

УДК 541.64:539.2:532.77

ВЛИЯНИЕ ИЗОМЕРИИ ПОЛИМЕРОВ НА СТРУКТУРНУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ И СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2005 г. М. Г. Краковяк, Т. Н. Некрасова, В. Д. Паутов, Е. В. Ануфриева

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

Поступила в редакцию 03.03.2004 г.

Принята в печать 17.09.2004 г.

Исследовано влияние различных видов изомерии полимерных звеньев, связанной с изменением строения их углеродного скелета или расположения функциональных групп, на структурную организацию и функциональные свойства полимеров в водных растворах. На примере поли-N-алкилметакриламидов показано, что изомерия N-алкильных радикалов в полимерных звеньях может оказывать существенное влияние на термочувствительность макромолекул в водных растворах. При изучении способности гомо- и сополимеров *ортото*-, *мета*- или *пара*-изомеров N-метакрилоаминобензойной кислоты связывать ионы меди установлено, что эффективность взаимодействия указанных полимерных систем с ионами Cu^{2+} и стабильность образующихся макромолекулярных металлокомплексов могут зависеть от изомерного строения полимерных звеньев.

ВВЕДЕНИЕ

Способность полимеров растворяться в воде, структурная организация и свойства макромолекул в водных растворах обычно связывают с химическим строением и количественным соотношением гидрофильных и липофильных фрагментов полимерных цепей (т.е. с так называемым гидрофильно-липофильным или гидрофильно-гидрофобным балансом). При этом, как правило, не уделяется должного внимания явлению изомерии в полимерных структурах, которое при постоянстве гидрофильно-гидрофобного баланса существенно влияет на структурную организацию и функциональные свойства макромолекул в водных растворах.

Явление изомерии в полимерных структурах может проявляться как в масштабе отдельных звеньев, так и в макромолекуле в целом. В последнем случае изомерные структурные макромолекулы различаются либо распределением сомономерных звеньев вдоль полимерной цепи

при их постоянном количественном соотношении, либо обладают различной стереорегулярностью.

Влияние этих видов изомерии макромолекул на их структурную организацию в водных растворах и функциональные свойства исследовалось нами ранее [1, 2]. Было показано, что сополимеры винилового спирта с винилацетатом, полученные алкоголизмом одного и того же поливинил-ацетата, но в различных условиях, и содержащие практически одинаковое количество остаточных винилацетатных групп, различаются несколько иным их распределением вдоль полимерных цепей. Поэтому макромолекулы указанных сополимеров в водных растворах обладают определенными конформационными различиями, приводящими к различиям в их биологических свойствах [1].

При исследовании взаимодействий полиметакриловых кислот различной степени синдиотактичности с органическими ионами в водных растворах было установлено, что при увеличении доли синдио-триад звеньев полиметакриловой кислоты от 45 до 78% доля связываемых макро-

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

E-mail: polar@imc.macro.ru (Краковяк Марк Григорьевич).

молекулами ионов может возрастать в 10 и более раз [2].

В настоящей работе исследовано влияние различных видов изомерии, проявляющихся в масштабе полимерных звеньев, на структурную организацию и свойства макромолекул в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры из ряда N-замещенных (мет)акриламидов для получения макромолекул изомерного строения синтезировали при взаимодействии хлорангидридов акриловой или метакриловой кислот с соответствующими алкил- или ариламиналами [3, 4]. В работе использовали N,N-диметилакриламид и N-винил-N-метилацетамид фирмы "Aldrich". Гомо- и сополимеры на основе мономеров указанной структуры получали в обычных условиях свободнорадикальной (ко)полимеризации (инициатор ДАК, растворитель ДМФА или DMAA, температура 60°C) [5].

Для установления влияния изомерного строения макромолекул на их функциональные свойства при взаимодействии с малыми молекулами изучали эффективность связывания полимером ионов 8-анилинонафталин-1-сульфокислоты (АНС) и аурамина (АУ) по изменению интенсивности люминесценции, возбуждаемой светом с длиной волны 365 (АНС) или 436 нм (АУ) и наблюданной при длине волн 460–500 нм и 546 нм (АНС и АУ соответственно) [2, 6]. Интенсивность люминесценции измеряли на спектрофлуорометре LS-100 и на более простых спектрофлуорометрах с компьютерным обеспечением [7].

Для установления влияния изомерного строения термочувствительных полимеров на структурную организацию макромолекул при нагревании водных растворов измеряли наносекундные времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность макромолекул. Для измерения времен релаксации методом поляризованной люминесценции [8] использовали синтезированные люминесцентно меченные полимеры с ковалентно присоединенными метками антраценовой структуры (1 метка на 1000–500 мономерных звеньев). Для получения полимеров с кова-

лентно присоединенными метками антраценовой структуры использовали методы, описанные в работах [7–9].

Концентрация полимера в водном растворе при исследовании структурных превращений и функциональных особенностей термочувствительных полимеров составляла 0.005%.

Влияние изомерного строения полимера, обусловленного различным расположением функциональных групп в мономерных звеньях, на эффективность связывания макромолекулами ионов металла изучали на примерах взаимодействия изомеров поли-N-метакрилоиламинобензойных кислот (**ПМАБК**) с ионами Cu²⁺. При этом использовали методики исследования, основанные на способности ионов Cu²⁺_{связ} тушить люминесценцию антраценодержащей метки, ковалентно связанной с полимером. Для определения стабильности связи ион металла–полимер применяли полимер-конкурент – полиакриловую кислоту (**ПАК**). Переход иона металла с макромолекул ПМАБК на ПАК сопровождается уменьшением тушения люминесценции ионами Cu²⁺, т. е. уменьшением доли ионов Cu²⁺, связанных с макромолекулой ПМАБК, – Cu²⁺_{связ}. Исследования проводили при низком содержании полимера в растворе (0.02%) и низком содержании ионов Cu²⁺, [Cu²⁺] : [COO⁻] ≤ 0.25 в условиях, при которых все ионы Cu²⁺ до введения ПАК связаны макромолекулами ПМАБК.

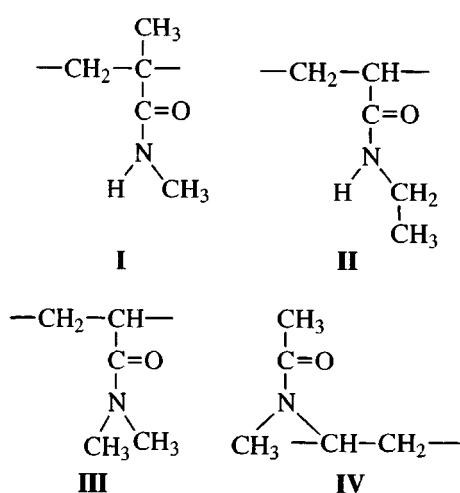
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изомерия углеводородных фрагментов полимерных звеньев

Влияние изомерии углеводородных фрагментов полимерных звеньев на свойства макромолекул в водных растворах будет рассмотрено на примере нескольких рядов амидосодержащих полимерных структур.

- Гомополимеры N-метилметакриламида (структура I), N-этилакриламида (структура II), N,N-диметилакриламида (структура III) и N-ви-

нил-N-метилацетамида (структура IV) общей формулы C_5H_9NO :

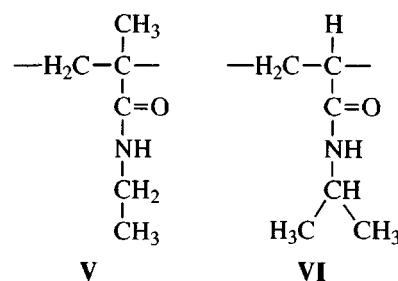


Все полимеры I–IV хорошо растворяются в воде при комнатной или пониженной температуре. Однако, если полимеры I, III и IV сохраняют растворимость в воде вплоть до 100°C , то в водном растворе полимера II при температуре выше 69°C происходит разделение фаз [10].

Функциональные свойства амидосодержащих макромолекул изомерного строения в водных растворах могут быть сопоставлены на примерах их взаимодействия с люминесцирующими органическими ионами АНС [6].

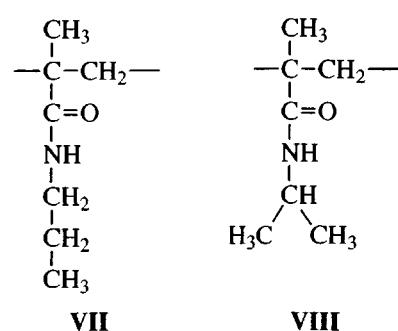
Особенности химического строения полимера IV в наибольшей степени по сравнению с полимерами I–III способствуют связыванию АНС макромолекулами в водных растворах при комнатной температуре, что проявляется в повышении интенсивности люминесценции АНС ($I_{\text{АНС}} = 100$ при $c_{\text{п}} = 1 \text{ мг/мл}$). Макромолекулы I и III в этих условиях с АНС практически не взаимодействуют ($I_{\text{АНС}} = 2.5$ и 4 в воде и в присутствии полимеров I, III соответственно). Таким образом, при одинаковом элементном составе и одинаковом содержании полярных и неполярных групп функциональные свойства полимеров I–IV в воде при взаимодействии с АНС изменяются от практически полного отсутствия контактов с АНС до высоких значений комплексообразующей способности, проявляющейся в увеличении $I_{\text{АНС}}$ в десятки раз.

2. Полимеры, состоящие из изомерных звеньев общей формулы $C_6H_{11}NO$: поли-N-этилметакриламида (структура V) и поли-N-изопропилметакриламида (структура VI).

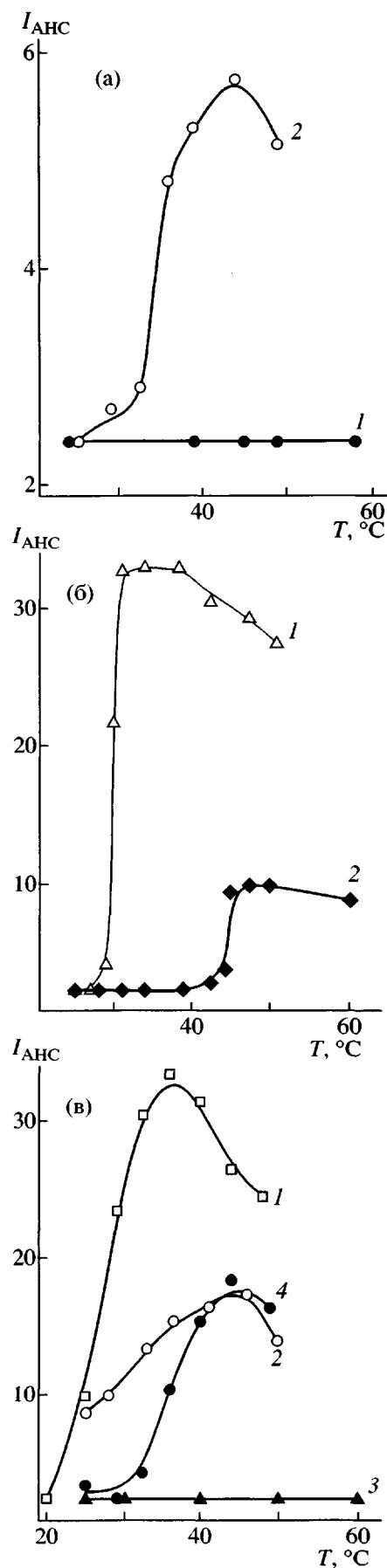


Обнаружено, что структурно-динамические свойства макромолекул V и их АНС-связывающая способность в водном растворе не изменяются вплоть до 75°C , тогда как для макромолекул VI в узком температурном интервале (32 – 37°C) наблюдается переход клубок–глобула и кооперативное увеличение связывания АНС. Последнее проявляется в существенном повышении интенсивности люминесценции системы от $I_{\text{АНС}} = 2.5$ при $T < T_{\Phi,p}$ (т.е. при температуре ниже температуры фазоразделения $T_{\Phi,p}$) до $I_{\text{АНС}} = 5.7$ (при $T > T_{\Phi,p}$) при незначительном содержании полимера в растворе (0.005 мас. %) (рис. 1а).

3. Поли-N-*n*-пропилметакриламид и поли-N-изо-*n*-пропилметакриламид, состоящие из звеньев общей формулы $C_7H_{13}NO$:

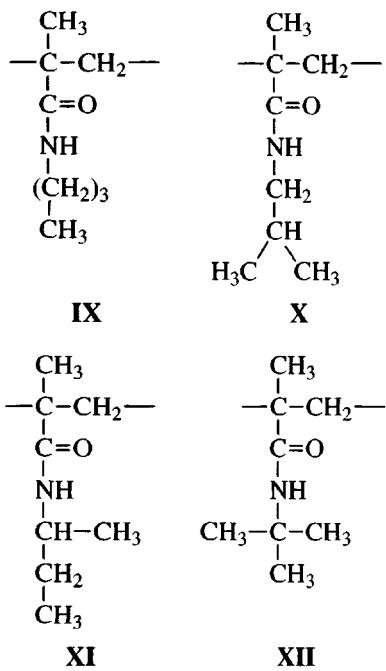


Эти полимеры являются термочувствительными, и температурные интервалы переходов клубок–глобула в водных растворах для их макромолекул существенно различаются: $T_{\Phi,p} = 32$ и 47°C для полимеров VII и VIII. С изменением



структурной организации этих полимеров, вызванным изменением температуры раствора, связано изменение их комплексообразующей способности при взаимодействии с низкомолекулярными соединениями, например с АНС. В данном случае I_{AHC} , характеризующая эффективность связывания АНС макромолекулами этих полимеров, меняется от 2.5 при $T < T_{\phi,p}$ до самых высоких значений в ряду других водорастворимых полимеров в сопоставимых условиях при $T > T_{\phi,p}$ (рис. 1б).

4. Сополимеры N-метилметакриламида, содержащие изомерные звенья N-бутилметакриламида.



Обнаружено, что функциональные характеристики всех сополимеров в водных растворах при нагревании изменяются, но температурный ин-

Рис. 1. Температурные зависимости I_{AHC} в водных растворах полимеров, построенные из звеньев общей формулы: а – $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ с изомерными структурами V (1) и VI (2); б – $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$ с изомерными структурами VII (1) и VIII (2); в – для сополимеров N-метилметакриламида с изомерными звеньями N-бутилметакриламида (50 : 50 мол. %) IX (1), X (2), XI (3), XII (4). $c_{\text{п}} = 0.005\%$.

тервал изменения комплексообразующей способности сополимера при взаимодействии с низкомолекулярными соединениями зависит от изомерного строения звеньев N-бутилметакриламида при их одинаковом содержании в сополимере – 50 мол. %. Функциональные свойства этих сополимеров также характеризовали эффективностью взаимодействия их макромолекул с АНС в водных растворах, температурными зависимостями $I_{\text{АНС}}$ (рис. 1в). На рис. 1в видно, что температурные изменения функциональных свойств макромолекул IX и XII наблюдаются при температурах более низких, чем температурные изменения в макромолекулах X и XI (рис. 1в). Аналогичным образом с изменением температуры происходят структурные изменения макромолекул – компактизация макромолекулярного клубка, характеризуемая наносекундными временами релаксации τ . Так, при 30°C значение $\tau = 75, 63$ и 32 нс для структур IX, XII и XI соответственно.

Отметим, что изменения функциональных характеристик всех термочувствительных полимеров при нагревании в воде, представленные $I_{\text{АНС}}$ – эффективностью взаимодействия с АНС, коррелируют со структурными изменениями макромолекул, которые проявляются в изменении наносекундных времен релаксации, характеризующих изменение внутримолекулярной подвижности [7].

Влияние изомерии положения функциональных групп при неизменности углеродного скелета полимерных звеньев на свойства макромолекул в водных растворах

Влияние изомерии, обусловленной изменением положения функциональной группы в полимерном звене без изменения его углеродного скелета, на свойства полимерной системы в водном растворе изучали на гомополимерах и сополимерах орто-, мета- и пара-изомеров N-метакрило-

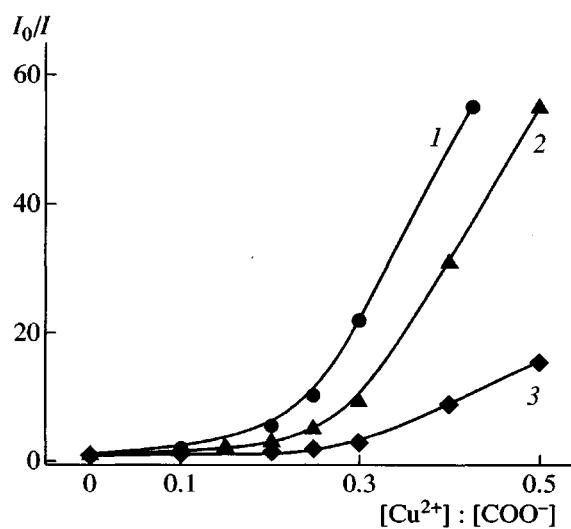
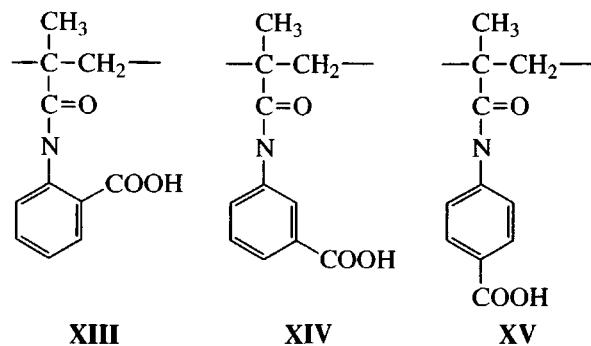


Рис. 2. Зависимости металло связывающей способности, характеризуемой изменением интенсивности люминесценции I_0/I антраценсодержащих макромолекул, для ПМАБК XIII (1), XIV (2), XV (3), различающихся изомерией положения карбоксильных групп, от соотношения мольных концентраций ионов $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{COO}^-]$ в водном растворе. I_0, I – интенсивности люминесценции в отсутствие и в присутствии ионов Cu^{2+} .

ламинофенольной кислоты (структуры XIII, XIV и XV соответственно).



В качестве функционального свойства этих сополимеров, изомерия которых обусловлена изменением положения карбоксильной группы, была исследована их способность связывать ионы металлов.

Ранее были получены данные для трехвалентных ионов Tb^{3+} . В настоящей работе получены данные для двухвалентных ионов Cu^{2+} . При этом оценивали не только эффективность связывания

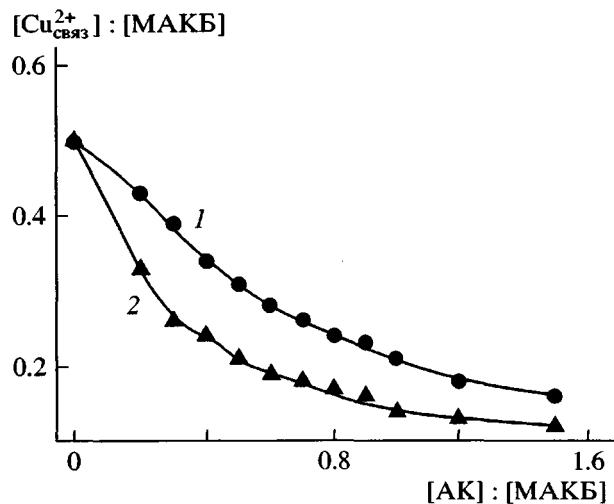


Рис. 3. Зависимости содержания ионов меди, связанных с полимером, $[\text{Cu}_{\text{связ}}^{2+}] : [\text{МАБК}]$, в макромолекулах ПМАБК XIII (1), XIV (2) различного изомерного строения от содержания ПАК ($[\text{АК}] : [\text{МАБК}]$, моль мономерных звеньев) в водном растворе ПМАБК.

иона металла той или иной полимерной структурой, но и прочность связывания, т.е. стабильность металлокомплекса.

Исследования показали, что взаимодействие ПМАБК с катионами Cu^{2+} , как и с катионами Tb^{3+} существенно зависит от изомерного строения ПМАБК [11]. Эффективность связывания катионов Cu^{2+} , тушащих люминесценцию антраценодержащих макромолекул, для различных изомеров ПМАБК представлена на рис. 2 зависимостью I_0/I от соотношения мольных концентраций ионов Cu^{2+} и карбоксилатных групп в исследуемом растворе. Аналогичным образом с изменением строения звеньев МАБК изменяется стабильность полимерного металлокомплекса — высокая для полимера XIII, более низкая для полимеров XIV и XV (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в настоящей работе примеры показывают, насколько сильным может быть влияние различных видов изомерии в полимерах на структурную организацию и функциональные свойства макромолекул в водных растворах. Целенаправленное использование явления изоме-

рии, реализуемого как в масштабе отдельных звеньев полимерной цепи, так и в макромолекуле в целом, может быть существенным фактором при конструировании полимерных структур с определенными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ануфриева Е.В., Громова Р.А., Krakovyak M.G., Кузнецова В.А., Лущик В.Б., Некрасова Т.Н., Сорокин А.Я., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1276.
2. Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Sycheva E.A., Shevelova T.V. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 26. P. 7375.
3. Ito S. // Kobunshi Ronbunshu. 1989. V. 46. № 7. P. 437.
4. Соколова Т.А., Овсянникова Л.А. // Журн. общ. химии. 1958. Т. 28. № 3. С. 779.
5. Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Ананьева Т.Д., Громова Р.А., Лущик В.Б., Krakovyak M.G. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 994.
6. Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Шевелева Т.В., Krakovyak M.G. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 449.
7. Anufrieva E.V., Gotlib Yu. Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
8. Ануфриева Е.В., Кирпач А.Б., Krakovyak M.G., Ананьева Т.Д., Лущик В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1127.
9. Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Lushchik V.B., Shelykhov N.S., Skorokhodov S.S. // J. Macromol. Sci., Chem. 1978. V. 12. № 6. P. 789.
10. Upadhyay N.B., Sawan S.P. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 1. P. 253.
11. Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Krakovyak M.G., Ананьева Т.Д., Лущик В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 875.

The Effect of Polymer Isomerism on the Structural Organization and Properties of Macromolecules in Aqueous Solutions

M. G. Krakovyak, T. N. Nekrasova, V. D. Pautov, and E. V. Anufrieva

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

Abstract—The effect of various types of isomerism of polymer units, as regards the structure of their carbon skeleton or arrangement of functional groups, on the structural organization and functional properties of polymers in aqueous solutions was studied. Using poly(N-alkylmethacrylamide)s as an example, it was shown that the isomerism of N-alkyl radicals in polymer units could substantially influence the thermosensitivity of macromolecules in aqueous solutions. Studying the ability of homopolymers and copolymers of *ortho*-, *meta*-, and *para*-isomers of N-methacryloylaminobenzoic acid to bind copper ions showed that the efficiency of interaction of the aforementioned polymer systems with Cu²⁺ ions and the stability of the resulting macromolecular metal complexes could depend on the isomeric structure of polymer units.