

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2006, том 48, № 2, с. 342–347

УДК 541.64:539.199

### ЛОКАЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ УЗЛОВ СЕТКИ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ<sup>1</sup>

© 2006 г. М. В. Мотякин\*, Л. Л. Ясина\*, Н. А. Чурочкина\*\*, В. Г. Васильев\*\*,  
Л. З. Роговина\*\*, А. М. Вассерман\*, А. Р. Хохлов\*\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 12.04.2005 г.  
Принята в печать 14.07.2005 г.

Методом ЭПР-спектроскопии спиновых зондов исследована локальная подвижность в узлах физических сеток гелей гидрофобно модифицированных поликарбамидов, образованных в результате самоассоциации алкильных групп, содержащих 12 атомов углерода. Показано, что независимо от способа ковалентного связывания алкильных групп с основной цепью полимера (через эфирную или амидную группы) и от степени блочности макромолекулы, локальная подвижность в узлах сетки геля почти на порядок меньше, чем в гидрофобном ядре мицеллы низкомолекулярного поверхностно-активного вещества – додецилсульфата натрия.

#### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется свойствам самоассоциирующихся полимеров, в частности, их растворов в воде [1, 2]. Яркими представителями этого класса полимеров являются гидрофобно модифицированные полимеры [3, 4]. Интерес к ним вызван прежде всего перспективами их практического использования, например, для повышения эффективности добычи нефти, при производстве красок, в биотехнологии, фармацевтической промышленности и т.д. [5].

Основные цепи таких полимеров гидрофильны, однако макромолекулы содержат небольшое количество боковых или концевых гидрофобных

групп, способных к самоассоциации в водных растворах. В результате образуются полимерные “мицеллы”, свойства которых сильно отличаются от свойств мицелл низкомолекулярных ПАВ [6]. Химическое строение неполярных участков макромолекулы, образующих гидрофобное ядро полимерных мицелл, может быть различным: они могут состоять из разного количества алкильных или фторуглеродных фрагментов, включать ароматические группы и т.д. [6, 7]. Самоассоциация гидрофобно модифицированных полимеров происходит даже в очень разбавленных растворах, при этом агрегаты гидрофобных групп образуются за счет внутри- или межмолекулярных взаимодействий [8, 9]. При концентрации полимера в растворе больше 1 мас. % часто образуются физические гели [10, 11]. Эти гели отличаются от обычных физических гелей (например, гель желатины или поливинилового спирта в воде) наличием тиксотропии, а также высокой скоростью их формирования в растворе при достижении определенной концентрации в нем полимера [10].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (грант поддержки ведущих научных школ НШ-1221.2003.3) и Отделения химии и наук о материалах РАН (Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений).

E-mail: spinchem@chph.ras.ru (Ясина Лариса Леонидовна).

Причина высокой скорости гелеобразования состоит в том, что узлами сетки геля являются гидрофобные области, уже существующие в растворе, и не требуется времени для предварительной ассоциации макромолекул.

Одним из полимеров, способных образовывать физические гели, является гидрофобно модифицированный полиакриламид (**ПАА**). Реологические свойства гелей данного полимера (в первую очередь модуль упругости) зависят не только от концентрации макромолекул в растворе, но и от длины и количества боковых гидрофобных групп, от того, присоединена ли гидрофобная группа к основной цепи полимера через эфирную или амидную группы, а также от способа распределения гидрофобных групп по макромолекуле [12]. Такое распределение во всех гидрофобно модифицированных полимерах характеризуется степенью блочности макромолекулы  $N_h$ . Последняя определяется мольным соотношением ПАВ, введенного при синтезе гидрофобно модифицированного ПАА, и гидрофобных групп. Чем меньше  $N_h$ , тем больше гидрофобных групп собирается в одной мицелле ПАВ и тем больше гидрофобных групп находится рядом в синтезированной макромолекуле, образуя блок [3, 12]. Блочная структура способствует повышению прочности и жесткости геля гидрофобно модифицированного полимера [11].

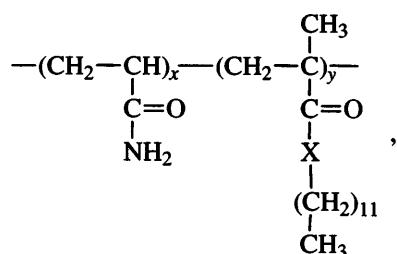
Важным фактором, определяющим физические свойства гелей гидрофобно модифицированных полимеров, является также локальная подвижность узлов сетки, образованных гидрофобными группами.

Цель настоящей работы – определение локальной подвижности гидрофобных узлов сеток физических гелей гидрофобно модифицированного ПАА, содержащего небольшое количество боковых  $C_{12}$  гидрофобных групп. Для этого использовали метод спинового зонда [13, 14].

Определив локальную подвижность в узлах сетки геля, образованных гидрофобными группами, можно сделать вывод о том, зависит ли подвижность от способа связывания боковых гидрофобных групп с основной цепью макромолекулы и от степени ее блочности. На основании полученных данных можно установить, в какой мере реологические свойства определяются локальной подвижностью узлов сетки геля.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали гели гидрофобно модифицированного ПАА, общая формула которого приведена ниже.



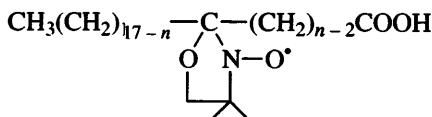
где  $X = NH$  (“амидный” сополимер) или  $O$  (“эфирный” сополимер). При синтезе полимеров в качестве сомономеров вводили акриламид и гидрофобно модифицированные акриламид или метакрилат.

$M_w$  “эфирного” сополимера составляет  $2.5 \times 10^5$ , содержание алкильных групп ( $C_{12}$ ) в нем – 0.4 мол. %, степень блочности  $N_h = 1.31$ .

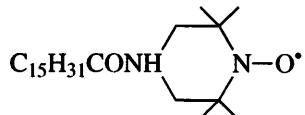
Исследовали также два “амидных” полимера: полимер “амидный 1” с  $M_w = 10.2 \times 10^4$ , содержанием групп  $C_{12}$  – 1 мол. %,  $N_h = 1.4$  и полимер “амидный 2” с  $M_w = 12.7 \times 10^4$ , содержанием групп  $C_{12}$  – 1 мол. %,  $N_h = 2.8$ . Как видно, два последних полимера различаются в основном степенью блочности макромолекул.

Методика синтеза полимеров подробно изложена в работе [11]. В этой же работе подчеркнуто, что в “амидный” полимер вследствие большей гидрофильности его основной цепи можно ввести большее количество одних и тех же гидрофобных групп, чем в “эфирный” полимер.

В качестве спиновых зондов использовали стабильные нитроксильные радикалы:



( $n = 5$  (**5DSA**) и  $16$  (**16DSA**))



**R15**

Времена корреляции вращения  $\tau$  спиновых зондов 5DSA, 16DSA и R15 в гелях гидрофобно модифицированного ПАА и мицеллах ДСН

Полимер	Значения $\tau \times 10^9$ , с		
	5DSA	16DSA	R15
“Эфирный”	7.0	2.1	Зонд не растворяется в геле
“Амидный 1”	6.5	2.1	3.5
“Амидный 2”	7.3	2.0	3.4
Мицеллы ДСН	0.9	0.3	0.4

Эти радикалы, как правило, локализуются в гидрофобных областях сложных молекулярных систем и часто используются для исследования молекулярной динамики мицелл, эмульсий, биологических мембран и комплексов полиэлектролит–ПАВ [13–17]. Выбор разных спиновых зондов, отличающихся формой и размером молекулы, позволил авторам сделать вывод о том, что обнаруженные закономерности молекулярной динамики узлов сеток гелей определяются свойствами исследуемой системы и не зависят от спинового зонда, использованного для их определения.

Методика приготовления гелей, содержащих спиновый зонд, заключалась в следующем. Готовили растворы спиновых зондов в этаноле с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л. Рассчитанное количество раствора спинового зонда помещали в сосуды, и этанол полностью испаряли. Зонд оставался на дне и стенках сосуда. В сосуд помещали навеску полимера и такое количество дистиллированной воды, чтобы концентрация полимера в растворе составляла 2 мас. %. Растворы перемешивали с помощью магнитной мешалки при  $20^\circ\text{C}$  в течение суток (с кратковременным подогревом до  $60^\circ\text{C}$ ). Образовывался гель. За время перемешивания спиновый зонд диффундировал в гидрофобные узлы сетки геля. Концентрация спиновых зондов в геле составляла  $(3\text{--}8) \times 10^{-5}$  моль/л.

Гели полимера, содержащие спиновые зонды, помещали в тонкие стеклянные ампулы (капилляры). Спектры ЭПР регистрировали на серийном ЭПР-спектрометре X-диапазона фирмы “Radiopan” в условиях, далеких от насыщения, при  $20^\circ\text{C}$ . Теоретические спектры спиновых зондов рассчитывали по модели изотропного вращения с помощью программы, описанной в работе [18].

При расчете использовали значения электронно-спиновых параметров нитроксильных радикалов, приведенные ниже. Для зондов 5DSA и 16DSA главные значения  $g$ -тензора:  $g_{xx} = 2.0088$ ,  $g_{yy} = 2.0061$ ,  $g_{zz} = 2.0027$ ; главные значения тензора сверхтонкого взаимодействия ( $A$ -тензора):  $A_{xx} = 6.30 \text{ Гс}$ ,  $A_{yy} = 5.80 \text{ Гс}$ ,  $A_{zz} = 33.6 \text{ Гс}$  [19]. Для зонда R15:  $g_{xx} = 2.0093$ ,  $g_{yy} = 2.0062$ ,  $g_{zz} = 2.0022$ ;  $A_{xx} = 8.0 \text{ Гс}$ ,  $A_{yy} = 6.0 \text{ Гс}$ ,  $A_{zz} = 37.3 \text{ Гс}$  [20].

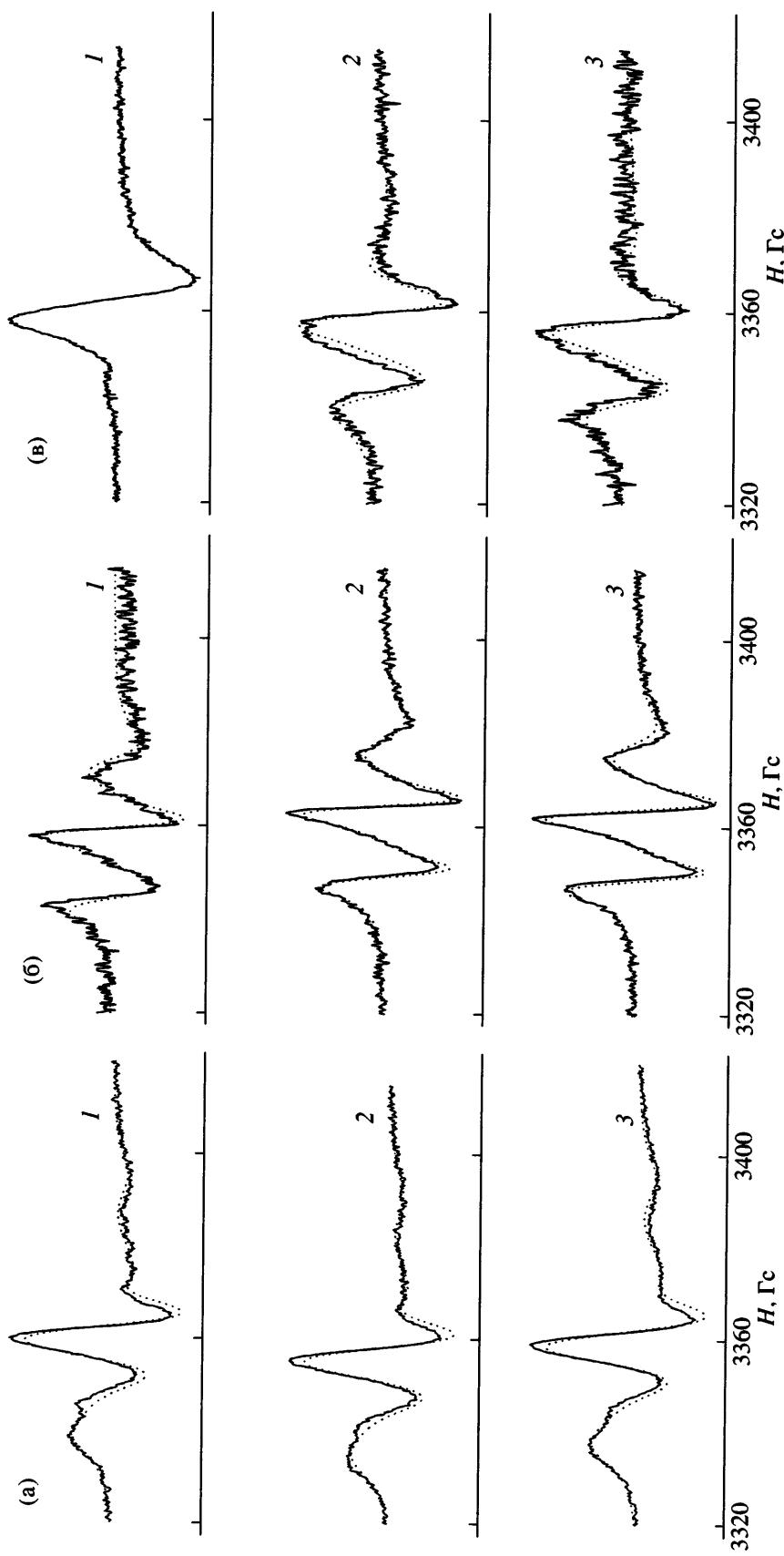
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены экспериментальные и рассчитанные спектры ЭПР зондов 5DSA, 16DSA и R15 в исследуемых гелях.

Зонды 5DSA и 16DSA очень плохо растворяются в воде и в гидрофильных участках сложной полимерной или мицеллярной системы [13]; они локализуются в гидрофобных участках – мицеллах или узлах сетки геля, образованных гидрофобными группами. Наблюдаются хорошо разрешенные спектры, указывающие на то, что зонды растворяются в узлах сетки геля и находятся на таких расстояниях, на которых дипольные и обменные взаимодействия спиновых зондов являются не существенными.

Зонд R15 практически не растворяется в воде; он также локализуется в гидрофобных узлах сеток гелей, состоящих из алкильных групп полимеров “амидный 1” и “амидный 2”. В геле “эфирного” полимера зонд R15 практически не растворяется – наблюдается синглетный спектр, свидетельствующий о больших локальных концентрациях нитроксильного радикала. Можно предположить, что, вследствие малого количества алкильных групп в “эфирном” полимере, размеры гидрофобных областей (узлов сетки геля) недостаточны для того, чтобы зонд R15 локализовался в этих областях. В данном случае не растворившийся в геле зонд R15 находится на дне или стенках ампулы, используемой для регистрации спектров ЭПР.

Экспериментальные спектры зондов 5DSA, 16DSA и R15 удовлетворительно согласуются с рассчитанными. Времена корреляции вращения спиновых зондов в узлах сетки геля, образованных гидрофобными группами макромолекулы, представлены в таблице. Здесь же указаны времена корреляции вращения зондов в водных рас-



**Рис. 1.** Спектры ЭПР спиновых зондов 5DSA (а), 16DSA (б) и R15 (в) в гидрофобных узлах гелей “эфирного” (1), “амидного 1” (2) и “амидного 2” (3) ПАА. Сплошные линии – экспериментальные спектры, штриховые – рассчитанные.

творах додецилсульфата натрия (ДСН) при концентрации ПАВ 50 ммол/л, что значительно выше ККМ (для ДСН в водных растворах ККМ составляет 8.3 ммол/л). Мицеллы ДСН выбраны потому, что их гидрофобное ядро, как и узлы сеток гелей рассматриваемых полимеров, образовано алкильными группами, включающими 12 атомов углерода.

Из результатов, приведенных в таблице, видно, что времена корреляции вращения разных зондов в гидрофобных узлах сеток гелей, сформированных каждым из полимеров, заметно отличаются. Это не удивительно, так как вращательная подвижность спинового зонда определяется не только микровязкостью окружения, но и формой и размером молекулы спинового зонда [13–15]. С другой стороны, времена корреляции вращения каждого зонда в узлах сеток гелей, сформированных разными полимерами, отличаются незначительно. Представляет большой интерес то, что времена корреляции вращения этих зондов намного больше времен корреляции вращения тех же зондов в мицеллах ДСН. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что микровязкость в узлах сеток гелей, образованных гидрофобными группами, не зависит от того, какой гидрофобно модифицированный полиакриламид (“эфирный” или “амидный”) используется для получения геля, и от того, каково содержание алкильных групп и как они распределены по полимерной цепочке (т.е. от степени блочности полимера). Микровязкость определяется только свойствами (подвижность, гидрофобные взаимодействия и др.) алкильных групп, образующих узлы сетки геля. Следует подчеркнуть, что локальная подвижность в узлах сеток гелей, сформированных алкильными группами “эфирного” и “амидных” полимеров, отличается очень мало. В то же время весьма важно, что локальная подвижность алкильных групп, формирующих физические узлы сетки геля, почти на порядок меньше локальной подвижности аналогичных групп в гидрофобном ядре мицеллы ДСН. Столь резкое различие локальной подвижности, очевидно, определяется тем, что гидрофобные группы, образующие узлы сетки геля, ковалентно связаны с макромолекулой. Следует отметить, что аналогичную закономерность (уменьшение локальной подвижности мицеллярной фазы по сравнению со “свободными” мицеллами) наблю-

дали неоднократно при формировании комплексов полиэлектролит–ПАВ [20, 21].

В заключение отметим, что в то время как локальная подвижность в узлах сеток гелей гидрофобно модифицированного ПАА не зависит от степени блочности макромолекулы и способа присоединения гидрофобных групп к основной цепи (через амидную или эфирную группы), модуль упругости гелей существенно зависит от этих факторов [11]. Несомненно, в дальнейшем необходимо провести комплексное исследование, охватывающее влияние таких факторов, как длина гидрофобной группы, концентрация полимера в растворе и в геле, размер узлов и т.д. на локальную подвижность и ее связь с физическими свойствами гелей гидрофобно модифицированных полимеров. Более того, можно ожидать, что узлы сеток гелей могут быть молекулярно-упорядоченными системами (аналогично мицеллярной фазе комплексов полиэлектролит–ПАВ [21]). Учитывая важность этой проблемы, в дальнейшем ей следует уделить особое внимание.

Авторы выражают благодарность О.В. Васильевой за измерение ММ полимеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymers in Aqueous Media: Performance Through Association / Ed. by Glass J.E. Advances in Chemistry Series. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1994. V. 223.
2. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 2. С. 113.
3. Volpert E., Selb J., Canda F. // Polymer. 1998. V. 39. № 4. P. 1025.
4. Shashkina Yu.A., Zaroslov Yu.D., Smirnov V.A., Philipova O.E., Khokhlov A.R., Pryakhina T.A., Churochkin N.A. // Polymer. 2003. V. 44. № 8. P. 2289.
5. Water-Soluble Polymers: Synthesis, Solution Properties, and Applications / Ed. by Shalaby S.W., McCormic C.L., Butler G.D. Washington, DC: Am. Chem. Soc. 1991. V. 467.
6. Ringsdorf H., Venzmer J., Winnik F.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 7. P. 1678.
7. Kujawa P., Goh C.C.E., Calvet D., Winnik F. M. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 18. P. 6387.
8. Yekta A., Xu B., Duhamel J., Adiwidjaja H., Winnik M.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 956.

9. Благодатских И.В., Васильева О.В., Пряхина Т.А., Чурочкина Н.А., Смирнов В.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 1. С. 125.
10. Rogovina L.Z., Vasil'ev V.G., Churochkina N.A., Pryakhina T.I. // Macromol. Symp. 2001. V. 171. P. 225.
11. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Чурочкина Н.А., Пряхина Т.А., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 644.
12. Hill A., Candau F., Selb J. // Progr. Colloid. Polym. Sci. 1991. V. 84. P. 61.
13. Spin Labeling. Theory and Applications / Ed. by Berliner L.J. New York: Acad. Press, 1976.
14. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
15. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
16. Dzikovski B.G., Livshits V.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. № 23. P. 5271.
17. Wasserman A.M., Yasina L.L., Aliev I.I., Doseva V., Baranovsky V.Yu. // Colloid Polym. Sci. 2004. V. 282. № 4. P. 402.
18. Budel D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H. // J. Magn. Reson. A. 1996. V. 120. № 1. P. 155.
19. Gafney B.J., McConnel H.M. // J. Magn. Reson. 1974. V. 16. № 1. P. 1.
20. Wasserman A.M., Kasaikin V.A., Timofeev V.P. // Spectrochim. Acta. A. 1998. V. 54. № 13. P. 2295.
21. Wasserman A.M., Kasaikin V.A., Zakharova Yu.A., Aliev I.I., Baranovsky V.Yu., Doseva V., Yasina L.L. // Spectrocim. Acta. A. 2002. V. 58. № 7. P. 1241.

## Local Mobility in Network Junctions of Gels Based on Hydrophobically Modified Polyacrylamides

**M. V. Motyakin\*, L. L. Yasina\*, N. A. Churochkina\*\*, V. G. Vasil'ev\*\*,  
L. Z. Rogovina\*\*, A. M. Vasserman\*, and A. R. Khokhlov\*\***

\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

\*\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—Spin-probe ESR spectroscopy is employed to study the local mobility in junctions of physical networks in gels of hydrophobically modified polyacrylamides. These junctions are formed owing to self-association of alkyl groups containing 12 carbon atoms. It is shown that, irrespective of the mode of covalent binding between the alkyl groups and the polymer backbone (via either ester or amide groups) and the degree of macromolecule blockiness, the local mobility in the gel network junctions is almost an order of magnitude lower than that in the hydrophobic core of a micelle of a low-molecular-mass surfactant, sodium dodecyl sulfate.