

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2004, том 46, № 11, с. 1954–1958

УДК 541(64+13):532.77

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ЗАРЯЖЕННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА¹

© 2004 г. Е. В. Ануфриева, М. Г. Krakovjak, Т. Н. Некрасова, Т. В. Шевелева

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

Поступила в редакцию 02.02.2004 г.

Принята в печать 08.07.2004 г.

Показано, что структурообразование в водных растворах термоочувствительных полимеров не сопровождается фазовым разделением раствора, если в него добавляется заряженный полиэлектролит – сополимер N-винилкапролактама, содержащий заряженные звенья кротоновой кислоты. В этих условиях при температуре выше температуры структурного перехода в макромолекулах термоочувствительного полимера образуется глобула, а надмолекулярные структуры или мицеллы не формируются. Наносекундная подвижность заряженного полиэлектролита не изменяется в присутствии глобулярных структур, что указывает на отсутствие межмолекулярных контактов наносекундной длительности заряженного полиэлектролита с макромолекулярными глобулами.

Структурные превращения макромолекул в водных растворах термоочувствительных полимеров при нагревании сопровождаются формированием надмолекулярного порядка и фазовым разделением раствора. Это осложняет изучение структурных превращений и функциональных характеристик индивидуальных макромолекул.

Для уменьшения или исключения вклада надмолекулярного структурообразования в водных растворах термоочувствительного полимера при температурах выше температуры фазового разделения $t_{\text{ф.р}}$ используются различные экспериментальные приемы. Так, в работах [1, 2] в раствор термоочувствительного полимера вводится анионное ПАВ – додецилсульфат натрия (ДДС), в наших исследованиях [3] используется особый режим нагревания раствора.

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

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

Однако предложенный нами режим нагревания заметно увеличивает длительность эксперимента, а добавление ДДС в раствор термоочувствительного полимера приводит к формированию комплекса ДДС–полимер [4], изменяющего свойства индивидуальных макромолекул. Поэтому задачей настоящей работы и явился поиск соединения, которое позволило бы существенно уменьшить или исключить надмолекулярное структурообразование при нагревании водного раствора термоочувствительного полимера выше $t_{\text{ф.р}}$ и не взаимодействовало бы с макромолекулами полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования синтезированы гомополимеры: поли-*N-n*-пропилметакриламид (*n*-ППМА), поли-*N*-изо-пропилметакриламид (изо-ППМА), поли-*N*-изо-пропилакриламид (ППАА), а также сополимеры *N-n*-пропилметакриламида с 2 мол. % *N-n*-октадецилметакриламида,

N-изо-пропилакриламида с 10 мол. % N-трет-бутилакриламида и N-изо-пропилметакриламида с различным содержанием звеньев N-изо-пропилакриламида (10, 25, 50 и 75 мол. %).

Мономеры N-алкилметакриламидного ряда, использованные для получения полимерных объектов, синтезировали путем взаимодействия метакрилоилхлорида с первичными алкиламинаами соответствующего строения [5]. N-изопропилакриламид, N-винилкапролактам (ВК) и кротоновую кислоту фирмы "Aldrich" использовали без дополнительной очистки.

Все водорастворимые полимерные системы, исследованные в настоящей работе, получали свободнорадикальной полимеризацией. Реакцию вели в заполненных аргоном и запаянных стеклянных ампулах, используя в качестве растворителя ДМФА, инициатора – ДАК, температура 50 или 60°C, продолжительность реакции 50–70 ч. Выход получаемых (ко)полимеров был близок к количественному, поэтому состав сополимеров принимали равным составу исходной смеси. ММ гомо- и сополимеров N-алкил(мет)акриламидов оценивали с помощью вискозиметрии и других гидродинамических методов, используя в качестве растворителей воду или метанол [6–10]. Характеристическую вязкость $[\eta]$ сополимера ВК с 10 мол. % кротоновой кислоты измеряли в этаноле с добавкой HCl [11]. Значение $[\eta]$ составило 0.19 дL/g, что при использовании уравнения Марка–Куна–Хаувинка для гомополимера ВК [11] соответствовало $M_\eta = 3.5 \times 10^4$.

Наносекундную динамику макромолекул, отражающую их структурную организацию, характеризовали на основе времен релаксации τ , определяемых с помощью метода поляризованной люминесценции [12]. Для применения этого метода к исследованию макромолекул в растворе были синтезированы люминесцентно меченные полимеры, содержащие 0.1–0.2 мол. % ковалентно связанных люминесцентных меток антраценовой структуры [12]. В исходную реакционную смесь, содержащую мономеры только метакрилового ряда, вводили 0.1–0.2 мол. % антраценсодержащего мономера N-(9-антрилметил)метакриламида [13]. В том случае, когда реакционная смесь включала (полностью или частично) мономеры

акрилового ряда, антраценовые группы присоединяли к уже синтезированным полимерным цепям с помощью 9-антрилкарбена, способного внедряться по связям C–H углеводородных фрагментов макромолекул [14].

К полимерным цепям сополимера ВК с кротоновой кислотой люминесцентные метки присоединяли в процессе реакции 9-антрилдиазометана с карбоксильными группами сополимера [14]. Концентрация люминесцентно меченного полимера в растворе составляла 0.1–0.2 мг/мл. Заряженный полиэлектролит – сополимер N-винилкапролактама с кротоновой кислотой (KK⁻) (10 мол. %) вводили в водный раствор исследуемого термочувствительного полимера в соотношении [ВК–KK⁻] : [полимер] = 1 в молях мономерных звеньев.

Для определения температуры структурного перехода в макромолекулах термочувствительного полимера или температуры термоосаждения полимера, фазового разделения полимерного раствора $t_{\text{ф.р}}$ измеряли зависимость наносекундных времен релаксации $\tau_{\text{ВМП}}$, характеризующих внутримолекулярную подвижность полимера, от температуры водного раствора термочувствительного полимера. Компактизация макромолекулярного клубка термочувствительного полимера при нагревании водного раствора сопровождается кооперативным ростом $t(t)$ и выходом этой зависимости на плато [12]. Последний связан с появлением нового релаксационного процесса – подвижности компактной макромолекулы как целого [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При выборе соединения, уменьшающего надмолекулярное структурообразование при $t > t_{\text{ф.р}}$, мы провели исследование взаимодействия ДДС, использованного в работах [1, 2] с поли-N-изо-пропилакриламидом при $t > t_{\text{ф.р}}$. Необходимость такого исследования определяется данными работы [4], в которой показано, что ион ДДС связывается макромолекулами ППАА даже при комнатной температуре, и это связывание способствует формированию внутримакромолекулярной структуры с участием ДДС.

Данные получены для системы ППАА–ДДС при 40°C, т.е. при температуре выше температуры структурного перехода в макромолекулах

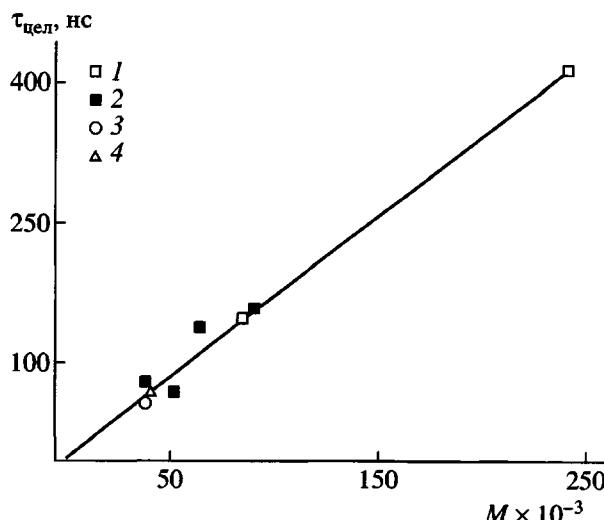


Рис. 1. Зависимость $\tau_{\text{цел}}$ (M) для поли-*N*-*n*-пропилметакриламида (1), поли-*N*-изо-пропилметакриламида (2), поли-*N*-изо-пропилакриламида (3), а также сополимера *N*-изо-пропилакриламида с *N*-изо-пропилметакриламидом (10–90 мол. %) (4) в воде при 60°C.

ППАА [1, 2]. Формирование глобулы фиксируется по увеличению внутримолекулярной заторможенности, характеризуемой наносекундными временами релаксации $\tau_{\text{ВМР}}$, и по появлению нового релаксационного процесса — подвижности глобулы как целого $\tau_{\text{цел}}$ [12]. В качестве индикатора взаимодействия полимера с ДДС использовали катион акридинового оранжевого (АО). Обнаружено, что доля связанного глобулой ППАА катиона АО $\theta_{\text{АО}}$ увеличивается при добавлении ДДС и растет с повышением содержания ДДС в водном растворе ППАА от 25 до 60%. Изменения $\theta_{\text{АО}}$ показывают, что взаимодействие АО-ППАА возрастает в присутствии ДДС, т.е. ионы ДДС связаны с макромолекулярной глобулой. По этой причине не следует использовать ионы ДДС для уменьшения вклада надмолекулярных структур при изучении внутримолекулярных превращений поли-*N*-пропил(мет)акриламидов при нагревании водных растворов.

При выборе соединения, заменяющего ДДС, т.е. изолирующего глобулы термочувствительного полимера от межмолекулярных контактов, очевидно, что необходимо сохранить в этом соединении заряженные группы, а сильные гидрофобные контакты алкильных групп ДДС с полимером, роль которых с нагреванием водных растворов возрастает, заменить на Н-связи или

диполь-дипольные взаимодействия, которые не усиливаются с повышением температуры. Носятелями таких контактов с исследуемыми термочувствительными полимерами (ППАА, ППМА) могут быть звенья ВК, способные образовывать Н-связи или диполь-дипольные контакты между N-CO-группой ВК и CONH-группировками ППМА.

Для проверки сделанного предположения был синтезирован сополимер ВК с ионогенными группами — звеньями кротоновой кислоты состава 90–10 мол. %. Его взаимодействие с макромолекулами термочувствительного полимера было изучено при температурах ниже и выше температуры структурного перехода термочувствительного полимера по изменению микроброуновского движения, значений наносекундных времен релаксации. Мы использовали люминесцентно меченный заряженный сополимер ВК-КК⁺ с ионогенными группами кротоновой кислоты и ППАА, не содержащий люминесцентной метки. Обнаружено, что добавление термочувствительного полимера в раствор сополимера ВК-КК⁺ не влияет на $\tau_{\text{ВМР}}$ сополимера даже при температуре выше температуры структурного перехода в макромолекулах термочувствительного полимера.

Для всех исследованных термочувствительных полимеров обнаружено, что не связанный с термочувствительным полимером сополимер ВК-КК⁺ с ионизованными группами (10 мол. %) полностью исключает межмолекулярные контакты глобул термочувствительного полимера, образование надмолекулярных структур и фазовое разделение полимерного раствора. Это означает, что найдены условия формирования внутримолекулярных структур в водных растворах термочувствительного полимера при увеличении температуры выше $t_{\text{Ф.Р.}}$.

На рис. 1 для всех изученных термочувствительных полимеров и сополимера различной ММ представлены значения времен релаксации $\tau_{\text{цел}}$, характеризующие подвижность макромолекулы как целого и определенные при температуре выше температуры появления плато на зависимости $\tau(t)$, связанного с появлением нового релаксационного процесса — подвижности макромолекулы как целого [12]. В этих условиях подвижность ма-

кромолекул термочувствительного полимера в водных растворах при 60°C , при температуре выше температуры структурного перехода зависит только от ММ полимера, но не от его химического строения. Линейная зависимость $\tau_{\text{цел}}$ от молекулярной массы является определяющей характеристикой глобулярной структуры.

Кроме того, эти значения $\tau_{\text{цел}}$ совпадают с т, рассчитанными с помощью гидродинамических данных для глобулярных структур [8, 15]. Полученный результат означает, что в присутствии ВК–КК[–] в водном растворе термочувствительного полимера в его макромолекулах формируется глобулярная структура. Важным является результат, показывающий, что сополимер ВК–КК[–] не взаимодействует с макромолекулами термочувствительного полимера и сохраняет внутримолекулярную подвижность, характерную для раствора без термочувствительного полимера. С другой стороны, для объяснения влияния ВК–КК[–] на структурообразование термочувствительного полимера необходимо допустить, что контакты термочувствительного полимера с ВК–КК[–] образуются, но они оказываются менее длительными, чем контакты наносекундной продолжительности, которые могли бы повлиять на наносекундную подвижность макромолекул термочувствительного полимера. С нашей точки зрения, роль менее длительных контактов между ВК–КК[–] и термочувствительным полимером могут играть мостиковые связи, образованные молекулами воды между звеньями ВК сополимера ВК–КК[–] и амидными группами амидосодержащих термочувствительных полимеров. Известно [11], что протоно-акцепторная карбонильная группа звеньев ВК характеризуется высокой связывающей способностью при взаимодействии с молекулами воды.

Таким образом, по результатам, полученным для большого числа термочувствительных полимеров, можно заключить, что сополимеры ВК с заряженными ионогенными группами являются соединениями, эффективно препятствующими формированию надмолекулярных структур в водных растворах при температурах выше температуры структурообразования термочувствительного полимера. Добавка этого соединения в водный раствор термочувствительного полимера позволяет не только формировать глобулярные структуры термочувствительного полимера, но и

использовать оптические методы (метод поляризованной люминесценции) для получения количественных данных о функциональных характеристиках термочувствительных полимеров при $t > t_{\text{ф.р}}$ при взаимодействии, например, с низкомолекулярными соединениями [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meewes M., Rička J., de Silvia M., Nyffenegger R., Binkert Th. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 21. P. 5811.
2. Tikitopulo E.I., Uversky V.N., Lushchik V.B., Klenin S.I., Bychkova V.E., Ptitsyn O.B. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7519.
3. Ануфриева Е.В., Ананьева Т.Д., Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Некрасова Т.Н., Смыслов Р.Ю., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. (в печати).
4. Паутов В.Д., Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Громова Р.А., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 342.
5. Ito S. // Kobunshi Ronbunshu. 1989. V. 46. № 7. P. 437.
6. Chiantore O., Guata V., Trossarelli L. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 4. S. 969.
7. Kubota K., Fujishige S., Ando I. // Polym. J. 1990. V. 22. № 1. P. 15.
8. Jennings B.R., Jerrard H.G. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 10. P. 4517.
9. Kurata M., Tsunashima Y., Iwama M., Kamada K. // Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut H. New York: Wiley, 1975. P. IV-1ff.
10. Bogdanecky M., Bazilova H., Kopecek J. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. № 5. P. 405.
11. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М: Наука, 1988.
12. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
13. Ануфриева Е.В., Кирпач А.Б., Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Лущик В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1127.
14. Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Lushchik V.B., Shelekhov N.S., Skorokhodov S.S. // J. Macromol. Sci., Chem. 1978. V. 12. № 6. P. 789.
15. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

Structuring in Aqueous Solutions of Thermosensitive Polymers in the Presence of a Charged Polyelectrolyte

E. V. Anufrieva, M. G. Krakovyak, T. N. Nekrasova, and **T. V. Sheveleva**

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

Abstract—It was shown that structuring in aqueous solutions of thermosensitive polymers is not accompanied by a solution phase separation, provided that a charged polyelectrolyte, an *N*-vinylcaprolactam-based copolymer containing charged units of crotonic acid, is added to a solution. Under these conditions, above a structural transition temperature, macromolecules of a thermosensitive polymer form globules; however, supermolecular structures or micelles are not formed. The nanosecond mobility of a charged polyelectrolyte remains unchanged in the presence of globular structures, thus indicating the absence of nanosecond intermolecular contacts between the charged polyelectrolyte and macromolecular globules.