

УДК 541(49+64):532.77

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ
И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА
ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ
ИЛИ КРОТОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2000 г. Е. В. Ануфриева*, М. Г. Krakovjak*, Т. В. Шевелева*,
В. Б. Лущик*, Р. А. Громова*, В. Д. Паутов*, Ю. Э. Кирш**,
Н. А. Януль**, Т. Н. Некрасова*

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

**Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 11.02.2000 г.
Принята в печать 30.03.2000 г.

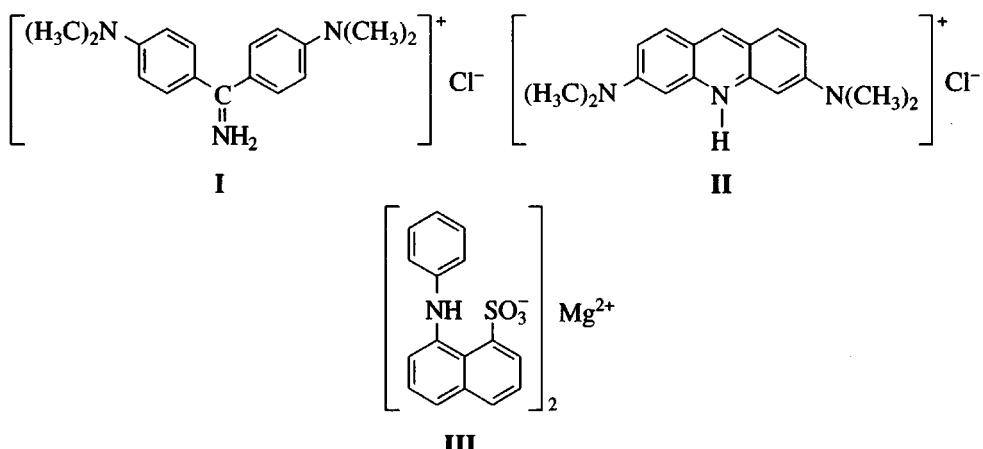
Для сополимеров винилкапролактама с винилпирролидоном или кротоновой кислотой в водных растворах методом поляризованной люминесценции измерены наносекундные времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность, при нагревании или при добавлении структурообразующих соединений – фенола, додецилсульфата натрия, NaCl. В тех же условиях люминесцентными методами изучено взаимодействие сополимеров с низкомолекулярными катионами (акридиновый оранжевый и аурамин) или анионами (8-анилинонафтиалин-1-сульфонат магния и додецилсульфат натрия).

Комплексы макромолекул с комплементарными макромолекулами иного химического строения, с низкомолекулярными соединениями, органическими или неорганическими ионами играют важную роль в живой природе и используются в различных областях человеческой деятельности. Одним из перспективных направлений в исследовании процессов комплексообразования между макромолекулами водорастворимых полимеров и низкомолекулярными соединениями явилось использование люминесцирующих органических ионов для установления строения, структурной организации и конформационных превращений макромолекул с помощью люминесцентных методов. В результате развития этого направления были установлены факторы, влияющие на эффективность комплексообразования между макромолекулой и органи-

ческим ионом. Оказалось, что эффективность комплексообразования связана не только с химическим, но и со стереохимическим строением полимеров [1], с формированием элементов внутренней структуры в полимерных цепях, с конформационными превращениями макромолекул типа клубок–компактная структура под действием различных факторов (при изменении состава растворителя, температуры, pH раствора) [2, 3].

При связывании макромолекулами люминесцирующих водорастворимых ионов специально подобранного строения (см., например, приведенные ниже структуры I, II, III) меняются параметры их люминесцентного свечения. Изменение количественных характеристик люминесценции этих ионов (интенсивности, анизотропии свечения) является величиной, связанной с комплексообразующей способностью макромолекул.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 97-1676).



В основе изменения параметров люминесцентного свечения органических ионов при их связывании макромолекулами лежат различные фотофизические явления.

Химическое строение молекул аурамина (структура I), определяет их способность к высокой внутримолекулярной подвижности. Поэтому свободные молекулы аурамина в растворе расходуют основную часть поглощенной энергии на внутримолекулярное движение, и интенсивность люминесценции раствора аурамина очень мала. При связывании молекул аурамина полимерными цепями внутримолекулярные движения в молекулах аурамина прекращаются, если контакт аурамин–полимер не является одноточечным, и интенсивность люминесценции аурамина в растворе полимера может увеличиваться в десятки и сотни раз [1, 2].

В отличие от аурамина динамические свойства ионов акридинового оранжевого (АО), (структура II) проявляются лишь во вращательной диффузии ионов АО как целого. Следствием вращательной диффузии ионов АО, характеризуемой временами наносекундного диапазона, которые соизмеримы с временем жизни АО в возбужденном состоянии, является уменьшение поляризации их люминесцентного свечения. При входении ионов АО в состав макромолекулярного комплекса их вращательная подвижность резко уменьшается, поляризация свечения возрастает. Увеличение поляризации люминесценции является в данном случае индикатором связывания люминесцирующих ионов АО полимерными цепями и позволяет количественно оценить долю ионов АО, вошедших в состав макромолекулярных комплексов [4].

Ионы Mg соли 8-анилинонафталин-1-сульфокислоты (АНС) (структура III) существуют в водных растворах в виде слабо люминесцирующих надмолекулярных ассоциатов. В том случае, когда взаимодействие макромолекул с ионами АНС в растворе может конкурировать с тенденцией к

образованию нелюминесцирующих ассоциатов с их участием, в системе появляются макромолекулярные комплексы с интенсивно люминесцирующими ионами АНС [5]. Таким образом, в этом случае, как и в случае с аурамином, рост интенсивности люминесценции раствора характеризует комплексообразующую способность макромолекул в исследуемых условиях.

В настоящей работе с помощью люминесцентных индикаторов изучаются комплексообразующие свойства макромолекул водорастворимых сополимеров винилкапролактам (ВК)–винилпирролидон (ВП) и винилкапролактам–кротоновая кислота (КК). Поливинилкапролактам (ПВК) – термочувствительный полимер с хорошими комплексообразующими свойствами широко используется при решении технологических и научно-практических задач [6].

Задача работы – установить, как изменяются комплексообразующие свойства макромолекул при взаимодействии в водных растворах с низкомолекулярными соединениями: катионами I, II и с анионами III, а также с анионами ПАВ – додецилсульфата (ДДС) при включении в цепь ПВК более подвижных, чем ВК, ВП или КК-звеньев.

Для увеличения комплексообразующей способности макромолекул с неполярными группами при их взаимодействии с низкомолекулярными соединениями приведенной структуры в водных растворах необходимо создать условия для внутримолекулярного структурообразования, способствующего формированию в макромолекулах участков с высокой локальной плотностью неполярных групп [3]. Повышение локальной плотности неполярных групп произойдет при усилении гидрофобных взаимодействий удаленных по цепи неполярных групп макромолекул, при компактизации макромолекулярного клубка. Для усиления взаимодействия звеньев ВК, далеко отстоящих по цепи, необходимо ослабить взаимодействие соседних звеньев ВК в заторможенных цепях ПВК. Внутримолекулярная заторможенность в цепях ПВК в воде, харак-

теризуемая временами релаксации 40 нс, связана с взаимодействием соседних звеньев ВК, включенных в синдиотактические последовательности [7].

Для ослабления взаимодействия соседних звеньев ВК и уменьшения внутримолекулярной заторможенности осуществляется переход от ПВК к сополимерам, в которых сохраняется высокое содержание структурообразующих звеньев ВК наряду с включенными в цепь подвижными "шарнирными" звеньями ВП или КК. Звенья ВП и КК являются менее нагруженными, чем звенья ВК. Это подтверждается значениями времен релаксации, характеризующими внутримолекулярную подвижность макромолекул ПВК и ПВП, равную 40 и 20 нс соответственно.

Для изучения комплексообразования в водных растворах ПВК и сополимеров ВК–ВП и ВК–КК и повышения его эффективности следует установить факторы, способствующие структурообразованию в макромолекулах ПВК и сополимеров и повышению комплексообразующей способности макромолекул в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры ВК–ВП с содержанием звеньев ВП 5, 15, 25, 55, 85, 100 мол. % с $M \sim 1 \times 10^4$ и сополимеры ВК–КК с содержанием звеньев КК 0.3; 1.0; 2.0; 3.0; 6.6; 13.2; 28 мол. % с $M \sim 1 \times 10^4$ синтезировали по опубликованной ранее методике [8]. Содержание звеньев ВП определяли методом ЯМР, звеньев КК – методом потенциометрического титрования.

Для установления особенностей структурной организации макромолекул, используемых для формирования комплексов с низкомолекулярными соединениями, изучали внутримолекулярную подвижность полимерных цепей, которая отражает изменение структуры макромолекул. Эти исследования проводили методом поляризованной люминесценции [9], а в качестве люминесцирующих меток использовали антраценсодержащие группы, химически связанные с полимером. Длина волн возбуждающего света и света люминесценции – 365 и 436 нм соответственно.

Люминесцентно меченные сополимеры ВК–ВП получали с помощью реакции 9-антрилкарбена по связям C–H углеводородных фрагментов макромолекулы [10].

Люминесцентно меченные сополимеры ВК–КК с содержанием антраценовых групп ~0.1%, синтезировали в процессе реакции 9-антрилдиазометана с карбоксильными группами макромолекул [10]. Времена релаксации $\tau_{\text{ВМП}}$, характеризующие внутримолекулярную подвижность макромолекул в растворе, определяли методом поляризованной люминесценции при стационарном возбуждении люминесценции [9, 11].

Низкомолекулярные люминесцирующие индикаторы АНС, АО, аурамин (фирма "Fluka") для изучения комплексообразования использовали без дополнительной очистки. Комплексообразующую способность сополимеров ВК–ВП и ВК–КК исследовали в водных растворах при концентрациях АНС, АО и аурамина, соответственно равных 2×10^{-5} , 2×10^{-6} и 2×10^{-5} моль/л. Комплексообразующая способность указанных сополимеров характеризовалась изменением интенсивности люминесценции АНС [5] или аурамина [1, 2] ионов для комплексов сополимеров с анионами АНС или катионами аурамина или долей связанного катиона АО– θ_{AO} [4].

Интенсивность и положение максимума полосы люминесценции АНС, как и спектры люминесцентно меченых антраценсодержащих полимеров, определяли на спектрофлуорометре LS-100 фирмы РТІ (Канада), $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм. Люминесценцию АНС или аурамина в водном растворе сополимера измеряли при $\lambda_{\text{люм}} = 500$ нм.

Долю θ_{AO} ионов АО, связанных сополимерами ВК–ВП и ВК–КК в водном растворе, определяли методом поляризованной люминесценции [4] при $\lambda_{\text{возб}} = 436$ нм и $\lambda_{\text{люм}} = 546$ нм с помощью соотношения

$$\theta_{AO} = (P_{\text{набл}} - P_{\text{своб}})/(P_0 - P_{\text{своб}}),$$

в котором P_0 , $P_{\text{своб}}$, $P_{\text{набл}}$ – величины поляризации люминесценции неподвижных ионов АО (полностью заторможенных в вязкой среде), подвижных в отсутствие полимера и смеси подвижных и неподвижных ионов АО в присутствии полимера в растворе.

В качестве ионов ПАВ использовали ДДС. Величину ϑ_{DDC} – долю ионов ДДС в комплексе с сополимером ВК–ВП в водном растворе определяли по эффекту тушения люминесценции антраценсодержащего сополимера ВК–ВП ионами Fe^{3+} , связанными комплексом ДДС – сополимер ВК–ВП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления факторов, способствующих формированию структуры в макромолекулах исследуемых (ко)полимеров, определены наносекундные времена релаксации. Показано, что кооперативный рост внутримолекулярной заторможенности, рост времен релаксации τ , указывающий на формирование внутримолекулярной структуры в макромолекулах сополимеров ВК–ВП в водных растворах, происходит при нагревании, при добавлении фенола, ионов ДДС (рис. 1), NaCl (1 М).

Оказалось, что в этих условиях формирование внутренней структуры в макромолекулах сополимеров ВК–ВП зависит от состава сополимера и происходит наиболее эффективно при содержании

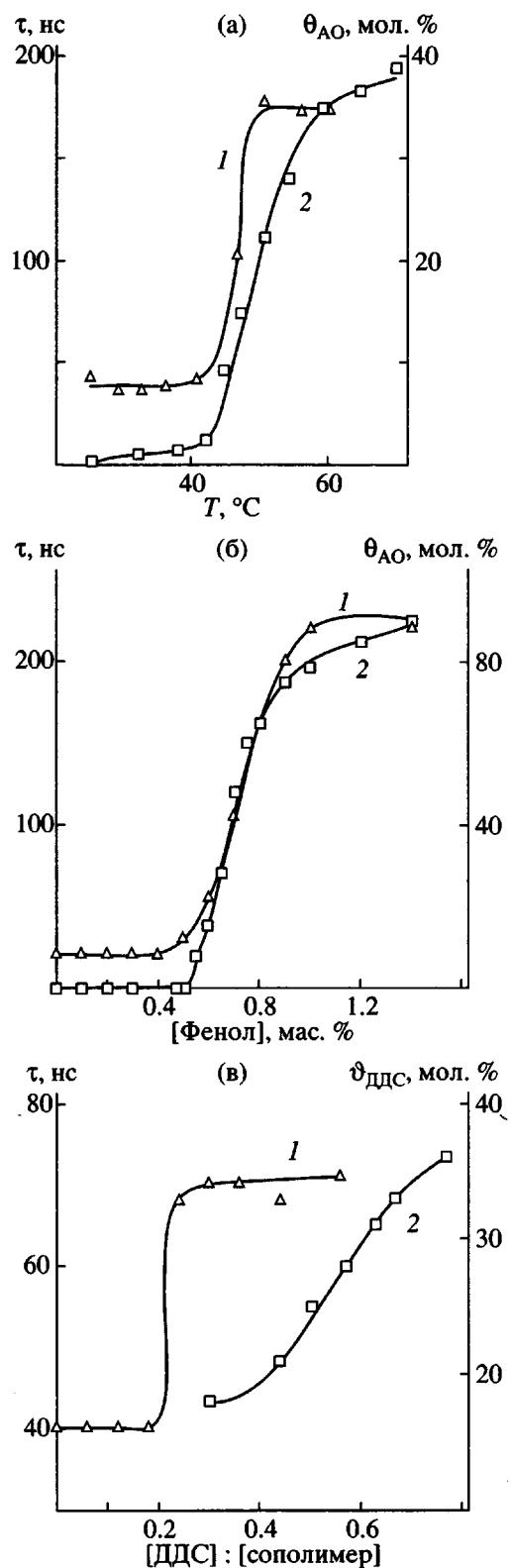


Рис. 1. Зависимости τ (1) и θ_{AO} (2) от температуры для сополимера ВК-ВП в воде (а) и от содержания фенола в водном растворе сополимера (б), а также зависимости τ (1) и ϑ_{DDC} (2) от содержания ДДС в водном растворе сополимера (в). Содержание ВП 15 (а, в) и 85 мол. % (б); $T = 25^{\circ}\text{C}$ (б, в).

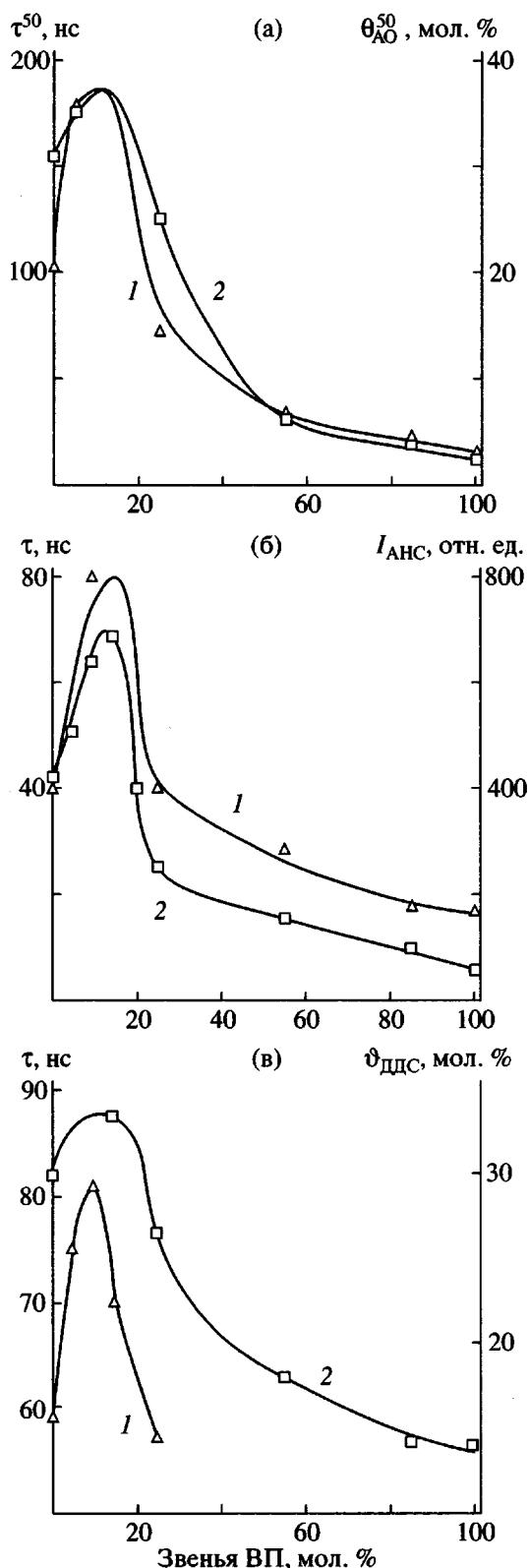


Рис. 2. Зависимость от содержания звеньев ВП в сополимерах ВК-ВП τ^{50} (1) и θ_{AO}^{50} (2) в воде при 50°C (а); τ (1) и I_{AHC} (2) в воде при 0.15 мас. % фенола (б); τ (1) и ϑ_{DDC} (2) при добавлении ДДС (200 мг/л), 25°C (в).

звеньев ВП в количестве 5–15 мол. % (рис. 2). Для сополимеров ВК–ВП того же состава наиболее значительной оказывается и эффективность комплексообразования при взаимодействии с органическими анионами ДДС, АНС, фенолом, с катионом АО (рис. 2). Этот результат объясняется данными рис. 1, из которого видно, что рост внутримолекулярной заторможенности, указывающий на формирование внутренней структуры в макромолекулах сополимеров (ВК–ВП, 15 или 85 мол. %) приводит к увеличению эффективности комплексообразования в водных растворах сополимеров ВК–ВП того же состава (рис. 1). Данные рис. 2б отражают также изменение фенольсвязывающей способности сополимеров при изменении их состава, поскольку изменение внутримолекулярной заторможенности и интенсивности люминесценции АНС является следствием появления в макромолекулах фенольного ядра. При этом величина эффекта зависит от количества связанных макромолекулой молекул фенола [4].

В сополимерах ВК–КК с “шарнирными” звеньями кротоновой кислоты низкое содержание (7%) таких звеньев способствует комплексообразованию с АНС в воде при добавлении 1 M NaCl, как и низкое содержание звеньев ВП в сополимерах ВК–ВП способствует комплексообразованию с низкомолекулярными ионами АО в воде при нагревании (рис. 3).

Обнаружено, что неионизованные карбоксильные группы в сополимерах ВК–КК с высоким содержанием структурообразующих звеньев ВК сдвигают интервал комплексообразования с АО или аурамином катионами в область более низких температур по сравнению с температурой комплексообразования в растворах ПВК (рис. 4). Это связано с внутримолекулярными водородными связями между карбоксильными группами звеньев КК и группами CO звеньев ВК, которые способствуют структурообразованию, росту времен релаксации при более низких температурах. Показано, что ионизация карбоксильных групп в звеньях КК сополимера ВК–КК приводит к разрушению внутренней структуры, сформированной в макромолекулах ВК–КК при нагревании, времена релаксации уменьшаются от 300 до 50 нс. При этом сополимер ВК–КК связывает АО и аурамин лишь при значительном повышении температуры (рис. 4).

Таким образом, на примере водорастворимых термочувствительных полимеров из класса полин-*N*-виниламидов (гомополимера *N*-винилкапролактама и его сополимеров с ближайшим структурным аналогом – *N*-винилпирролидоном или кротоновой кислотой) с помощью высокочувствительных люминесцентных методов обнаружено, что встраивание в полимерную цепь поли-*N*-винилкапролактама уже нескольких процентов звеньев ме-

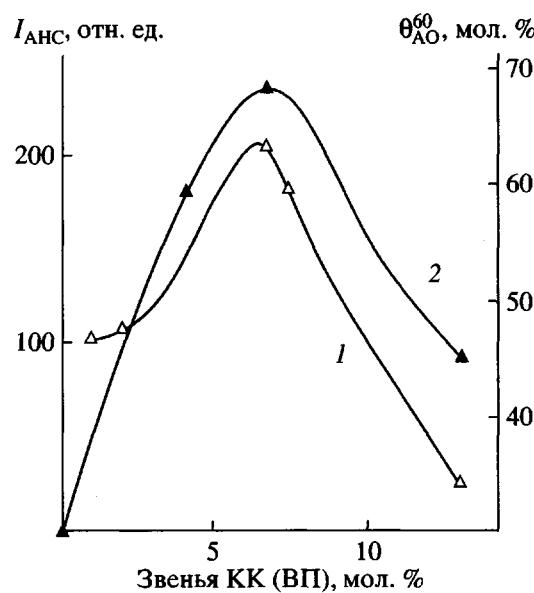


Рис. 3. Зависимости I_{AHC} (1) от содержания КК-звеньев в сополимерах ВК–КК в водно-солевом (1 M NaCl) растворе (1) и θ_{AO}^{60} от содержания ВП-звеньев в сополимерах ВК–ВП в воде (2). $T = 25$ (1) и 60°C (2).

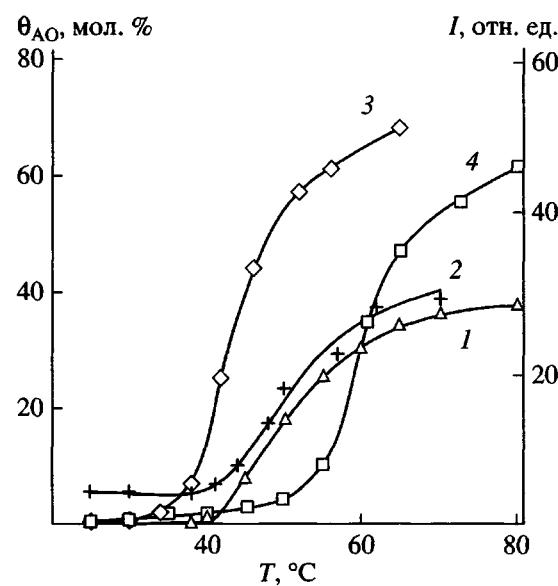


Рис. 4. Зависимости от температуры θ_{AO} (1, 3, 4) и интенсивности люминесценции аурамина (2) в водных растворах ПВК (1, 2) и ВК–КК (6.6 мол. %) при степени ионизации карбоксильных групп 0 (3) и 0.37 (4).

нее стерически нагруженного и содержащего меньше гидрофобных углеводородных фрагментов *N*-винилпирролидона или кротоновой кислоты способствует формированию внутримолекулярных структур в водных растворах полимера. Одно-

временно меняются функциональные свойства полимерной системы – увеличивается ее комплексообразующая способность по отношению к таким водорастворимым низкомолекулярным соединениям, как фенол, ионы поверхностно активных веществ, органические катионы или анионы.

Полученные данные позволяют заключить, что имеется четкая связь между малым изменением химического строения полимера и его структурно-динамическими характеристиками, влияющими на функциональные свойства полимерной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Sycheva E.A., Sheveleva T.V. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 26. P. 7375.
2. Anufrieva E.V., Birstein T.M., Nekrasova T.N., Ptitsyn O.B., Sheveleva T.V. // J. Polym. Sci. C. 1968. V. 16. P. 3519.
3. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Громова Р.А., Лущик В.Б., Ананьева Т.Д., Шевелева Т.В. // Докл. РАН. 1991. Т. 319. № 4. С. 895.
4. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Громова Р.А., Лущик В.Б., Ананьева Т.Д., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1870.
5. Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Шевелева Т.В., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 449.
6. Кириш Ю.Э. // Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М.: Наука, 1998.
7. Kirsh Yu.E., Yanul N.A., Kalninsh K.K. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. P. 305.
8. Сусь Т.А., Карапутадзе Т.М., Байрамов Ю.Ю., Кириш Ю.Э. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 631.
9. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
10. Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Lushchik V.B., Shelekhov N.S., Skorokhodov S.S. // J. Macromol. Sci. A. 1978. V. 12. № 6. P. 789.
11. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.

Structure Formation and Complexation Behavior of Thermally Sensitive Vinylcaprolactam Copolymers with Vinylpyrrolidone or Crotonic Acid in Aqueous Solutions

E. V. Anufrieva*, M. G. Krakovyak*, T. V. Sheveleva*, V. B. Lushchik*, R. A. Gromova*,
V. D. Pautov*, **Yu. E. Kirsh****, N. A. Yanul**, and T. N. Nekrasova*

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

**Karpov Research Institute of Physical Chemistry, State Scientific Center of the Russian Federation,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract—For vinylcaprolactam copolymers with vinylpyrrolidone and crotonic acid, the nanosecond relaxation times which characterize intramolecular mobility were measured in aqueous solutions by the luminescence depolarization technique under heating or addition of structuring agents: phenol, sodium dodecyl sulfate, and NaCl. Under the same conditions, luminescence techniques were used to study the interaction of these copolymers with low-molecular-mass cations (Acridine Orange and auramine) or anions (magnesium 8-anilino-1-naphthalenesulfonate and sodium dodecyl sulfate).