

УДК 541(64+49):539.2

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА В ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ¹

© 2003 г. **Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, М. Г. Краковяк,
В. Б. Лущик, Т. Д. Ананьева, Т. В. Шевелева**

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

Поступила в редакцию 25.02.2003г.

Принята в печать 17.06.2003 г.

Представлены данные о структурной организации макромолекул поли-N-винилкапролактама в составе интерполимерных комплексов с частично ионизованной полиметакриловой кислотой и о ее влиянии на способность поли-N-винилкапролактама в водных растворах связывать малые молекулы. Показано, что предыстория образцов поли-N-винилкапролактама (в частности, длительность их хранения) может нарушить структурную организацию этого полимера в интерполимерных комплексах.

ВВЕДЕНИЕ

Макромолекулярные комплексы, играющие важную роль в живой природе, все чаще используются для решения различных проблем биотехнологии и медицины, для модификации свойств полимерных систем [1]. Поэтому особую актуальность приобретают исследования процессов формирования, структуры, стабильности и функциональных возможностей макромолекулярных комплексов, в частности интерполимерных комплексов (ИПК), обусловленных структурной организацией участвующих в комплексообразовании макромолекул. В настоящей работе эту задачу решали на примере поли-N-винилкапролактама (ПВК).

Ранее нами было показано, что при введении в структуру полимерных цепей ПВК малого количества (5–15%) сомономерных звеньев, обладающих меньшей заторможенностью (“шарнирных” звеньев), формирование компактной внутримолекулярной структуры происходит при более слабом воздействии структурообразующих факторов (изменение температуры, добавление фенола, ПАВ, NaCl). Структурная реорганизация

макромолекул сопровождается изменением функциональных свойств сополимеров – их комплексообразующей способности по отношению к органическим ионам в водных растворах [2]. Поэтому при решении поставленной задачи исследовали также влияние “шарнирных” звеньев в цепях сополимеров N-винилкапролактама (ВК) на свойства сополимеров в составе образуемых ими ИПК в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ИПК на основе полиметакриловой кислоты (ПМАК) и элементарных по отношению к ПМАК гомополимеров ВК и его сополимера, содержащего в полимерных цепях “шарнирные” звенья, а также интерполимерный комплекс ПМАК с поли-N-винилпирролидоном (ПВП). В роли “шарнирных” включений использованы звенья N-изопропилметакриламида (ПМА), которые в сополимере и в ИПК играют роль “шарниров”, поскольку при ионизации карбоксильных групп ПМАК в ИПК эти звенья значительно раньше звеньев ВК освобождаются от контактов с ПМАК. Комплексы ППМА–ПМАК и ПВК–ПМАК разрушаются при степени ионизации $\alpha = 0.4$ и 0.8 соответственно.

При формировании интерполимерных комплексов ПМАК с водорастворимыми сополиме-

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

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

рами N-виниламидов с “шарнирными” звеньями особые требования предъявляются к ПМАК, к ее стереохимическому строению. Только низкое содержание синдиотактических триад звеньев в ПМАК уменьшает влияние неполярных последовательностей в цепях ПМАК на подвижность “шарнирных” звеньев в сополимерах с ВК-звеньями. Известно, что с увеличением содержания синдио-триад в цепях ПМАК возрастает их взаимодействие с неполярными группами связываемых молекул [3]. ПМАК с низким содержанием синдиотактических триад звеньев (45%) получена свободнорадикальной полимеризацией метакриловой кислоты в блоке [3]. Содержание синдио-триад в образцах ПМАК определяли как традиционным методом с использованием ЯМР ^1H , так и с помощью разработанной нами люминесцентной методики [3].

ПМА синтезировали по известной методике [4].

ПВК различной ММ $((10-30) \times 10^3 - (90-120) \times 10^3)$, ПВП и сополимер ВК с ПМА (75 и 25 мол. % соответственно) с $M = 1 \times 10^4$ и ПВП с $M = (4-70) \times 10^3$ получали свободнорадикальной (со)полимеризацией соответствующих мономеров при вариации природы растворителя (изобутанол, ДМФА) и концентрации инициатора полимеризации (ДАК) [5]. ПВП с $M = 2.4 \times 10^4$ получен от фирмы “Fluka”.

Кроме “темновых” образцов мы использовали полимеры с люминесцентными антраценсодержащими метками. Для получения люминесцентно меченых образцов (со)полимеров N-виниламидного ряда, идентичных по химическому строению соответствующим “темновым” полимерным системам, была использована следующая методика. Так как растущие макрорадикалы N-виниламидов активно взаимодействуют с антраценсодержащими соединениями и макромолекулы ПВП и ПВК не содержат реакционноспособных функциональных групп, для присоединения антраценсодержащих люминесцирующих меток к цепям поли-N-виниламидов использовали способность 9-антрилкарбена внедряться в алифатические связи C–H углеводородных фрагментов макромолекул. Для осуществления этого процесса высокореакционноспособный 9-антрилкарбен генерировали непосредственно в растворе (со)полимера в инертном по отношению к карбену *o*-дихлор-

бензоле при введении 9-антрилдiazометана в реакционную систему, нагретую до 100°C [6].

В качестве индикаторов формирования ИПК были использованы изменения внутримолекулярной подвижности полимерных цепей ПМАК, характеризуемой наносекундными временами релаксации τ , которые измеряли методом поляризованной люминесценции [7].

Функциональную активность полимеров (ПВК, сополимеров ВК и ПВП) в свободном состоянии и в составе ИПК оценивали по их способности связывать органические водорастворимые люминесцирующие катионы – акридиновый оранжевый (АО) и аурамин (АУ), содержащие массивные неполярные группировки. Долю связанных полимерной системой катионов АО $\theta_{\text{АО}}$ определяли методом поляризованной люминесценции [8, 9], эффективность связывания катионов АУ – по интенсивности люминесценции исследуемого раствора [10, 11]. При этом были использованы такие условия измерения этих величин, при которых связывание катионов было обусловлено не их ионным взаимодействием с ионогенными группами ПМАК, а взаимодействием неполярных групп катионов с участками полимерной системы, обладающими повышенной локальной плотностью углеводородных фрагментов; эти участки образованы главным образом неполярными группировками полимеров и сополимеров на основе ВК. Люминесценцию АО и АУ возбуждали светом с $\lambda = 436$ нм и наблюдали при $\lambda = 540$ и 500 нм. Концентрация АО и АУ составляла 2×10^{-6} и 2×10^{-5} моль/л соответственно.

Концентрация полимеров и сополимера ВК и ПВП в исследуемых растворах 0.3 мг/мл, концентрация ПМАК в растворе при формировании ИПК соответствовала мольному соотношению звеньев $\beta = [\text{поли-N-виниламид}] : [\text{ПМАК}] = 1$. Все исследования проводили в водных растворах при температурах как выше, так и ниже температуры термоосаждения ПВК или температуры фазового разделения полимерного раствора – $T_{\text{ф.р}} = 32-34^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было обнаружено, что водорастворимые полимеры, не содержащие ионогенных групп, связывают низкомолекулярные органиче-

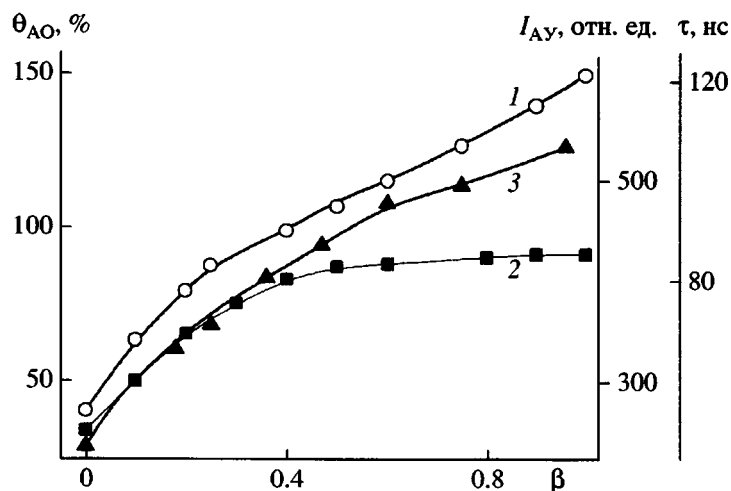


Рис. 1. Зависимости от β для τ (1), θ_{AO} (2) и I_{AY} (3) при формировании ИПК в водном растворе ПВК и ПМАК. $\beta = [\text{ПВК}] : [\text{ПМАК}]$ в молях мономерных звеньев, $T = 25^\circ\text{C}$.

ские ионы (в том числе АО и АУ) при повышенных температурах за счет гидрофобных взаимодействий между неполярными группировками макромолекул и катионов [8, 9]. При этом для формирования эффективных при связывании гидрофобных контактов необходима высокая локальная концентрация неполярных групп и в полимере, и в низкомолекулярном соединении. Локальная концентрация неполярных групп в исследованных нами гомо- и сополимерах ВК при $T < T_{ф.р}$ и в ПВП оказалась недостаточной для проявления высокой функциональной активности по отношению к АО и АУ.

Однако формирование ИПК на основе этих полимеров и ПМАК значительно увеличивает функциональные возможности полимерных систем. Как следует из рис. 1, связывающая способность макромолекул в ИПК растет по мере формирования ИПК и зависит от его состава, от мольного соотношения мономерных звеньев $\beta = [\text{поли-N-виниламид}] : [\text{ПМАК}]$.

Наблюдаемый эффект обусловлен тем, что при формировании ИПК двутяжевые структуры, образованные полимерами комплементарного химического строения ПВК и ПМАК, сворачиваются в компактную структуру, на что указывает высокая внутримолекулярная заторможенность полимерных цепей в ИПК (рис. 1). Так, по мере формирования ИПК наносекундные времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность взаимодействующих макромолекул, возрастают от 40 до 120 нс (рис. 1). образо-

вание компактной структуры ИПК в результате взаимодействия неполярных групп сопровождается повышением локальной плотности гидрофобных фрагментов, что в свою очередь повышает связывающую способность полимерной системы по отношению к низкомолекулярным органическим соединениям соответствующего строения.

Данные рис. 1 показывают, что включение ПВК в ИПК позволяет получить полимерную систему, которая в отличие от ПВК характеризуется высокой связывающей способностью при взаимодействии с неполярными группами органических ионов даже при 25°C . Функциональная активность ПВК в ИПК с ПМАК остается высокой и при повышенных температурах: θ_{AO} достигает 88%, тогда как θ_{AO} для ПВК даже при 60°C составляет не более 30%.

При ионизации ПМАК ее комплекс с ПВК разрушается, но функциональная активность ПВК при взаимодействии с неполярными группами малых молекул по мере разрушения ИПК остается высокой в широком интервале рН раствора от 4 до 7.5 и даже до рН 9 для ПВК низкой ММ, т.е. функциональная активность ПВК в ИПК с частично ионизованной ПМАК оказывается высокой.

Анализ функциональной активности ПВК в ИПК с частично ионизованной ПМАК показывает, что она зависит не только от состава ИПК, величины β , но и от молекулярной массы ПВК и температуры раствора (рис. 2, 3). При низких зна-

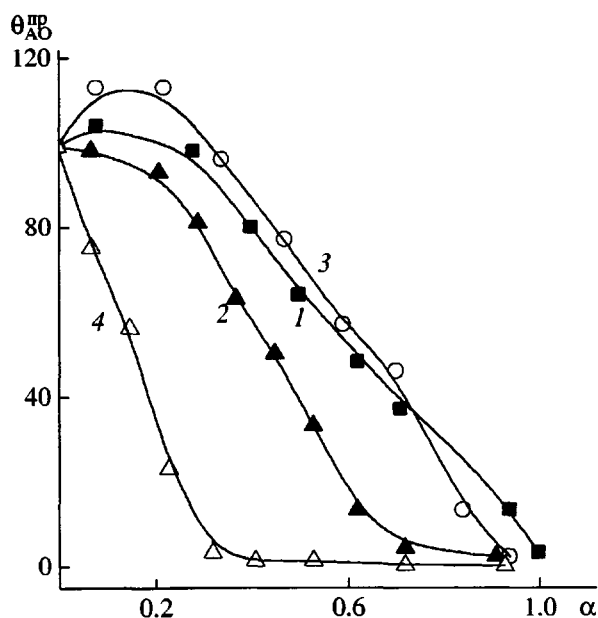


Рис. 2. Зависимости θ_{AO}^{np} от степени ионизации ПМАК α для ИПК, образованных при 35°C взаимодействием ПМАК с ПВК (1, 2), ПМАК с сополимером ВК-ПМА, содержащем 25 мол. % звеньев ПМА (3), а также ПМАК с гомополимером ПМА (4). $M \times 10^{-3} = 30$ (1), 90 (2), 10 (3) и 35 (4), $\beta = 1$. Для учета изменений интенсивности люминесценции АО, вызванных переходом доли ионов АО на ионизованную ПМАК, использована величина $\theta_{AO}^{np} = I_{\alpha}/I_{\alpha=0}$.

чениях молекулярной массы ПВК даже при 25°C функциональная активность этого полимера в ИПК с частично ионизованной ПМАК оказывается более высокой по сравнению с функциональной активностью высокомолекулярного ПВК в ИПК с частично ионизованной ПМАК. При температурах выше $T_{ф.р}$ для ПВК значение $\theta_{AO} = 90\%$ для ПВК с $M = 3 \times 10^4$ и $\theta_{AO} = 70\%$ для ПВК с $M = 9 \times 10^4$. Для полимеров, которые не являются термочувствительными (ПВП), функциональная активность полимера в ИПК с ПМАК, в том числе с частично ионизованной ПМАК, с увеличением ММ не уменьшается, а возрастает, θ_{AO} изменяется от 12 до 17% в интервале изменения молекулярных масс ПВП $4 \times 10^3 - 7 \times 10^4$. Аномальный ход функциональной активности ПВК (рис. 3) – уменьшение θ_{AO} при переходе от низкомолекулярного ПВК к высокомолекулярному в ИПК с частично ионизованной ПМАК может быть связан с самосборкой низкомолекулярных молекул ПВК на полимерной цепи частично ионизован-

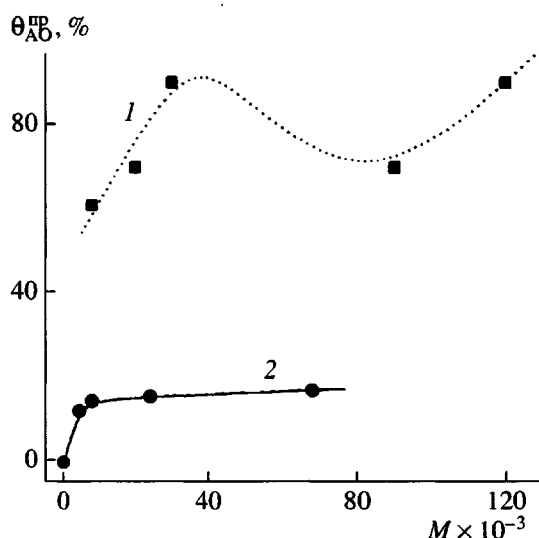


Рис. 3. Зависимости θ_{AO}^{np} от молекулярной массы ПВК (1) или ПВП (2), образующих ИПК с частично ионизованной ПМАК ($\alpha = 0.35$) при 35°C, т.е. при $T > T_{ф.р}$ для ПВК.

ной ПМАК; это заметным образом проявляется при переходе от $T < T_{ф.р}$ к $T > T_{ф.р}$. На самосборку молекул ПВК указывает также значительное увеличение внутримолекулярной заторможенности участков низкомолекулярного ПВК в ИПК в интервале 25–35°C (двукратное увеличение τ) в отличие от изменений заторможенности участков высокомолекулярного ПВК в ИПК в тех же условиях (увеличение τ на 20%).

Обнаружено также, что на структурную организацию низкомолекулярного ПВК в ИПК влияют изменения в структурной организации исходных цепей ПВК при хранении их водных растворов. Структурные изменения в водных растворах низкомолекулярного ПВК ($M = \sim 3 \times 10^4$) при длительном (1 месяц) хранении препятствуют самосборке низкомолекулярного ПВК на цепях ПМАК в ИПК и уменьшают (на ~20%) функциональную активность (θ_{AO}) ПВК в ИПК в таких условиях. При этом обнаружено, что структуры, возникающие со временем в водных растворах низкомолекулярного ПВК ($M = 3 \times 10^4$), функциональной активности не проявляют, что указывает на формирование в водном растворе ПВК фрагментов сеток с отдельными контактами между неполярными группами различных цепей ПВК или на отсутствие протяженных последовательностей неполярных контактов, которые

формируются при самосборке низкомолекулярного ПВК в ИПК.

Таким образом, включение поли-N-винилкапролактама в ИПК с ПМАК позволяет получить водорастворимую полимерную систему с высокой связывающей способностью по отношению к неполярным группам малых молекул; эта способность сохраняется в широком интервале рН (4–7.5) и (в отличие от ПВК) при температурах ниже и выше температуры термоосаждения последнего.

Кроме того, включение ПВК в ИПК с частично ионизированной ПМАК в водных растворах дает возможность решать две важные проблемы – повышать в несколько раз функциональную активность ПВК в ИПК при рН > 7.5 уменьшением молекулярной массы ПВК и осуществлять контроль за структурными изменениями в водном растворе низкомолекулярного ПВК при хранении растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кири Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
2. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Шевелева Т.В., Луцник В.Б., Громова Р.А., Паутов В.Д., Кири Ю.Э., Янзль Н.А., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1837.
3. Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Sycheva E.A., Sheveleva T.V. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 26. P. 7375.
4. Ito S. // *Kobunshi Ronbunshu*. 1989. V. 46. № 7. P. 437.
5. Сусь Т.А., Каранутадзе Т.М., Байрамов Ю.Ю., Казарин Л.А., Кири Ю.Э. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 439.
6. 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.
7. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // *Adv. Polym. Sci.* 1981. V. 40. P. 1.
8. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Луцник В.Б., Некрасова Т.Н., Папукова К.П., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1530.
9. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Луцник В.Б., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 9. С. 1578.
10. Wang Y., Morawetz H. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 7. P. 1925.
11. Horsky J., Morawetz H. // *Makromol. Chem.* 1988. B. 189. № 10. S. 2475.

Structural Organization and Functional Behavior of Poly(N-vinylcaprolactam) in Interpolymer Complexes

E. V. Anufrieva, T. N. Nekrasova, M. G. Krakovyak, V. B. Lushchik, T. D. Anan'eva, and T. V. Sheveleva

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

Abstract—The structural organization of poly(N-vinylcaprolactam) macromolecules involved in interpolymer complexes with a partially ionized poly(methacrylic acid) and the effect of this polyacid on the ability of poly(N-vinylcaprolactam) to bind small molecules in aqueous solutions were studied. It was shown that the pre-history of poly(N-vinylcaprolactam) (in particular, the duration of storage) can distort the structural organization of this polymer in interpolymer complexes.