

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2002, том 44, № 9, с. 1578–1581

УДК 541(64+49):539.199

ВЛИЯНИЕ α -МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ (СО)ПОЛИМЕРОВ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА И N-ИЗОПРОПИЛ(МЕТ)АКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ СРЕДАХ¹

© 2002 г. Е. В. Ануфриева, М. Г. Krakovskiy, В. Б. Лущик, Т. В. Шевелева

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

Поступила в редакцию 17.12.2001 г.
Принята в печать 08.02.2002 г.

На основе измерения люминесцентными методами величин, характеризующих комплексообразующие свойства макромолекул, и наносекундных времен релаксации получены данные о влиянии α -метильных групп на комплексообразующие свойства и структурные переходы в макромолекулах термочувствительных (со)полимеров N-изопропилакриламида с N-изопропил(мет)акриламидом в водных средах при нагревании и при введении в раствор добавок, влияющих на структурные превращения макромолекул (фенола, NaCl).

В работах [1–5] показано, что α -метильные группы в макромолекулах различного химического строения оказывают существенное влияние на наносекундную динамику, а также на структурную организацию и функциональные свойства макромолекул. Так, в макромолекулах ПММА из-за стерического нагружения полимерных цепей α -метильными группами наносекундные времена релаксации τ возрастают по сравнению с τ для полиметилакрилата [1]. В сополимерах стирола с α -метилстиролом с изменением состава сополимера меняется внутримолекулярная подвижность и симбатно меняется выход реакции низкомолекулярного реагента с функциональными группами сополимеров [2]. Ранее были получены

данные о роли α -метильной группы в структурных превращениях макромолекул полиметакриловой кислоты, в изменении их комплексообразующих характеристик и стабильности макромолекулярных комплексов [3–5].

В настоящей работе исследовано влияние α -метильных групп в макромолекулах сополимеров N-изопропил(мет)акриламидов (ПМА) на их структурные и функциональные характеристики. При этом сопоставлены не только гомополимеры с атомом водорода или метильной группой при α -углеродном атоме, но и сополимеры N-изопропилакриламида (ПАА) с ПМА с широко варьируемым содержанием α -метильных групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры ПАА с ПМА с варьируемым содержанием звеньев ПМА (0, 25, 50, 75, 100%) получали свободнорадикальной сополимеризацией соответствующих мономеров [6], проводимой в

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32423).

E-mail: polar@imc.macro.ru (Ануфриева Елизавета Викторовна).

следующих условиях: растворитель ДМФА, инициатор ДАК, температура 60°C, продолжительность 50–70 ч. Выход сополимеров близок к теоретическому, поэтому их состав принимался равным составу исходной мономерной смеси.

Величины θ_{AO} или I_{AHC} , характеризующие комплексообразующие свойства макромолекул при взаимодействии с низкомолекулярными органическими ионами – акридиновым оранжевым (AO) или с 8-анилинонафталин-1-сульфонатом магния (AHC), определяли люминесцентными методами. Значение θ_{AO} оценивали по поляризации люминесценции AO в растворе сополимера с помощью соотношения

$$\theta_{AO} = (P_{\text{набл}} - P_{\text{своб}})/(P_{\text{связ}} - P_{\text{своб}}), \quad (1)$$

в котором $P_{\text{своб}}$, $P_{\text{связ}}$, $P_{\text{набл}}$ – значение поляризации люминесценции P для ионов AO в растворе свободных, полностью или частично связанных с полимером соответственно. Длина волн возбуждающего света и света люминесценции 436 и 530 нм. I_{AHC} – интенсивность люминесценции ионов AHC, связанных с полимером [7]. Длина волн возбуждающего света и света люминесценции 365 и 436 нм. Величины, характеризующие взаимодействие макромолекул ППАА и ППМА с макромолекулами комплементарного химического строения, получены при их взаимодействии с люминесцентно меченой полиакриловой кислотой при 60°C. Для оценки доли макромолекул ППАА и ППМА в интерполимерном комплексе (ИПК) с полиакриловой кислотой и стабильности комплекса были получены зависимости $\theta_{\text{ИПК}}(\alpha)$. Величину $\theta_{\text{ИПК}}$, характеризующую долю взаимодействующих макромолекул, вошедших в ИПК, оценивали на основе измерения поляризации люминесценции P люминесцентно меченой полиакриловой кислоты с помощью соотношения

$$\theta_{\text{ИПК}} = (P_{\text{набл}} - P_{\text{своб}})/(P_{\text{ИПК}} - P_{\text{своб}}), \quad (2)$$

в котором величины $P_{\text{своб}}$, $P_{\text{ИПК}}$, $P_{\text{набл}}$ получены для свободных молекул люминесцентно меченого компонента и тех же молекул в ИПК при полном ($P_{\text{ИПК}}$) или их частичном ($P_{\text{набл}}$) включении в ИПК, α – степень ионизации полиакриловой кислоты. Времена релаксации τ , характеризующие изменение внутримолекулярной подвижности макромолекул при структурных переходах, определяли методом поляризованной люминесценции при использовании люминесцентно меченых макромолекул [1]. Интенсивность и поляризацию люминесценции измеряли на установке, описанной в работе [1]. Концентрация сополимеров в исследуемых растворах 0.2–0.05 г/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование внутримолекулярной подвижности в макромолекулах сополимеров ПАА–ПМА в органических растворителях показало, что α -метильная группа практически не влияет на наносекундные времена релаксации, т.е. стерическое нагружение полимерной цепи α -метильными группами не увеличивает внутримолекулярную заторможенность по сравнению с высокой внутримолекулярной заторможенностью ($\tau = 11$ нс) в макромолекулах ППАА. Это может означать, что фактором, определяющим наносекундную динамику исследуемых макромолекул с амидными группировками, является взаимодействие амидных группировок соседних боковых цепей, стабилизованное водородными связями между группами CO и NH. В макромолекулах без амидных группировок в боковых цепях (в ПММА) α -метильная группа увеличивает время релаксации τ , характеризующее внутримолекулярную подвижность, на порядок по сравнению с τ для полиметилакрилата [1].

Значительным и неожиданным оказалось влияние α -метильных групп в молекулах с амидными группировками в боковых цепях в водных средах. Обнаружено, что, в отличие от водорастворимых полимеров без амидных группировок в боковых цепях, например в отличие от полиметакриловой кислоты, в макромолекулах гомополимера ППМА и в макромолекулах сополимеров ПАА–ПМА α -метильные группы препятствуют компактизации макромолекулярного клубка. С увеличением содержания в сополимерах α -метильных групп структурные переходы при нагревании или под действием других факторов происходят при более высоких температурах (рис. 1а) или при большем содержании добавок (фенола, NaCl), влияющих на структурную организацию макромолекул (рис. 1б, 1в).

На компактизацию макромолекулярного клубка при структурных переходах в макромолекулах указывает рост внутримолекулярной заторможенности, увеличение значений наносекундных времен релаксации τ . Зависимости τ от температуры водного раствора или от содержания в водном растворе фенола получены для всех исследованных сополимеров ПАА–ПМА с различным содержанием α -метильных групп. Одна из зависимостей $\tau(T)$ приведена на рис. 1а (кривая 3'). Так как симбатно с τ меняется доля связанного макромолекулами неполярного индикатора акридинового оранжевого θ_{AO} (рис. 1а, кривая 3), для характеристики интервала структурного перехода приводятся зависимости θ_{AO} от температуры водного раствора или от содержания в водном растворе сополимера добавок, вызывающих компактиза-

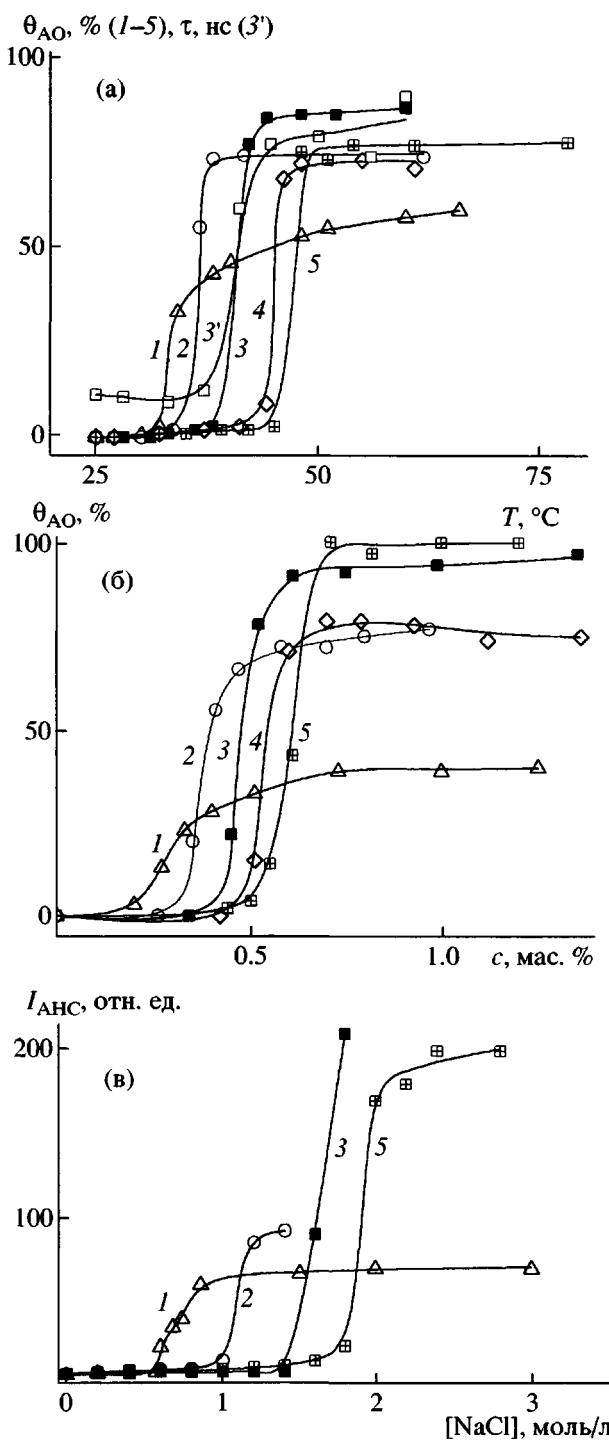


Рис. 1. Зависимости θ_{AO} и τ от температуры (а), θ_{AO} от содержания фенола c (б), а также $I_{AHС}$ от содержания $NaCl$ (в) в водных средах для сополимеров ПАА-ПМА с содержанием α -метильных групп 0 (1), 25 (2), 50 (3, 3'), 75 (4) и 100% (5). $T = 25^{\circ}C$.

цию макромолекулярного клубка (фенола, $NaCl$). В макромолекулах сополимеров ПАА-ПМА в условиях усиления гидрофобных взаимодействий неполярных групп в водных средах компактиза-

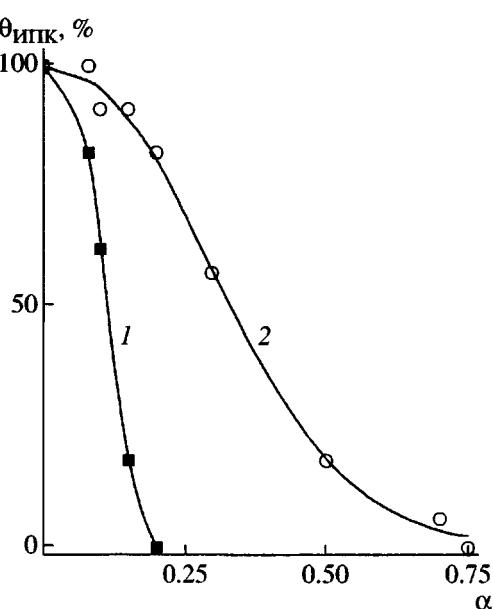


Рис. 2. Зависимости $\theta_{ИПК}(\alpha)$ для комплексов ППАА-ПАК* (1) и ППМА-ПАК* (2) в воде при $60^{\circ}C$. ПАК* – люминесцентно меченный ПАК.

ция макромолекулярного клубка происходит при усилении взаимодействия алкильных боковых цепей. Полученные результаты означают, что замена атома водорода при α -углеродном атоме метильной группой затрудняет взаимодействие боковых цепей. Это может быть связано с образованием в макромолекулах с α -метильными группами более жестких мостиковых связей между звеньями с α -метильными группами, т.е. более стабильных водородных связей между их амидными группировками по сравнению с лабильными контактами между амидными группировками звеньев, не содержащих α -метильных групп.

Анализ комплексообразующих свойств сополимеров ПАА-ПМА в водных растворах показывает, что включение α -метильных групп в полимерные цепи увеличивает долю связанного акридинового оранжевого в воде при нагревании или при добавлении фенола при $25^{\circ}C$ (рис. 1а, 1б).

Более значительным оказывается влияние α -метильной группы на взаимодействие сополимеров ПАА-ПМА с ионами АНС в водно-солевом растворе (рис. 1в). Формирование полимерного комплекса с АНС проявляется в увеличении интенсивности люминесценции АНС (рис. 1в).

Влияние α -метильных групп в макромолекулах ППМА проявляется также в значительном увеличении стабильности ИПК с поликарбоновыми кислотами при нагревании в водных средах по сравнению с ИПК на основе ППАА (рис. 2).

Таким образом, из полученных данных следует, что, в отличие от макромолекул без амидных группировок в боковых цепях, в макромолекулах с амидными группировками α -метильная группа практически не влияет на наносекундную динамику макромолекул в воде и в органических растворителях, но сильно влияет на структурную перестройку макромолекулы, связанную с компактизацией макромолекулярного клубка. С увеличением содержания α -метильных групп в сополимерах ПАА–ПМА растет комплексообразующая способность макромолекул при взаимодействии с низкомолекулярными органическими ионами и стабильность ИПК при взаимодействии с поликарбоновыми кислотами в водных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
2. Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Anan'eva T.D., Luytsik B.B., Shlekhov N.S., Skorohodov C.C. // Izv. AN СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. № 11. С. 2354.
3. Anufrieva E.V., Volkenshteyn M.B., Krakovyak M.G., Shevelova T.V. // Dokl. AN СССР. 1968. Т. 182. № 3. С. 361.
4. Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Sycheva E.A., Shevelova T.V. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 26. P. 7375.
5. Anufrieva E.V., Pautov B.D., Papisov I.M., Kabanov B.A. // Dokl. AN СССР. 1977. Т. 232. № 2. С. 1096.
6. Ito S. // Kobunshi Ronbunshu. 1989. V. 46. № 7. P. 437.
7. Anufrieva E.V., Nekrasova T.N., Shevelova T.V., Krakovyak M.G. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 449.

Complexing Properties and Structural Transitions in N-Isopropylacrylamide (Co)Polymers with N-Isopropyl(meth)acrylamide in Aqueous Solutions: The Effect of α -Methyl Groups

E. V. Anufrieva, M. G. Krakovyak, V. B. Lushchik, and T. V. Sheveleva

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

Abstract—The effect of α -methyl groups on complexing behavior and structural transitions in thermosensitive (co)polymers of N-isopropylacrylamide and N-isopropyl(meth)acrylamide in aqueous solutions upon heating and under the action of additives influencing the structural transformations of their macromolecules (phenol, NaCl) was studied by using luminescent techniques to measure values defining the complexing behavior of macromolecules and nanosecond relaxation times.