектров были выделены несколько основных максимумов, которым отвечают приведенные в табл. 1 межплоскостные расстояния. Угловая полуширина указанных максимумов θ составляет примерно 3°, а размеры кристаллитов L (области когерентного рассеяния) – около 25 Å. Образцы ПГАА-2 обладают несколько более выраженным структурным порядком, чем ПГАА-1.

Дифрактограмма образца ПАА-2 (рис. 1в) также представляет собой один широкий рефлекс, образованный перекрывающими друг друга немногочисленными максимумами, однако их угловая ширина на 15% больше, чем у ПГАА. В результате разделения этого спектра были выделены три основных максимума и широкое гало (табл. 1), соответствующее полностью аморфной фазе ($d = 2.4$ Å). Итак, дифракционный спектр ПАА характеризуется набором рефлексов с d и I , близкими к аналогичным параметрам дифрактограмм ПГАА (табл. 1), но отличается отсутствием первого малоуглового рефлекса с $d = 9.8$ Å. Наличие полукристаллической ($L = 20$ Å) фазы дает основание считать, что цепи полимера объединяются в ассоциаты, дающие при когерентном взаимодействии определенный вклад в дифракционное рассеяние.

Дифрактограмма мономера ГАА (рис. 1г) имеет четко выраженные максимумы, соответствующие высококристаллическому веществу ($L = 310$ Å). Основные диагностические рефлексы с межплоскостными расстояниями d (Å) и интенсивностями I следующие: 14.03 (100); 10.50 (75); 8.05 (45); 4.52 (40); 4.38 (100); 4.10 (40); 3.44 (45); 2.82 (65) и 2.006 (45). Как видно из рис. 1, наиболее интенсивные максимумы полимера соответствуют областям мономера с наиболее интенсивными отражениями.

Из приведенных данных следует, что и ПАА и ПГАА имеют определенный структурный порядок. Наличие у образцов ПГАА рефлекса с $d = 9.8$ Å позволяет считать, что исследованные полимеры обладают двумя типами структурного порядка: порядком в расположении основных цепей (в противном случае ПАА был бы полностью бесструктурным) и порядком в расположении боковых глюкозных остатков.

На основании полученных результатов и с учетом размеров молекулы глюкозы [15] можно предложить следующую модель структуры ПГАА: основные ПАА-цепи лежат в плоскости,

Таблица 1. Рентгенографические характеристики образцов ПАА, ПГАА-1 и ПГАА-2

d , Å	I	d , Å	I	d , Å	I
ПГАА-1		ПГАА-2		ПАА-2	
9.8 ± 0.2	33 ± 2	9.6 ± 0.2	40 ± 2	–	–
5.1 ± 0.1	100 ± 5	5.0 ± 0.1	100 ± 5	5.5 ± 0.1	100 ± 5
3.9 ± 0.1	80 ± 4	3.8 ± 0.1	75 ± 4	4.0 ± 0.1	90 ± 5
3.0 ± 0.1	16 ± 1	3.0 ± 0.1	20 ± 1	2.9 ± 0.1	14 ± 1
2.4	–*	2.4	–*	2.4	–*

Примечание. d – межплоскостное расстояние, I – интенсивность рефлекса.

* Аморфное гало.

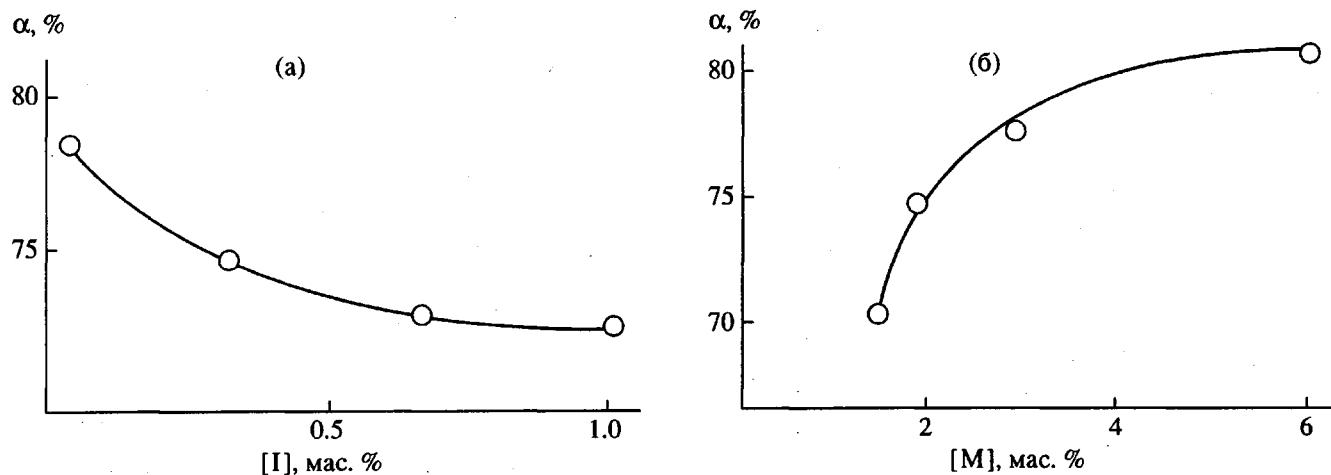
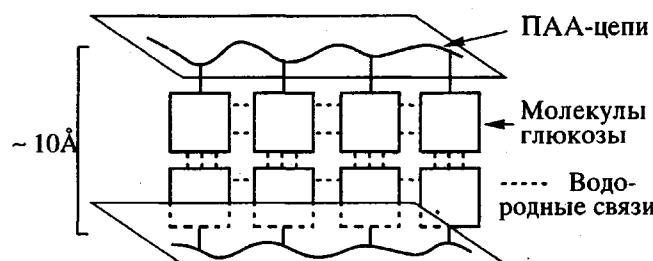


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности образцов ПГАА-2, полученных при 0°C, от концентраций инициирующей системы (а) и мономера (б) в исходном растворе. Исходная концентрация мономера составляет 3.0 мас. % (а), инициатора 0.02 мас. % (б).

перпендикулярно которой располагаются глюкозные остатки, взаимодействующие между собой и образующие двухслойную упаковку.



Следует подчеркнуть, что предложенная модель является одним из возможных вариантов моделей, которые можно предложить на основании полученных экспериментальных данных.

Характер взаимодействий между глюкозными остатками может определяться как дисперсионными взаимодействиями, так и образованием водородных связей. В пользу последних свидетельствуют данные работы [7], в которой показано, что в ИК-фурье-спектрах образцов ГАА и ПГАА присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 3100 - 2000 cm^{-1} , указывающие на наличие сильных водородных связей между молекулами глюкозы. Сильные взаимодействия боковых звеньев ПГАА и дополнительная стабилизация структуры за счет образования водородных связей между группами CO и NH в амидных участках прикрепления остатков глюкозы к полимерной цепи приводят к образованию такой структуры. В пользу предложенной модели свидетельствуют и данные по структурообразованию в гребнеобразных поли-N-алкилакриламидах, кристаллизация которых осуществляется за счет образования

однослойной гексагональной упаковки боковых метиленовых групп, стабилизированной водородными связями фрагментов $-\text{C}\text{O}\text{NH}-$ между боковыми цепями [16].

Если за структурообразование в ПГАА отвечает самоассоциация глюкозных колец за счет водородных связей, то разрыв последних должен изменять структуру полимера. Действительно, варьирование условий синтеза и обработки ПГАА оказывается на степени кристалличности образцов: она уменьшается с ростом концентрации инициирующей системы в полимеризуемом

Таблица 2. Зависимость степени кристалличности образцов ПАА и ПГАА от способа выделения и времени хранения

Образец полимера	Время хранения, сут	Степень кристалличности, % ($\pm 3\%$)
ПАА-1	0	63
	180	62
ПАА-2	0	66
	180	64
ПГАА-1	0	67
	2	66
	3	62
ПГАА-2	0	84
	180	71
	0	73
	21	74

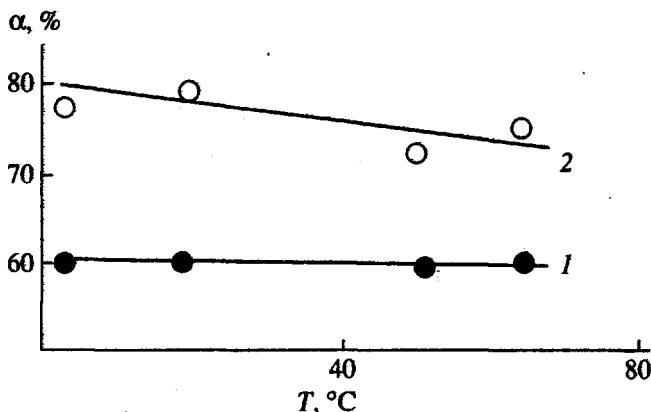


Рис. 3. Зависимость степени кристалличности образцов ПАА-2 (1) и ПГАА-2 (2) от температуры полимеризации. Исходные концентрации мономера и инициатора составляют 3.0 и 0.02 мас. % соответственно.

растворе и повышается при увеличении концентрации мономера (рис. 2).

Выдерживание образцов ПАА при комнатной температуре практически не влияет на их степень кристалличности в течение 6 мес., тогда как степень кристалличности образцов ПГАА в этих же условиях уменьшается (табл. 2). Аналогичный эффект наблюдается и у полимеров, высаженных метанолом из гелей или растворов после 20 сут хранения при 20°C: степень кристалличности этих образцов на 10% меньше, чем свежевысаженных (70 ± 3 и 80 ± 3 % соответственно).

Можно полагать, что изменение степени кристалличности полимеров связано как с ассоциацией глюкозных колец за счет образования водородных связей, так и со степенью влажности образцов. В таком случае высаженные метанолом полимеры должны быть более стабильными за счет меньшего количества кристаллогидратной воды. Действительно, мономер акриламида не образует ассоциатов в водных растворах, а сам ПАА в меньшей степени способен связывать воду, в силу чего степень его кристалличности не зависит от температуры полимеризации (рис. 3, кривая 1). Степень же кристалличности образцов ПГАА-2, полученных радикальной полимеризацией ГАА в водном растворе, несколько уменьшается с ростом температуры (рис. 3, кривая 2). Известно, что при повышенных температурах образование водородных связей затрудняется, а ассоциация боковых глюкозных остатков уменьшается [7]. В совокупности с меньшей степенью влажности образцов ПГАА, обработанных способным связывать и удалять воду метанолом, это и является причиной ухудшения структурного порядка образцов

полимеров, полученных при высоких температурах.

Известно, что характер упаковки многих биополимеров в твердой фазе определяется количеством связанной кристаллизационной воды [17]. В связи с этим изучение типа структуры ПАА и ПГАА в твердой фазе в зависимости от степени влажности образцов является необходимым этапом дальнейших исследований.

Таким образом, с помощью итерационного метода впервые удалось расшифровать сложный дифракционный спектр N-(2-D-глюкоз)акриламида и на основании полученных данных предложить один из вариантов модели структуры данного полимера. При этом установлено, что условия синтеза и обработки полимера влияют на степень его кристалличности, и показано, что характер упаковки ПГАА в твердой фазе определяется сильными взаимодействиями молекул мономера в исходных растворах за счет образования водородных связей между глюкозными остатками, фиксированными полимерной цепью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Controlled Drug Delivery / Ed. by Bruck S.D. New York: CRC Press Inc., 1983. V. 1.
2. Plate' N.A., Valuev L.I., Chuprov V.V. // Pure Appl. Chem. 1984. V. 2. № 10. P. 1351.
3. Чупров В.В., Нижнелайчик В.В., Гаврилюк С.В., Бычко Г.Н., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 20.
4. Азизова Ф.М., Чупров В.В., Валуев Л.И., Рашидова С.Ш., Платэ Н.А. // Узб. хим. журн. 1986. № 2. С. 31.
5. Klein I., Herzog D. // Makromol. Chem. 1987. В. 188. № 10. S. 1217.
6. Callstrom M.R., Bednarski M.D. // MRS Bulletin (Biology and Materials, Pt 1). 1992. V. 17. № 10. P. 54.
7. Лебедева Т.Л., Веретяхина Т.Г., Оппенгейм В.Д., Валуев Л.И., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1332.
8. Платэ Н.А., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 410.
9. Ivakura Y., Imai Y., Vagu Y. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 6. P. 1625.
10. Дубовик В.И., Носов Г.И., Четверикова О.П. // Химия твердого топлива. 1976. № 5. С. 94.
11. Сальинь А.Л. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988.
12. Королев Ю.М. // Тез. докл. XI Всесоюз. совещ. по рентгенографии минерального сырья. Свердловск, 1989. Т. 1. С. 41.
13. Королев Ю.М. // Химия твердого топлива. 1989. № 6. С. 11.

14. Hermans P.H., Weidinger A. // Makromol. Chem. 1961. B. 44 - 46. S. 24.
15. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И., Чижов О.С., Шибаев В.Н. // Химия углеводов. М.; Наука. 1967.
16. Моисеенко В.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ. 1979.
17. Структура и стабильность биологических макромолекул / Под ред. М.В. Волькенштейна. М.: Мир. 1973.

X-ray Diffraction Study of the Structure of Poly[N-(2-D-glucose)acrylamide]

Yu. M. Korolev, T. G. Veretyakhina, V. V. Chupov, L. I. Valuev, and N. A. Platé

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract — The structure of poly[N-(2-D-glucose)acrylamide] in solid phase was examined by x-ray diffraction analysis. Two elements of structural order were discovered, which were assigned to the polyacrylamide backbone and to glucose residues associated by hydrogen bonding. A model was suggested to describe the polymer structure. The conditions of synthesis and processing were found to affect the degree of crystallinity of the resultant polymer.