

УДК 541.64:539.199:532.73

## ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕТЕРОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ<sup>1</sup>

© 1996 г. А. Б. Кирпач, В. Д. Паутов

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Методом поляризованной люминесценции изучено структурообразование в растворах гетерополимеров на основе N-винилпирролидона, содержащих функциональные группы, активные в образовании внутримакромолекулярных контактов. На примере сополимеров N-винилпирролидона и непредельных карбоновых кислот продемонстрировано влияние характера распределения протонодорнных карбоксильных групп на формирование внутренней структуры макромолекул, образующейся за счет внутрицепных водородных связей. С использованием гетерополимеров, содержащих длинные алкильные радикалы и катионные группы, в боковых цепях установлена важная роль гидрофобных взаимодействий в изменении молекулярной подвижности макромолекул в растворах.

Важной особенностью гетерополимеров является чередование звеньев, несущих функциональные группы различной природы, ответственные за формирование межзвенных контактов в пределах одной полимерной цепи или межмакромолекулярных контактов. Образование контактов между такими группами может приводить к структурным переходам в макромолекулах, например к компактизации полимерных клубков в растворе, к появлению элементов внутренней структуры [1].

Цель настоящей работы – установление особенностей химического строения гетерополимеров, ответственных за формирование внутри- и межмакромолекулярных контактов в растворе.

Чувствительным индикатором изменения числа и(или) длительности внутри- и межмакромолекулярных контактов при формировании молекулярных структур различных типов является наносекундная динамика полимерных цепей – времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность полимера в растворе [1, 2].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили сополимеры на основе N-винилпирролидона (ВП), содержащие в качестве сомономеров звенья различного химического строения как анионного, так и катионного типа. К первой группе относятся звенья непредельных карбоновых кислот (акриловой,

метакриловой, кротоновой), ко второй – аминосодержащие звенья (виниламин, аллиламин, дизтил- и диметиламиноэтилметакрилат и их хлоралкилаты). Содержание функциональных групп в сополимерах варьировали в широких пределах. ММ сополимеров составляла  $2-6 \times 10^4$ . Изучение наносекундной динамики макромолекул исследуемых полимеров в растворе проводили методом поляризованной люминесценции в стационарном режиме [1, 2]. Времена релаксации  $\tau$  определяли по известной формуле

$$\tau = \frac{1/P_0' + 1/3}{1/P - 1/P_0'} 3\tau_\phi,$$

где  $P$  – измеряемая поляризация люминесценции раствора меченого полимера;  $\tau_\phi$  – длительность свечения;  $1/P_0'$  – параметр, связанный с амплитудой высокочастотных движений люминесцирующих групп. Значения параметров  $1/P_0'$  получали из экстраполяционных зависимостей поляризации люминесценции растворов изучаемых полимеров от вязкости растворителя [1, 2].

Использовали люминесцентно меченные сополимеры ВП с ковалентно присоединенными антраценсодержащими люминесцирующими группами (ЛГ). Присоединение ЛГ к карбоксильсодержащим полимерам осуществляли реакцией 9-антрилдиазометана с карбоксильными группами [3], к аминосодержащим полимерам – реакцией 9-антрилизацианата со звеньями аллиламина [4, 5]. Содержание ЛГ не превышало 1 на 300 мономерных звеньев полимера.

<sup>1</sup> Работа представлена на Международном симпозиуме "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 3 - 6 октября 1994 г.).

Поляризацию и длительность люминесцентного свечения исследуемых растворов полимеров определяли на установках, описанных в работах [1, 2].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В сополимерах ВП и непредельных карбоновых кислот сочетаются звенья ВП, являющиеся эффективными акцепторами протона и карбоновых кислот – эффективными донорами протона. В ионизованном состоянии карбоксильные группы могут участвовать в образовании солевых связей. Кроме того, наличие неполярных группировок в звеньях ВП и карбоновых кислот (метакриловой (МАК), кротоновой (КК)) предопределяет возможность их участия в образовании гидрофобных контактов в водных растворах.

Методом ПМР-спектроскопии в макромолекулах таких сополимеров в растворах установлено наличие водородных связей между неионизованными карбоксильными группами и C=O-группами ВП [6]. За счет образования водородных связей в молекулах сополимеров могут формироваться элементы внутренней структуры, что должно проявиться в уменьшении внутримолекулярной подвижности (ВМП) макромолекул в водных растворах.

Действительно, ВМП молекул сополимеров ВП-МАК, ВП-КК или ВП-акриловая кислота (АК) в воде существенно уменьшается (увеличиваются времена релаксации  $\tau$ , характеризующие ВМП макромолекул) при увеличении доли неионизованных карбоксильных групп, способных участвовать в образовании водородных связей (при переходе от щелочных к кислым pH) (рис. 1). Формирование внутренней структуры сополимеров ВП-карбоновая кислота сопровождается компактизацией макромолекул, на что указывает уменьшение характеристической вязкости  $[\eta]$  (рис. 2).

На формирование элементов внутренней структуры изученных сополимеров влияют различные факторы, связанные с особенностями химического строения сополимеров. Сополимеры ВП-МАК, ВП-АК или ВП-КК отличаются характером распределения карбоксильных групп [7, 8]. Звенья МАК и АК при сополимеризации с ВП образуют микроблоки разной длины, а в сополимерах ВП-КК нет непрерывных последовательностей карбоксилсодержащих звеньев, поскольку мономеры КК не могут полимеризоваться друг с другом. По-видимому, вследствие различий в характере распределения карбоксильных групп в макромолекулах, а следовательно, различия элементов внутренней структуры (возможности образования двутяжевых участков цепей МАК и ВП благодаря микроблочному рас-

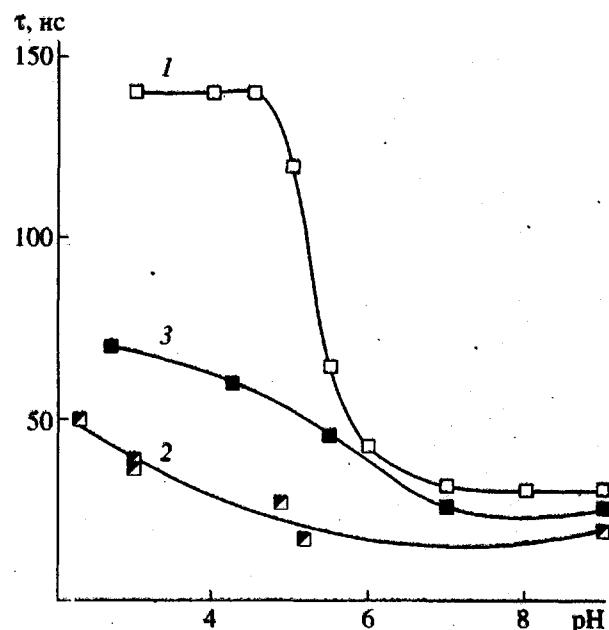


Рис. 1. Влияние pH (степени ионизации карбоксильных групп) на ВМП (времена релаксации  $\tau$ ) молекул сополимеров ВП-МАК (17 мол. % МАК) (1), ВП-АК (17 мол. % АК) (2) и ВП-КК (19 мол. % КК) (3) в воде. 25°C.  $c = 1 - 0.5 \text{ мг/мл.}$

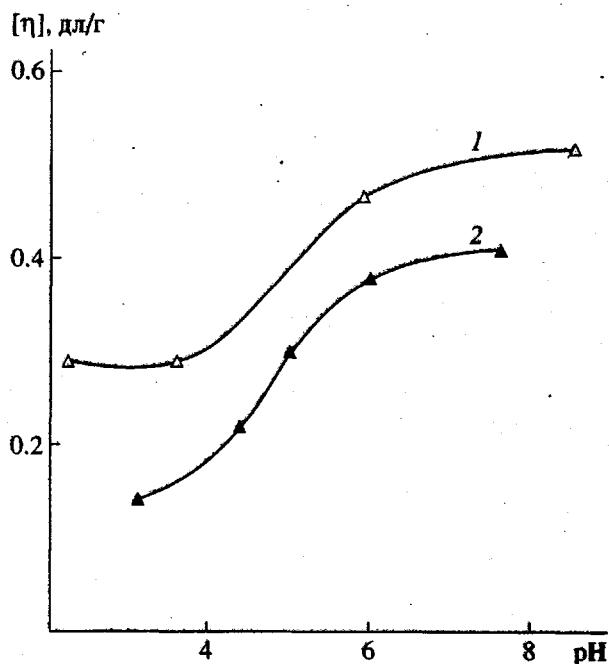


Рис. 2. Влияние pH на характеристическую вязкость растворов сополимеров ВП-КК, содержащих 13 (1) и 23 мол. % КК (2), в водно-солевом растворе (0.2 N NaCl). 25°C.

пределению звеньев МАК), в макромолекулах ВП-МАК наблюдается существенно более высокая внутримолекулярная заторможенность, чем в молекулах ВП-КК при кислых pH (рис. 1).

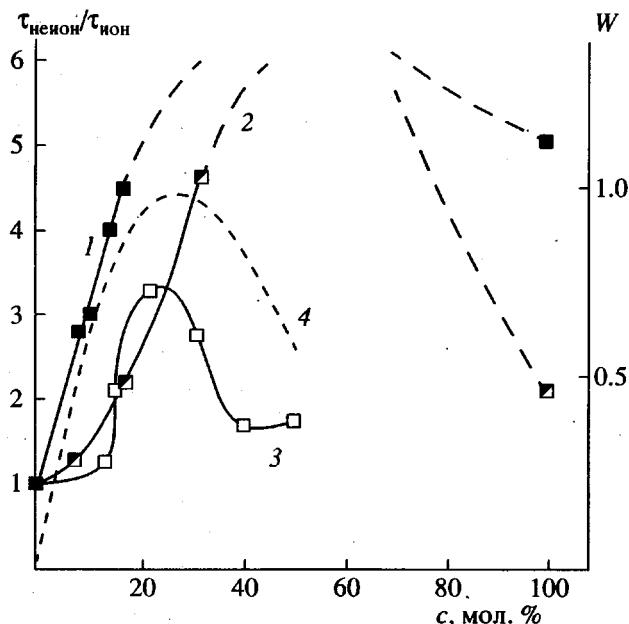


Рис. 3. Влияние состава сополимера на соотношение времен релаксации, характеризующих ВМП неионизованных  $\tau_{\text{нейон}}$  и полностью ионизованных  $\tau_{\text{ион}}$  молекул сополимеров ВП-МАК (1), ВП-АК (2) и ВП-КК (3) в воде. 25°C. 4 – зависимость относительной доли  $W$  водородных связей между удаленными по цепи звеньями КК и ВП от состава сополимера.  $c$  – содержание карбоксилсодержащих звеньев.

При анализе данных, представленных на рис. 1, следует учитывать различия в химическом строении звеньев АК, МАК и КК. Звенья МАК и КК содержат неполярную метильную группу в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положениях, отсутствующую в звене АК. Элементы внутренней структуры сополимеров ВП-КК или ВП-МАК в воде могут быть дополнительно стабилизованы за счет гидрофобных взаимодействий неполярных метильных групп карбоксилсодержащих звеньев с неполярными группировками ВП. Вероятно, поэтому ВМП макромолекул неионизированного сополимера ВП-КК оказывается более низкой, чем ВМП макромолекул неионизированного сополимера ВП-АК (рис. 1).

Существенное влияние на структурообразование в макромолекулах сополимеров ВП-карбоновая кислота оказывает состав сополимера. Как следует из рис. 3, при увеличении содержания карбоксильных групп в сополимерах до 20 - 30% резко возрастают различия в ВМП ионизованных и неионизованных макромолекул, что свидетельствует об усилении внутримолекулярных взаимодействий в неионизованных макромолекулах. Это естественно, так как при увеличении содержания карбоксильных групп возрастает число пар звеньев, между которыми возможно образование водородных связей. ВМП ионизованных молекул сополимеров ВП-карбоновая кислота при изменении их состава меняется незначительно.

При дальнейшем увеличении содержания карбоксильных групп в сополимерах ВП-МАК и ВП-АК (т.е. в диапазоне составов от 40 до 85%) они при уменьшении степени ионизации карбоксильных групп до значений  $\alpha < 0.1 - 0.2$  теряют растворимость в воде. Вероятно, в растворах сополимеров ВП-МАК и ВП-АК такого состава образуются не только внутримолекулярные, но и межмолекулярные контакты. Кроме того, большая часть гидрофильных групп макромолекул (карбоксильных и амидных) замыкаются друг на друге, в результате чего макромолекулы теряют растворимость в воде.

Сополимеры ВП-КК, содержащие 40 - 50% звеньев КК, в неионизованном состоянии сохраняют растворимость в воде. При увеличении содержания карбоксильных групп от 30 до 50% происходит не увеличение, а существенное уменьшение различий в ВМП ионизованных и неионизованных макромолекул (рис. 3), т.е. максимальная внутримолекулярная заторможенность в макромолекулах неионизованных сополимеров ВП-КК наблюдается не при эквимольном соотношении взаимодействующих звеньев ВП и КК, а при недостатке звеньев КК (в сополимерах, содержащих 20 - 30% КК).

Звено КК может образовывать водородную связь как с одним из соседних по цепи звеньев ВП, так и со звеньями ВП, удаленными по цепи. Поскольку образование отдельных контактов между соседними звеньями не приводит к существенным изменениям ВМП макромолекул [9], основной вклад в изменение ВМП сополимеров ВП-карбоновая кислота вносит образование водородных связей между удаленными по цепи звеньями КК и ВП. Звено ВП в цепи сополимера может находиться в окружении двух звеньев ВП, звена ВП и звена КК или двух звеньев КК. В силу этого вероятность образования водородной связи с удаленными по цепи звеньями КК у звеньев ВП различная, поскольку в первом случае образования водородной связи с соседними звеньями не происходит, во втором случае возможно образование водородной связи с одним из соседних звеньев, а в третьем случае – с каждым из них.

На рис. 3 приведена зависимость относительного числа контактов между удаленными по цепи звеньями ВП и КК от состава сополимера, рассчитанная с учетом разной вероятности образования таких связей звеньями ВП (в первом случае вероятность принималась равной единице, во втором случае – 1/2, а в третьем – 1/3) и доли взаимодействующих звеньев КК и ВП. Такой расчет показывает, что максимальное число контактов между удаленными по цепи звеньями ВП и КК образуется при содержании в сополимере 25% звеньев КК, т.е. совпадает с положением максимума внутримолекулярной заторможенности не-

ионизованных сополимеров ВП-КК на зависимости времен релаксации  $\tau$  от состава сополимера.

Характер зависимостей времен релаксации, характеризующих ВМП сополимеров ВП-КК от их состава в воде при кислых pH и в органических растворителях (метаноле, ДМФА), совпадает (рис. 3, 4). Это означает, что образование контактов между звеньями ВП и КК в воде и в органических растворителях подчиняется одинаковым закономерностям, а много меньшие значения времен релаксации, характеризующих ВМП сополимеров ВП-КК в органических растворителях, указывают на существенную роль гидрофобных взаимодействий в стабилизации контактов ВП и КК в водной среде.

Таким образом, по изменениям ВМП молекул сополимеров ВП-карбоновая кислота обнаруживается формирование внутренней структуры макромолекул, характеризующейся значительной внутримакромолекулярной заторможенностью. В воде элементы внутренней структуры сополимеров стабилизованы за счет гидрофобных взаимодействий неполярных групп. Такие особенности химического строения макромолекул, как характер распределения карбоксильных групп, состав сополимера, влияют на формирование элементов внутренней структуры макромолекул. Определяющую роль в изменениях структурной организации макромолекул, проявляющуюся в ВМП полимерных цепей, играют контакты между удаленными по цепи карбоксильными группами и звеньями ВП.

Роль гидрофобных взаимодействий в формировании элементов внутренней структуры макромолекул можно выделить, изучая водорасторимые полимеры, содержащие неполярные группировки, но не содержащие групп, участвующих в образовании внутрицепных водородных связей. К полимерам такого типа относятся сополимеры на основе ВП, содержащие звенья, аналогичные по химическому строению низкомолекулярным ионам катионных ПАВ.

Как следует из данных, представленных на рис. 5, ВМП этих сополимеров в воде зависит от длины алкильных цепей. При увеличении длины алкильных цепей  $-C_mH_{2m+1}$  (начиная с  $m = 10$ ) в воде наблюдается резкий рост времен релаксации, характеризующих ВМП алкилированных сополимеров ВП-виниламин (ВА) и уменьшение  $[\eta]$ . В органическом растворителе (метаноле) изменение длины  $m$  алкильных цепей от 0 до 16 не приводит к каким-либо существенным изменениям ВМП (таблица). Следовательно, в макромолекулах алкилированных сополимеров ВП-ВА- $m$  в воде за счет гидрофобных взаимодействий длинных алкильных цепей происходит образование элементов внутренней структуры макромолекул типа внутримакромолекулярных мицелл. Взаим-

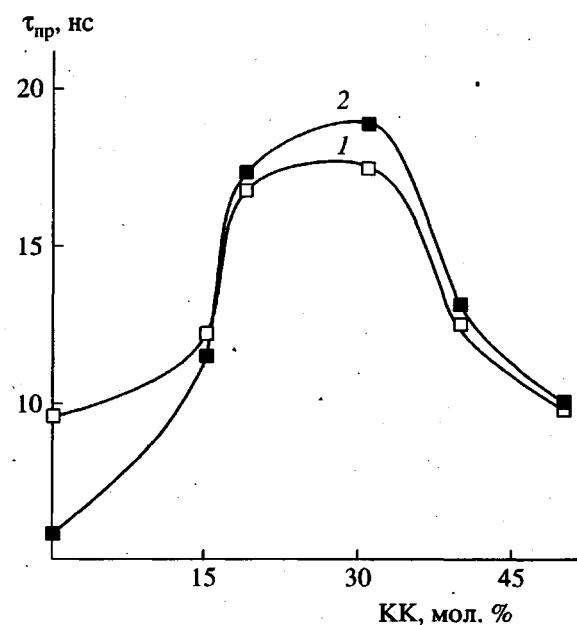


Рис. 4. Влияние состава сополимера ВП-КК на ВМП (времена релаксации  $\tau^{\text{пр}}$ ) макромолекул в метаноле (1) и в ДМФА (2). 25°C.  $c = 1 - 0.5 \text{ мг/мл}$ . Времена  $\tau$  приведены к вязкости 0.86 сП.

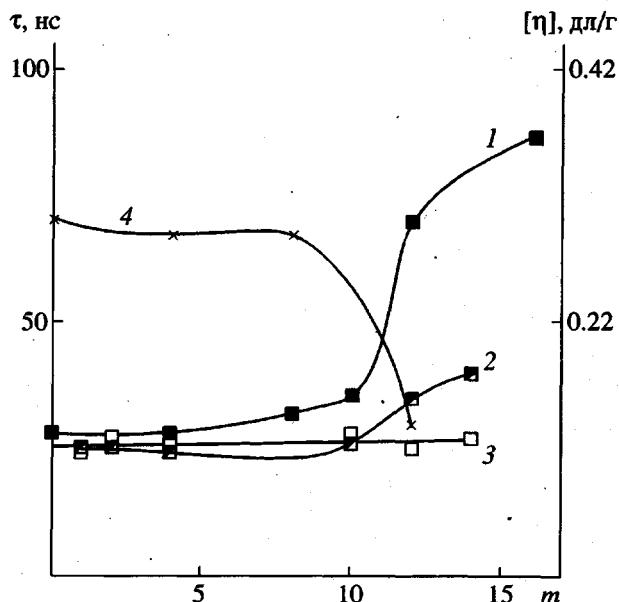


Рис. 5. Влияние длины  $m$  алкильного радикала на ВМП (времена релаксации  $\tau$ ) молекул сополимеров ВП-ВА- $m$  (10 мол. %) (1), ВП-ДМАЭМ- $m$  (13 мол. %) (2) и ВП-ДЭАЭМ- $m$  (11 мол. %) (3) в воде и на  $[\eta]$  сополимера ВП-ВА- $m$  в 0.5 N KCl (4). 25°C.  $c = 1 - 0.5 \text{ мг/мл}$ .

ное отталкивание одноименных зарядов алкилированных звеньев ВА в определенной мере препятствует формированию внутримакромолекулярных мицелл, о чем свидетельствует уменьшение ВМП молекул сополимеров ВП-ВА- $m$  при

Значения параметров ВМП ( $\tau$  и  $1/P_0'$ ) молекул сополимеров ВП-алкилированный виниламин ВП-ВА- $m$  (10 мол. %), ВП-алкилированный диметиламиноэтилметакрилат ВП-ДМАЭМ- $m$  (13 мол. %), ВП-алкилированный диэтиламиноэтилметакрилат ВП-ДЭАЭМ- $m$  (11 мол. %) в растворах. Времена релаксации приведены к вязкости воды 0.86 сП, 25°C

Система	Строение алкилированного звена	$m$	Растворитель	$\tau_{\text{пр}}$ , нс	$1/P_0'$
ВП-ВА- $m$ $M = (6 - 8) \times 10^4$	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\overset{\text{N}^+\text{H}_2}{\underset{\text{C}_m\text{H}_{2m+1}}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{CH}- \\    \\  \text{C}_m\text{H}_{2m+1}  \end{array}  $	0	Вода Метанол	28 14	6.9 8.5
		16	Вода Метанол	88 16	6.8 8.5
		12	Вода 0.25 N NaCl	70 85	6.9 6.5
ВП-ДМАЭМ- $m$ $M = 4 \times 10^4$	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{C}- \\    \\  (\text{CH}_2)_2 \\    \\  \text{CH}_3-\overset{\text{N}^+\text{H}_2}{\underset{\text{C}_m\text{H}_{2m+1}}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{CH}_3  \end{array}  $	1	Вода	23	11
		14		40	11
			0.25 N NaCl	40	11
ВП-ДЭАЭМ- $m$	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{C}- \\    \\  (\text{CH}_2)_2 \\    \\  \text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{N}^+\text{H}_2}{\underset{\text{C}_m\text{H}_{2m+1}}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{C}_2\text{H}_5  \end{array}  $	1	Вода	23	11
		14		28	11

экранировании зарядов за счет увеличения ионной силы раствора (таблица).

На формирование элементов внутренней структуры в молекулах сополимеров на основе ВП с алкилированными ионогенными группами влияет химическое строение звена, несущего длинный алкильный радикал. Как следует из данных, представленных на рис. 5, ВМП молекул сополимера ВП-алкилированный диметиламиноэтилметакрилат (ВП-ДМАЭМ- $m$ ) меняется гораздо меньше, чем ВМП молекул сополимера ВП-ВА- $m$  при увеличении длины алкильных цепей до  $m = 14$ , а ВМП молекул сополимера ВП-алкилированный диэтиламиноэтилметакрилат (ВП-ДЭАЭМ- $m$ ) остается почти неизменной. Следовательно, существуют факторы, препятствующие формированию элементов внутренней структуры макромолекул типа внутримакромолекулярных мицелл в таких сополимерах. Электростатическое отталкивание заряженных групп сополимеров ВП-ДМАЭМ- $m$  и ВП-ДЭАЭМ- $m$  к числу таких факторов не относится, так как при экранировке зарядов за счет увеличения ионной

силы раствора ВМП макромолекул остается неизменной (таблица). Вероятно, гидрофобные контакты между длинными алкильными цепями в сополимерах ВП-ДМАЭМ- $m$  и ВП-ДЭАЭМ- $m$  не образуются вследствие взаимодействия длинных алкильных радикалов с другими неполярными заместителями при заряженном атоме азота в пределах мономерного звена.

Таким образом, включение активных групп в контакты с соседними по цепи группами или с группами, находящимися в том же мономерном звене, препятствует образованию внутрицепных контактов между удаленными по цепи участками, определяющими структурную организацию макромолекул гетерополимеров. Возможность реализации таких контактов зависит от особенностей химического строения гетерополимера.

Авторы благодарят Е.Ф. Панарина с сотрудниками и М.Г. Krakovяka с сотрудниками за предоставленные образцы полимеров и данные по характеристической вязкости.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
2. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
3. Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Lushchik V.B., Shelechov N.S., Skorokhodov S.S. // J. Macromol. Sci., Chem. 1978. V. 12. № 6. P. 789.
4. Краковяк М.Г., Луцик В.Б., Афанасьева Т.Д., Панарин Е.Ф., Соловский М.В., Горбунова О.П., Гаврилова И.И., Кирич Ю.Э., Паутов В.Д., Рамазанова М.Р., Ануфриева Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 598.
5. Krakovyak M.G., Lutskik V.B., Sycheva E.A., Anufrieva E.B. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 289.
6. Берестецкая Т.З., Горяйнов Д.А., Свиридов Б.Г. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. "Водорастворимые полимеры и их применение". Иркутск, 1987. С. 161.
7. Chapiro A., Trung Le Doan // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. № 14. P. 1103.
8. Соловский М.В., Ушакова В.Н., Панарин Е.Ф., Несторов В.В., Боймираев А.С., Персинен А.А., Михальченко Г.А. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 2. С. 143.
9. Паутов В.Д. // Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. С.-Пб.: ИВС РАН, 1992.

## Intramolecular Mobility and Intramolecular Interactions in Heteropolymers in Solution

A. B. Kirpach and V. D. Pautov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract**—Structuration in solutions of N-vinylpyrrolidone-based heteropolymers containing functional groups that are capable of forming intramolecular contacts was studied by polarized luminescence. For copolymers of N-vinylpyrrolidone with unsaturated carboxylic acids as an example, the effect of the distribution of proton-donating carboxylic acid groups on the formation of the internal structure of macromolecules by intra-chain hydrogen bonding was demonstrated. For heteropolymers containing long alkyl radicals and cationic groups in the side chains, the important role of hydrophobic interactions on the molecular mobility of macromolecules in solution was established.