

УДК 541.64:539.199:547.458.82

НАНОСЕКУНДНАЯ ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ МЕТИЛЦЕЛЛОЗЫ В РАСТВОРАХ И ГЕЛЯХ

© 1996 г. Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов, Р. А. Громова, А. М. Бочек,
Г. А. Петропавловский, В. Б. Лущик, М. Г. Краковяк

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

Поступила в редакцию 05.12.95 г.

Методом поляризованной люминесценции обнаружен кооперативный рост времен релаксации, характеризующих наносекундную подвижность полимерных цепей метилцеллюлозы в воде при нагревании до 60°C, в температурном интервале, зависящем от концентрации полимера (интервал от 0.25 до 10–15 мг/мл). При увеличении концентрации до гелеобразования, этот рост замедляется, что связано с изменением структуры надмолекулярных образований и формированием квазиравновесных элементов сетчатой структуры. Высокие значения времен релаксации сохраняются при охлаждении водного раствора метилцеллюлозы от 60 до 40–30°C. Значения времен релаксации в органических растворителях (ДМФА, ДМАА) при нагревании уменьшаются, что указывает на существенную роль гидрофобных взаимодействий в образовании надмолекулярных структур в водных растворах.

Образование термообратимых гелей в растворах полисахаридов ранее исследовали многими методами (поляриметрия, малоугловое нейтронное рассеяние и т.д.) [1, 2]. В этих исследованиях изучали конформационные особенности полимерных цепей полисахарида в растворе и в геле.

Для понимания молекулярных механизмов гелеобразования представляет интерес изучение межмолекулярных взаимодействий, способствующих гелеобразованию в растворах полимеров.

Задача настоящей работы – установление особенностей межмолекулярных взаимодействий в растворах полисахарида в воде и в органических растворителях в условиях гелеобразования.

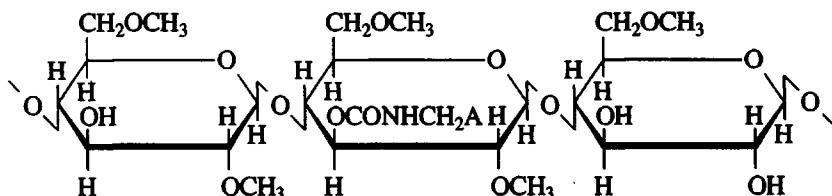
Известно, что изменение межмолекулярных взаимодействий при формировании в растворах полимеров внутри- и надмолекулярных структур различных типов проявляется заметным образом в изменениях наносекундной динамики полимерных цепей – времен релаксации, характеризую-

щих внутримолекулярную подвижность полимера в растворе [3, 4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила метилцеллюлоза (МЦ) ($\gamma = 162$, $M = 1.7 \times 10^5$). При нагревании водных растворов МЦ до 50–55°C при концентрации МЦ в растворе $c > 1/[\eta]$ образуется термообратимый гель [5]. В органических растворителях МЦ-гель образуется при $c > 1/[\eta]$ при охлаждении ниже 40°C.

Изучение наносекундной динамики макромолекул МЦ в растворе (крутильно-колебательных движений глюкопиранозных циклов вокруг кислородных мостиков [6]) проводили методом поляризованной люминесценции [3, 4]. Люминесцентно меченая МЦ с ковалентно присоединенными антраценсодержащими люминесцирующими группами



(A – антрацен) была получена при реакции гидроксильных групп МЦ с антристилметилизоцианатом способом, описанным в работе [7]. Времена релаксации τ определяли по известной формуле [3, 4] на основе измерения поляризации и длительности

люминесцентного свечения исследуемых растворов МЦ на установках, которые использовали в предыдущих исследованиях [3, 4]. Времена релаксации τ приводили к одной вязкости растворителя, равной 0.89 сП.

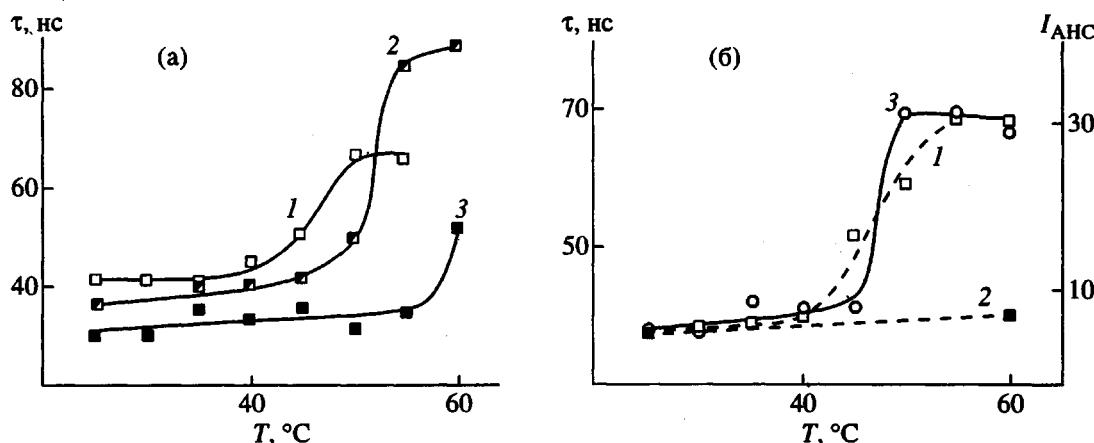


Рис. 1. Температурные зависимости времен релаксации τ , характеризующих ВМП макромолекул МЦ в воде (а; б, кривая 3) и интенсивности люминесценции I_{AHC} для водных растворов МЦ (б, кривые 1, 2). а: $c = 10$ (1), 1.2 (2) и 0.25 мг/мл (3); б: $c > c_{kp}$ (6.3 мг/мл) (1), $c < c_{kp}$ (0.7 мг/мл) (2) и $c = 5$ мг/мл (3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование наносекундной динамики макромолекул МЦ в водных растворах проводили в широком интервале изменения концентраций МЦ и температуры раствора. Были получены температурные зависимости времен релаксации τ , характеризующих внутримолекулярную подвижность (ВМП) полимерных цепей МЦ (крутильно-колебательные движения глюкопиранозных циклов вокруг кислородных мостиков [6]) для растворов МЦ разных концентраций в воде и в органических растворителях; концентрация c изменялась в интервале от 0.25 до 10–15 мг/мл. Критическая концентрация $c_{kp} = 1/[\eta]$, определяющая условия перекрывания макромолекулярных клубков МЦ, для выбранного образца МЦ в воде составляет 1.8 мг/мл ($[\eta] = 5.5$ дL/g), в ДМАА $c_{kp} = 3$ мг/мл ($[\eta] = 3.3$ дL/g).

Анализ температурных зависимостей τ , характеризующих ВМП макромолекул МЦ в водных растворах, позволяет сделать определенные заключения о структурных изменениях и об изменениях межмолекулярных взаимодействий в системе МЦ–вода в условиях, предшествующих образованию геля, и при гелеобразовании.

Обнаружено, что при нагревании водных растворов МЦ до 60°C происходит кооперативный рост значений времен релаксации τ , т.е. рост внутримолекулярной заторможенности (рис. 1а), в температурном интервале, зависящем от c . Рост значений τ при нагревании водного раствора МЦ указывает на формирование внутримакромолекулярных контактов, на усиление внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Для установления природы межмолекулярных взаимодействий, изменение которых проявляется в уменьшении подвижности глюкопиранозных циклов МЦ, были получены данные, показываю-

щие как меняется интенсивность люминесценции низкомолекулярного люминесцирующего индикатора – Mg соли 1,8-анилинонафталинсульфокислоты (АНС), – вводимого в исследуемый водный раствор полимера [8]. Эти данные показывают, что АНС связывается полимером, так как АНС не люминесцирует в воде, а начинает люминесцировать лишь при взаимодействии с макромолекулярным окружением. Они дают информацию как о формировании гидрофобных контактов между неполярными метильными группами полимера – об изменении локальной плотности неполярных групп, так и об изменениях расстояний между протонодонорными (акцепторными) и неполярными группами макромолекул или надмолекулярных образований, т.е. об изменении их структурной организации [8].

Обнаруженный рост интенсивности люминесценции АНС в водном растворе МЦ в условиях роста τ – внутримолекулярной заторможенности (рис. 1б), указывает на увеличение локальной плотности неполярных групп. Это значит, что изменения τ связаны с формированием гидрофобных контактов неполярных групп МЦ. С ростом c даже при $c < c_{kp}$ эффективность образования таких контактов при повышении температуры возрастает (рис. 2). Зависимость τ от c означает, что гидрофобные контакты образуются между разными полимерными цепями. Наиболее резкий рост $\tau(c)$ даже при $c < c_{kp}$ наблюдается в интервале 50–60°C (рис. 2). Именно в этом температурном интервале при $c > c_{kp}$ в водных растворах МЦ образуется гель.

Интересной особенностью зависимостей $\tau(c)$ при 55°C – температуре гелеобразования, является резкое и значительное уменьшение значений τ при $c > c_{kp}$. Этот результат означает, что при перекрывании макромолекулярных клубков фор-

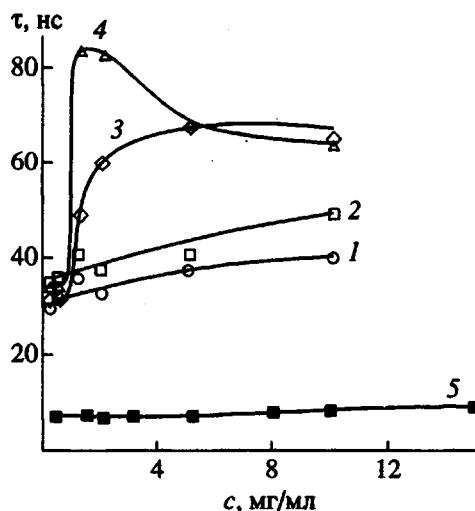


Рис. 2. Зависимости $\tau(c)$ для растворов МЦ в воде при 25 (1), 45 (2), 50 (3), 55°C (4) и в ДМАА при 25°C (5).

мируется новая структура с более подвижными полимерными цепями. Увеличение подвижности полимерных цепей при повышении концентрации полимера может происходить, если образуется структура с более рыхлой упаковкой макромолекулярных звеньев.

При $c < c_{kp}$ в водных растворах МЦ наиболее высока вероятность образования парных ассоциатов, в которых неполярные группы участков, стабилизованных Н-связями между ОН-группами МЦ, взаимодействуют с неполярными группами других участков МЦ с образованием элементов третичной структуры ("слипшихся" друг с другом двутяжевых участков).

При $c > c_{kp}$ вместо парных ассоциатов могут возникать квазиравновесные элементы сетчатой структуры, т.е. каждая из цепей МЦ может обра-

зовывать двутяжевые участки не с одной и той же второй цепью, а с различными цепями перекрывающихся макромолекулярных клубков, что препятствует образованию элементов третичной структуры и изменяет динамику полимерных цепей.

Конечно, в образовании и стабилизации двутяжевых участков, в которых ОН-группы МЦ связаны Н-связями, при высокой (50–60°C) температуре как в парных ассоциатах ($c < c_{kp}$), так и в сетчатой структуре ($c > c_{kp}$) большую роль играют гидрофобные взаимодействия.

При охлаждении нагретого водного раствора МЦ гидрофобные контакты ослабевают, но сохраняющиеся Н-связи препятствуют разрушению двутяжевых участков. С этим связан гистерезис на зависимостях $\tau(T)$, полученных при нагревании и при охлаждении водного раствора МЦ как при $c > c_{kp}$, так и при $c < c_{kp}$ (рис. 3). Симметрично изменениям $\tau(T)$ при $c > c_{kp}$ формируется и разрушается гель.

На существенную роль гидрофобных взаимодействий в структурообразовании водного раствора МЦ при нагревании указывают данные, полученные при исследовании гелеобразования в растворах МЦ в органических растворителях, в которых по сравнению с водой стабилизируются водородные связи, а гидрофобные контакты не образуются. Оказалось, что в растворах МЦ в органических растворителях при 60°C даже при $c > c_{kp}$ гель не образуется и какие-либо структурные элементы не формируются. Времена релаксации, характеризующие подвижность полимерных цепей МЦ в органических растворителях (ДМАА, ДМФА) в этих условиях, уменьшаются до 7 нс (для водного раствора МЦ в тех же условиях $\tau = 70$ –80 нс). При охлаждении раствора МЦ в ДМАА до 25°C полимерные цепи МЦ сохраняют свою подвижность при $c < c_{kp}$, но становятся бо-

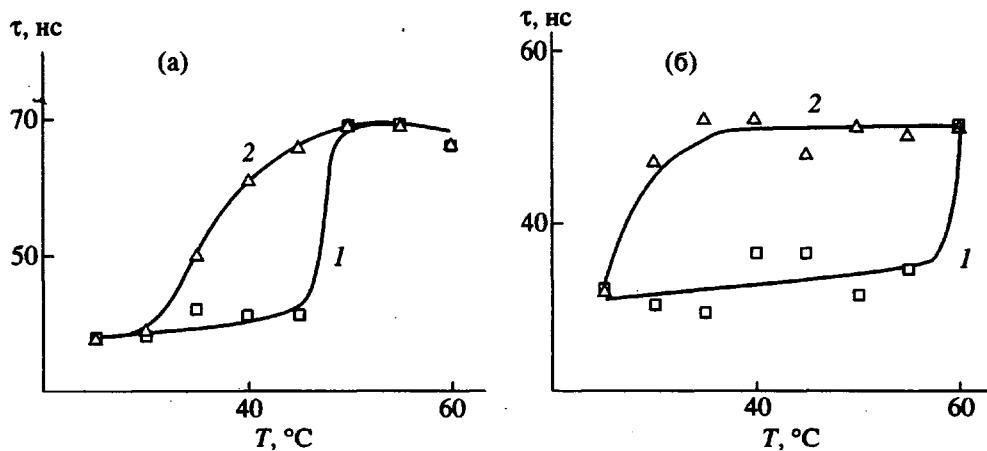


Рис. 3. Температурные зависимости τ , полученные при нагревании (1) и последующем охлаждении водного раствора МЦ (2) при $c = 5$ (а) и 0.5 мг/мл (б).

лее заторможенными при $c > c_{kp}$, что может быть связано с образованием межмолекулярных водородных связей. Интервал концентраций, при которых наблюдается уменьшение подвижности полимерных цепей МЦ, совпадает с интервалом концентраций, при которых происходит формирование геля (рис. 2). Высокая подвижность полимерных цепей МЦ в органическом растворителе (DMAA) при всех температурах и в интервале гелеобразования связана с отсутствием второго стабилизующего фактора — межмолекулярных гидрофобных контактов.

Таким образом, изучение наносекундной динамики полимерных цепей МЦ в воде и в органических растворителях позволяет объяснить влияние природы растворителя на межмолекулярные взаимодействия в растворах МЦ и на температурный интервал гелеобразования. Сетчатая структура, обусловленная образованием связанных участков цепей перекрывающихся макромолекулярных клубков, не может образоваться в воде при низкой температуре, при которой в органических растворителях образуется гель, из-за взаимодействия ОН-групп МЦ с молекулами воды. Необходимая для образования межмолекулярных связей (сетчатой структуры) дегидратация полимерных цепей МЦ происходит при нагревании водного раствора. Гидрофобные взаимодействия неполярных метильных групп МЦ, усили-

вающиеся с нагреванием водного раствора до 60°C при $c > c_{kp}$, инициируют формирование сетчатой структуры двутяжевых участков, образованных цепями перекрывающихся макромолекулярных клубков и стабилизованных Н-связями между ОН-группами МЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cyrille Rochas, Annie Brulet, Jean-Michel Guenet // *Macromolecules*. 1994. V. 27. P. 3830.
2. Anderson N.S., Campbell J.W., Harding M.M., Ress D.A., Samuel J.W.B. // *J. Mol. Biol.* 1969. V. 45. P. 85.
3. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
4. Anufrieva E.V., Gotlib Ju.Ja. // *Adv. Polym. Sci.* 1981. V. 40. P. 1.
5. Kato T., Yokoyama M., Takabashi A. // *Colloid Polym. Sci.* 1978. V. 256. № 1. P. 15.
6. Anufrieva E.V., Krakovyak M.G., Lushchik V.B., Pautov V.D., Petropavlovsky G.A., Shek V.M. // *Cellulose Chem. Technol.* 1985. V. 19. P. 471.
7. Краковяк М.Г., Луцик В.Б., Сычева Е.А., Ануфриева Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 289.
8. Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Шевелева Т.В., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. С. 449.
9. Petropavlovsky G.A., Krunchak M.M., Vasil'eva G.G. // *Cellulose Chem. Technol.* 1972. V. 6. P. 135.

Nanosecond Dynamics of the Macromolecules of Methylcellulose in Solutions and Gels

E. V. Anufrieva, V. D. Pautov, R. A. Gromova, A. M. Bochek,
G. A. Petropavlovskii, V. B. Lushchik, and M. G. Krakovyak

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

Abstract—Cooperative increase of relaxation times that describe nanosecond mobility of the polymer chains of methylcellulose in water on heating to 60°C was studied by polarized luminescence. The position of this cooperative variation of relaxation times on the temperature scale is controlled by the concentration of polymer in solution (from 0.25 to 10–15 mg/ml). As the concentration is raised to the point of gelation, the growth becomes slower; this is related to the changes in the structure of supermolecular aggregates and the formation of quasi-equilibrium elements of the cross-linked structure. Large values of relaxation times are retained when an aqueous solution of methylcellulose is cooled from 60 to 40–30°C. In organic solvents (DMF, DMAA), the values of relaxation times decrease on heating. This suggests that hydrophobic interactions play an important role in the formation of supermolecular aggregates in aqueous solutions.