

УДК 541.64:539.199:532.74

ФОРМИРОВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГЛОБУЛ И РАСТВОРИМЫХ МИЦЕЛЛ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2005 г. Е. В. Ануфриева, Т. Д. Ананьева, М. Г. Краковяк, В. Б. Лущик,
Т. Н. Некрасова, Р. Ю. Смыслов, Т. В. Шевелева

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

Поступила в редакцию 26.11.2003 г.
Принята в печать 17.09.2004 г.

Изучена наносекундная динамика молекул термоочувствительных полимеров различного химического строения в водных растворах. Получены данные о структурной организации полимерных цепей при температурах выше температуры фазового разделения раствора. Показано, что в зависимости от режима нагревания раствора, макромолекулярной массы и химического строения полимера образуется или мономакромолекулярная структура типа глобулярной, или растворимая мицелла, состоящая из нескольких макромолекул. Найдены условия направленного формирования мономакромолекулярной структуры или надмолекулярных структур с варьируемым содержанием макромолекул в мицелле.

Известно, что особенностью всех термоочувствительных полимеров является изменение структурной организации макромолекул при нагревании их водных растворов [1, 2]; когда макромолекула компактизуется, происходит структурный переход. В зависимости от химического строения термоочувствительного полимера при нагревании водных растворов образуется мономакромолекулярная структура типа глобулярной [1–3] или компактные структуры, состоящие из нескольких макромолекул [4]. Для одних термоочувствительных полимеров этот переход является кооперативным и при низких концентрациях полимера c_n не приводит к выпадению полимера из раствора при температуре T , превышающей температуру фазового разделения раствора $T_{\text{ф.р.}}$. Для других термоочувствительных полимеров даже при низких c_n формирование компактной (глобулярной) структуры сопровождается при $T > T_{\text{ф.р.}}$ формированием межмолекулярных контактов, приводящих к выпадению полимера из 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).

Задача настоящей работы – установить влияние химического строения термоочувствительного полимера на особенности структурообразования при нагревании водного раствора полимера до $T > T_{\text{ф.р.}}$ и найти условия, способствующие уменьшению количества межмолекулярных контактов (без введения взаимодействующих с термоочувствительным полимером низкомолекулярных соединений). Вторая задача – характеристика влияния структурной организации полимера на его функциональные свойства (на примере способности к комплексообразованию с низкомолекулярными соединениями).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе синтезировали гомо- и сополимеры различной ММ на основе N-(изопропил)акриламидов (ПАА), N-(пропил)метакриламидов (ПМА) и N-винилкапролактама (ВК). (Со)полимеры получали свободнорадикальной (ко)полимеризацией соответствующих мономеров (табл. 1), осуществляющей в обычных условиях (инициатор ДАК, растворитель ДМФА, температура 60°C). Мономеры N-алкил(мет)акриламидного ряда синтезировали по методу [5]. N-винилкапролактам фирмой “Aldrich” использовали без дополнительной очистки.

Таблица 1. Химическое строение мономеров

Мономер	Химическое строение	Мономер	Химическое строение
N-изопропилметакриламид (I)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CO}-\text{NH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	N-винил-N-метилацетамид (VII)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
N- <i>n</i> -пропилметакриламид (II)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CO}-\text{NH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	N,N-диэтилакриламид (VIII)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{CO}-\text{N} \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
N- <i>n</i> -октадецилметакриламид (III)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CO}-\text{NH} \\ \\ (\text{CH}_2)_{17} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	N-(2-гидроксипропил)метакриламид (IX)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CO}-\text{NH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
N-изопропилакриламид (IV)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{CO}-\text{NH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Кротоновая кислота (X)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
N- <i>трет</i> -бутилакриламид (V)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CO}-\text{NH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Акриловая кислота (XI)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
N-винилкапролактам (VI)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{N} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \backslash \\ \text{C}_7\text{H}_11 \quad \text{O} \end{array}$		

Структурную организацию полимера в водном растворе исследовали при 60°C. Для этого измеряли время наносекундой релаксации τ , которое в данной области температур характеризует подвижность мономакромолекулярной или надмолекулярной структуры как целого. По величине τ оценивали молекулярную массу структуры $M_{\text{цел}}$ с помощью соотношения [6]

$$\tau = k[\eta]M_{\text{цел}}\eta/RT, \quad (1)$$

в котором $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора компактных структур (принимается равной 3–4 см³/г как для белковых глобул [3]); k – коэффициент, зависящий от формы макромолекулярной частицы (для сферических глобулярных частиц равен 1.2); T , η – температура и вязкость растворителя. Для сравнения вискозиметрическим методом при 25°C измеряли собственно ММ полимера M .

Для определения τ использовали метод поляризованной люминесценции и люминесцентно меченные полимеры с антраценсодержащими люминесцирующими метками [7].

Для характеристики функциональных свойств термочувствительных полимеров и их изменений при нагревании водного раствора изучали взаимодействие термочувствительного полимера с неполярными группами молекул акридинового оранжевого (АО). Доля связанных полимером люминесцирующих малых молекул АО, θ_{AO} , определяли по изменению их подвижности, измеряемой методом поляризованной люминесценции [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что структурообразование в водных растворах термочувствительного полимера при нагревании до высоких температур при низкой концентрации полимера c_n ($\sim 0.01\%$) не сопровождается фазовым разделением раствора, если в макромолекулах термочувствительного полимера имеется достаточное количество неполярных групп для внутримолекулярного структурообразования и при $T < T_{\phi,p}$ нет значительной внутримолекулярной заторможенности, т.е. $\tau \leq 20$ нс. Если внутримолекулярная подвижность при $T < T_{\phi,p}$ характеризуется более высокими временами (например, для ПВК $\tau = 40$ нс), то понижение c_n даже до 0.01 мас. % недостаточно для предотвращения фазового разделения раствора. Эти данные получены для ПВК и сополимеров ВК с 10 мол. % сомономерных звеньев в интервале $M = (20-160) \times 10^3$.

Для изучения структурообразования в растворах гомо- и сополимеров на основе ВК необходимо найти режим нагревания, уменьшающий интенсивность формирования нерастворимых надмолекулярных сетчатых структур и способствующий усилению внутримолекулярных контактов. Такой режим реализовали следующим образом. Водный раствор ПВК ($T_{\phi,p} = 32^\circ\text{C}$) нагревали до 60°C , переносили в холодильник (8°C) на 1 ч. По-видимому, при этом межполимерные гидрофобные контакты разрушаются, а наиболее сильные внутримолекулярные контакты сохраняются. После охлаждения раствор переносили в термостат с температурой 60°C . Сохранившиеся внутримолекулярные гидрофобные контакты с

повышением температуры должны усиливаться и приводить к формированию внутримолекулярных структур. Действительно, при таком температурном воздействии фазовое разделение в водном растворе термочувствительного полимера при $T > T_{\phi,p}$ практически не наблюдается. В этих условиях при низком содержании полимера в водном растворе ($c_n \leq 0.01\%$) структуры, формирующиеся при $T > T_{\phi,p}$, могут быть охарактеризованы наносекундными временами релаксации. Ниже этот температурный режим обозначается как $60-8-60^\circ\text{C}$.

Из табл. 2 видно, что в водных растворах ПВК и сополимеров на основе ВК при 60°C и температурном режиме $60-8-60^\circ\text{C}$ образуются структуры с ММ, практически такой же, как у исследуемого полимера. В данных условиях внутримолекулярная подвижность полностью заторможена, а наблюданное наносекундное время релаксации характеризует подвижность макромолекулы как целого [2]. Значения $[\eta]$, рассчитанные по соотношению (1) из величин τ и значений M , определенных вискозиметрическим методом, для большинства исследованных полимеров составляют $3-4 \text{ см}^3/\text{г}$, как для белковых глобул, и не зависят от ММ. При этом наблюдается линейная зависимость τ от M , являющаяся критерием формирования внутримолекулярной структуры типа глобуллярной. Все отклонения от такой зависимости указывают на формирование надмолекулярных структур – глобул, состоящих из нескольких макромолекул, а не внутримолекулярных глобул, которые образуются при компактизации индивидуальных полимерных цепей.

При низкой молекулярной массе ПВК (менее 50×10^3) даже в режиме нагревания $60-8-60^\circ\text{C}$ формируются только надмолекулярные структуры – растворимые мицеллы, состоящие из четырех–пяти макромолекул (табл. 2).

Наконец, если не использовать режим $60-8-60^\circ\text{C}$, а просто нагревать раствор ПВК (или сополимера на основе ВК) до $T > T_{\phi,p}$, то формирование надмолекулярных структур становится определяющим процессом, основное проявление которого – сильная зависимость τ от концентрации полимера c_n даже в интервале 0.01–0.02%.

Анализ данных табл. 2 для гомо- и сополимеров N-пропилакриламида, имеющих высокую внутримолекулярную подвижность при 25°C , поз-

Таблица 2. Времена релаксации τ и молекулярные массы $M_{цел}$ полимерных структур, образующихся при 60°C, в водном растворе при $c_n = 0.01\%$

(Co)полимер	Состав сополимера, мол. %	$M \times 10^{-3}$	$M_{цел} \times 10^{-3}$	$\tau, \text{ нс}$	θ_{AO}	
					60°C	60–8–60°C
I	100	113	120	214	—	—
I	100	95	110	200	—	—
I	100	70	84	150	—	—
I	100	52	60	107	—	—
I–IV	90 : 10	170	180	320	—	—
I–IV	90 : 10	37	130	230	—	—
II	100	240	250	450	—	—
II–III	99 : 1	100	103	132	—	—
IV	100	160	150	270	—	—
IV–VI	90 : 10	70	70	89	—	—
IV–II	90 : 10	105	100	180	—	—
IV–V	90 : 10	160	170	310	78	—
VI	100	48	225	290	48	63
VI	100	90	90	160	—	74
VI	100	120	150	270	—	62
VI–VII	90 : 10	110	90	160	42	55
VI–VIII	90 : 10	170	190	340	48	67
VI–IX	90 : 10	120	160	290	—	—
VI–X	90 : 10	50	60	107	—	—
VI–X	86 : 14	20	42	75	—	—
VI + XI ($M = 185 \times 10^3$)		90	430	560	—	—
VI + XI ($M = 30 \times 10^3$)		90	90	160	—	—
VI + XI ($M = 185 \times 10^3$)		20	180	230	—	—
VI + XI ($M = 30 \times 10^3$)		20	100	130	—	—

Примечание. Для гомополимера IV и сополимеров IV–VI, IV–II, IV–V значения τ не зависят от режима нагревания, т.е. являются одинаковыми при первичном нагревании до 60°C и в режиме нагревания 60–8–60°C.

воляет увидеть новые интересные закономерности. Так, структурообразование в водных растворах полимеров IV, IV–II, IV–V, IV–VI при $T > T_{ф.p}$ заметно отличается от такового в случае ПВК (VI) и сополимеров с преобладанием звеньев ВК.

Основным отличием является образование внутримакромолекулярных глобул при однократном нагревании до $T > T_{ф.p}$, т.е. без использования режима 60–8–60°C (сополимеры IV–II, IV–V, IV–VI). Важно подчеркнуть, что формирование таких структур в растворах сополимеров, содержащих 90 мол. % звеньев N-изопропилакриламида и 10 мол. % звеньев с повышенным содержанием неполярных групп (II, V, VI), в отличие от структурообразования в растворах гомополимера IV не сопровождается фазовым разделением,

не требует значительного понижения концентрации полимера и не зависит от c_n , по крайней мере в интервале c_n 0.01–0.03%. При тех же условиях в случае ПВК происходит четкое фазовое разделение раствора. Наконец, формирование глобулярных структур в растворах сополимеров на основе звеньев IV осуществляется без введения в раствор низкомолекулярных добавок, которые применяются в работах [1, 3], и без увеличения ММ сополимера до высоких значений $M \sim 10^6$ – 10^7 , что используется при исследовании гомополимера IV в работе [1].

Все перечисленные особенности структурообразования в водных растворах сополимеров IV–II, IV–V, IV–VI при $T > T_{ф.p}$ обусловлены не только повышенным содержанием неполярных групп, но

и способностью сомономерных звеньев к образованию лабильных связей с молекулами воды [9].

Правда, уменьшение ММ гомополимеров I и IV ниже 50×10^3 , как и для ПВК, приводит к формированию растворимых мицелл, состоящих из четырех–пяти макромолекул (табл. 2).

Наиболее интересным из перечисленных сополимеров оказался сополимер IV–V (90 : 10). В нем сочетается высокое содержание неполярных групп и повышенная лабильность сомономерных звеньев, которая связана с отсутствием группы CH_3 при α -углеродном атоме. Сополимер IV–V с $M = 160 \times 10^3$ при любых температурных воздействиях не выпадает из растворов исследованных концентраций.

Важной особенностью сополимера IV–V является его высокая комплексообразующая способность при взаимодействии с неполярными группами малых молекул даже при первичном нагревании до $T > T_{\text{ф.р.}}$. Отметим, что для ПВК и сополимеров на основе звеньев ВК высокие значения характеристик комплексообразования (θ_{AO}) достигаются лишь при использовании температурного режима 60–8–60°C (табл. 2).

Перспективным способом формирования растворимых мицелл варьируемого состава является добавление в водный раствор термочувствительного полимера другого полимера, имеющего комплементарное химическое строение (полиакриловой кислоты (ПАК)), образование интерполимерного комплекса (ИПК) при 25°C и его разрушение при $T > T_{\text{ф.р.}}$, с выделением из него термочувствительного полимера.

Данные табл. 2 показывают, что для ПВК большой молекулярной массы (90×10^3) таким способом формируется глобула, состоящая из одной макромолекулы, при использовании ПАК с $M = 30 \times 10^3$ или растворимая мицелла, состоящая из четырех–пяти макромолекул, при увеличении молекулярной массы ПАК до 185×10^3 . Для ПВК с $M = 20 \times 10^3$ в ИПК с ПАК ($M = 30 \times 10^3$) образуется не макромолекулярная глобула, а мицелла, которая, однако, меньше по размеру, чем мицелла в случае ПАК с $M = 185 \times 10^3$; число молекул ПВК в мицелле составляет 5 и 9 соответственно. Эти данные показывают, что варьирование ММ добавляемого в раствор термочувствительного полимера другого полимера комплементарного

химического строения позволяет формировать мономакромолекулярные глобулы, осуществлять переход от таких глобул к растворимым мицеллам и варьировать состав мицелл.

Таким образом, в работе показано, что ПВК и сополимеры на основе ВК при 60°C образуют в основном надмолекулярные структуры даже при низком содержании (0.01%) полимера в растворе. Для перехода к мономолекулярным глобулам этих полимеров можно использовать температурный режим нагревания с охлаждением и повторным нагреванием; при этом комплексообразующая способность полимеров на основе ВК заметно возрастает. В отличие от макромолекул сополимеров на основе ВК, макромолекулы сополимеров на основе ПАА, включающие 10 мол. % звеньев с высоким содержанием групп CH_3 , при нагревании водных растворов до $T > T_{\text{ф.р.}}$ образуют глобулярную структуру, характеризуемую высокой комплексообразующей способностью при взаимодействии с малыми молекулами. Повышенная склонность полимеров на основе ВК к образованию надмолекулярных структур, по-видимому, связана с пониженнной внутримолекулярной подвижностью в макромолекулах ПВК (времена релаксации при 25°C составляют 40 нс).

Обнаружено, что с уменьшением ММ термочувствительного полимера (при $M < 50 \times 10^3$) содержание надмолекулярных структур в водном растворе при $T > T_{\text{ф.р.}}$ возрастает; ПВК и ППМА низкой молекулярной массы ($20–50 \times 10^3$) образуют мицеллы при любом режиме нагревания и при использовании полимера комплементарного химического строения. Звенья N-трет-бутилакриламида (10 мол. %) в макромолекулах сополимеров с ПАА способствуют формированию компактных структур без фазового разделения полимерного раствора. При этом не требуется ни значительного понижения концентрации полимера, ни введения низкомолекулярных добавок, ни перехода к сверхвысоким ММ ($\sim 10^7$), что используется в работе [1].

Р.Ю. Смыслов благодарит Фонд содействия отечественной науке за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meewes M., Rička J., de Silvia M., Nyffenegger R., Binkert Th. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 21. P. 5811.

2. Ануфриева Е.В., Krakovjak M.G., Громова Р.А., Луцик В.Б., Ананьева Т.Д., Шевелева Т.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 4. С. 895.
3. Tiktopulo E.I., Uversky V.N., Lushchik V.B., Klenin S.I., Bychkova V.E., Ptitsyn O.B. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7519.
4. Ануфриева Е.В., Krakovjak M.G., Ананьева Т.Д., Луцик В.Б., Некрасова Т.Н., Папукова К.П., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1530.
5. Ito S. // Kobunshi Ronbunshu. 1989. V. 46. № 7. P. 437.
6. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
7. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
8. Anufrieva E.V., Gromova R.A., Kirsh Yu. E., Yanul N.A., Krakovjak M.G., Lushchik V.B., Pautov V.D., Sheveleva T.V. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. P. 323.
9. Паутов В.Д., Ануфриева Е.В., Krakovjak M.G., Луцик В.Б., Громова Р.А., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 342.

Formation of Macromolecular Globules and Soluble Micelles in Aqueous Solutions of Thermosensitive Polymers

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

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

Abstract—Nanosecond dynamics of molecules of thermosensitive polymers with different chemical structures in aqueous solutions was studied. The data on the structural organization of macromolecular chains above the temperature of phase separation were obtained. It was shown that either a globular monomacromolecular structure or a soluble micelle composed of several macromolecules is formed, depending on the regime of heating of the solution and the molecular mass and chemical structure of a polymer. Conditions for the targeted formation of either the monomacromolecular structure or supramolecular structures with a varied number of macromolecules in a micelle were found.