

УДК 541.64:547.256.2

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ¹

© 2007 г. Б. И. Нахманович, Н. И. Пакуро, Е. И. Ахметьева,
Г. И. Литвиненко, А. А. Арест-Якубович

Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 12.12.2006 г.
Принята в печать 28.12.2006 г.

Исследовано влияние солей на поведение водных растворов поли-Н-венилпирролидона, который в отсутствие добавок термочувствительностью не обладает. Введение некоторых солей, например KF, K₂PO₄, K₂CO₃, Na₂SO₄, вызывает появление фазовых переходов, температура которых зависит от природы соли и ее концентрации. Наиболее активные соли (K₂CO₃, Na₂SO₄) уже в умеренных концентрациях (0.3–0.6 моль/л) понижают температуру фазового перехода до 10–20°C.

Водорастворимые поли-Н-вениламиды, такие как поли-Н-венилпирролидон (ПВП) и поли-Н-венилкапролактам (ПВКЛ), находят широкое применение в ряде областей, в том числе в медицине и биотехнологии. Обладая хорошей биосовместимостью с тканями живого организма и низкой токсичностью, эти полимеры привлекают большое внимание исследователей, и их свойства, в том числе поведение их водных растворов в различных условиях, интенсивно изучаются [1, 2]. В последнее время водорастворимые полимеры находят применение в новой перспективной области техники – полученииnanoструктурных металлоксидных покрытий с помощью золь-гель-технологии [3]. Для этой цели существенно, чтобы полимеры обладали термочувствительностью, т.е. способностью при повышении температуры выпадать из раствора, образуя отдельную фазу [4, 5].

Типичным и хорошо изученным термочувствительным полимером является ПВКЛ; температуры фазового разделения в его растворах $T_{\text{ф.р}}$ в зависимости от ММ и концентрации полимера лежат в пределах 32–39°C [2]. В отличие от поли-Н-венилкапролактама ПВП термочувствитель-

ностью в обычных условиях не обладает. Согласно литературным оценкам, $T_{\text{ф.р}}$ данного полимера находится вблизи 170°C [2], что препятствует его применению в рамках золь-гель-технологии. В то же время хорошая способность к комплексообразованию [2], относительно низкая температура термодеструкции, как и доступность ПВП, делают крайне важным нахождение способов придания термочувствительности его растворам. В литературе имеются публикации о наличии фазовых переходов в водных растворах ПВП в присутствии некоторых солей. Так, в работе [6] с помощью ИК-спектроскопии показано, что в системе ПВП–D₂O–1.5 M KF наблюдается фазовый переход при температуре около 30°C. Согласно сообщению [7], Na₂SO₄ также вызывает фазовое разделение в растворе ПВП. Однако никаких сведений о зависимости величины $T_{\text{ф.р}}$ от концентрации соли или о сравнительной активности разных солей в литературе не содержится.

Влияние неорганических солей на свойства водных растворов термочувствительных полимеров подробно исследовали Кирш с сотрудниками на примере ПВКЛ [8–10]. В этих работах было показано, в частности, что в зависимости от природы соли и ее концентрации значение $T_{\text{ф.р}}$ может как повышаться, так и понижаться. Характер и величина эффекта в основном определяются природой аниона и значительно меньше зависят от выбора катиона. Была выделена группа солей, введение которых вызывает устойчивое сниже-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32505).

E-mail: arrest@cc.nifhi.ac.ru (Арест-Якубович Александр Аронович).

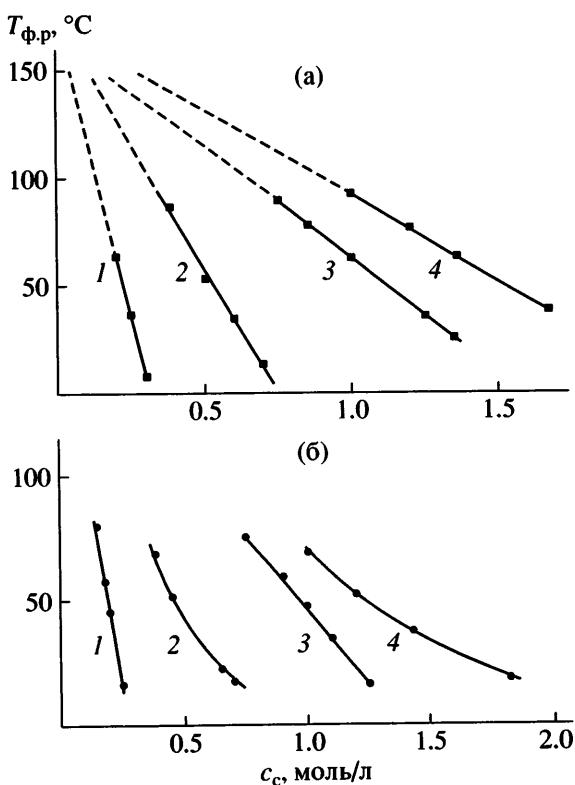


Рис. 1. Зависимость температуры фазового разделения $T_{\phi,p}$ в водных растворах ПВП от концентрации соли Na_2SO_4 (1), K_2CO_3 (2), KH_2PO_4 (3), KF (4). Молекулярная масса ПВП 4×10^4 (а) и 1×10^6 (б).

ние величины $T_{\phi,p}$, пропорциональное концентрации соли. С точки зрения авторов цитируемых работ данный эффект объясняется тем, что соли, принадлежащие к такому типу, образуют с водой прочные ассоциаты, ослабляя водородные связи в полимер-гидратном комплексе и тем самым способствуя "свертыванию" макромолекул за счет гидрофобных взаимодействий. Сходство строения мономерных звеньев ПВКЛ и ПВП, различающихся всего на две группы CH_2 в боковом лактамном цикле, дает основания ожидать, что подобный эффект будет проявляться и в растворах ПВП, хотя для этого, по всей вероятности, может потребоваться более высокая концентрация солей.

В настоящей работе изучено поведение водных растворов ПВП в присутствии ряда солей, которые, согласно данным работ [8–10], вызывают наиболее сильное снижение величины $T_{\phi,p}$ в растворах ПВКЛ. В качестве объектов исследования были использованы два вида ПВП, резко разли-

чающиеся по ММ, равной соответственно 4×10^4 (полимер I) и 1×10^6 (полимер II).

Полученные результаты приведены на рис. 1. Как показывают экспериментальные данные, введение выбранных солей действительно вызывает появление температурно-зависимого фазового разделения в растворах ПВП. Для полимера I (рис. 1а) зависимости $T_{\phi,p}$ от концентрации соли c_s линейны, причем их экстраполяция к $c_s = 0$ для всех солей дает величину, близкую к 170°C , что подтверждает правильность приведенной в литературе оценки $T_{\phi,p}$ раствора ПВП [2]. В то же время такие соли, как NH_4NO_3 и NaCl , даже в концентрации до 3 моль/л не приводят к фазовому разделению вплоть до температуры кипения воды.

Согласно представленным на рис. 1а данным, величина $T_{\phi,p}$ в 1.5 М растворе KF составляет 52°C , что существенно превышает найденную в статье [6] величину $\sim 30^\circ\text{C}$. Однако вследствие применения нетрадиционного для подобных исследований метода ИК-спектроскопии измерения в этой работе проводили при концентрации полимера 20 мас. %, в то время как в данной работе концентрация составляла 1 мас. %. Контрольный опыт, поставленный по нашей методике при концентрации полимера 20 мас. %, дал для 1.5 М раствора KF величину $T_{\phi,p} = 28^\circ\text{C}$, что согласуется с работой [6]. Столь сильная концентрационная зависимость величины $T_{\phi,p}$ нехарактерна для большинства термочувствительных полимеров. Например, в случае ПВКЛ разница в значениях $T_{\phi,p}$ для 1- и 20%-го растворов не превышает 1–2°C [2, 6]. В то же время растворы ПЭО, который, подобно ПВП, практически не является термо-чувствительным полимером ($T_{\phi,p} \approx 100^\circ\text{C}$ [11]), ведут себя аналогичным образом. Так, согласно сообщению [11], в присутствии 0.4 моль/л Na_2HPO_4 величина $T_{\phi,p}$ в 1%-ном растворе ПЭО составляет 50°C и падает до 30°C при концентрации полимера 20 мас. %. Возможно, что сильная концентрационная зависимость $T_{\phi,p}$ вообще свойственна полимерам с $T_{\phi,p} \geq 100^\circ\text{C}$, однако детальных исследований с такими полимерами не проводилось.

Для более высокомолекулярного полимера II (рис. 1б) зависимости носят более сложный характер и в некоторых случаях (при использовании KF, K_2CO_3) нелинейны. При этом значе-

ние $T_{\Phi,p}$ в растворах высокомолекулярного полимера со всеми солями ниже, чем в растворах более низкомолекулярного (при одинаковых величинах c_c).

Для количественной характеристики влияния добавок различной природы на значение $T_{\Phi,p}$ в работах [2, 8–10] использовали величину γ , названную фактором стабилизации полимер–гидратного комплекса и определяемую соотношением $\gamma =$

$$= \frac{\Delta T_{\Phi,p}}{\Delta c}, \text{ где } c - \text{концентрация вводимой добавки.}$$

Очевидно, что в нашем случае значение γ отрицательно, так что в данном контексте более уместно использовать величину $(-\gamma)$, которую можно назвать “фактором дестабилизации”. Величины $(-\gamma)$, найденные для различных солей в растворах полимера I, представлены ниже. Там же для сравнения приведены данные, полученные в работе [9] для растворов ПВКЛ в присутствии тех же солей.

Соль $(-\gamma)$, К л/моль (ПВП/ПВКЛ [9])	NaCl	KF	KH_2PO_4	K_2CO_3	Na_2SO_4
	-10	82/29	106/49	228/43	560/57

Видно, что влияние анионов солей при использовании ПВП соответствует ряду $\text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{CO}_3^{2-} < \text{SO}_4^{2-}$, в то время как в растворах ПВКЛ наблюдается несколько иная зависимость: $\text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{CO}_3^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{SO}_4^{2-}$. В случае ПВП значения параметра $(-\gamma)$ заметно выше, чем в растворах ПВКЛ в присутствии тех же солей. Такие различия хорошо согласуются со сделанным в работе [9] выводом о том, что характер взаимодействия в системе вода–полимер–добавка специфичен, и в каждом конкретном случае зависит от природы участвующих соединений. Одной из причин, обусловливающих отмеченные различия в поведении ПВКЛ и ПВП, может быть разное пространственное строение их макромолекул. ПВКЛ имеет почти полностью синдиотактическую структуру, в то время как в макромолекуле ПВП содержание *rr*-триад составляет всего 33% при 43% *mr*- и 26% *ttt*-триад [2].

Из исследованных солей наиболее сильное влияние оказывает сульфат натрия. Интересно отметить, что близкий по строению метабисульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ вплоть до концентрации соли 2 моль/л не вызывает фазового разделения растворов ПВП ниже точки кипения воды. Эти результаты подтверждают возможность получения на основе ПВП термочувствительных систем, в которых температуру фазового перехода можно

варьировать в широких пределах, изменяя природу добавленной соли и ее концентрацию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры I ($M = 4 \times 10^4$, фирма “Loba Chemie”) и II ($M = 1 \times 10^6$, фирма “Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. Соли ($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) квалификации х.ч. и ч.д.а. также применяли без дополнительной обработки. K_2CO_3 предварительно прогревали в течение 6 ч при 250°C и давлении 10^{-2} мм рт. ст. Значения $T_{\Phi,p}$ определяли, как описано в литературе, визуально с контролем отдельных точек по оптическому поглощению при 500 нм [6, 12]. Скорость нагревания раствора 1 К/мин, концентрация полимера 1 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirsh Yu.E. // Progr. Polym. Sci. 1993. V. 18. № 2. P. 519.
2. Кириш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-ваниламиды. М.: Наука, 1998.
3. Akin Y., Celik E., Sigmund W., Hascicek Y.S. // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2003. V. 13. № 2. P. 2563.
4. Park K., Park H. // The Polymeric Materials Encyclopedia/Ed. by Salomone J.C. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 10. P. 7785.
5. Aseyev V.O., Tenhu H., Winnik F.M. // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 196. P. 1.
6. Maeda Y., Nakamura T., Ikeda I. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 1. P. 217.

7. *DeQueiroz A.A.A., Gallardo A., Roman J.S. // Biomaterials.* 2000. V. 21. № 16. P. 1631.
8. *Kirsh Yu.E., Yanul N.A., Kalninsh K.K., Maslov V.G. // J. Molec. Liq.* 1999. V. 82. № 1. P. 117.
9. *Кириш Ю.Э., Януль Н.А., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. № 2. С. 313.
10. *Кириш Ю.Э., Калниньш К.К. // Журн. прикл. химии.* 1999. Т. 72. № 8. С. 1233.
11. *Ataman M. // Colloid Polym. Sci.* 1987. V. 265. № 1. P. 19.
12. *Нахманович Б.И., Урман Я.Г., Кристальныи Э.В., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б.* 2003. Т. 45. № 6. С. 978.

Thermal Sensitivity of Aqueous Poly(N-vinylpyrrolidone) Solutions Containing Salts

**B. I. Nakmanovich, N. I. Pakuro, E. I. Akhmet'eva,
G. I. Litvinenko, and A. A. Arrest-Yakubovich**

*State Scientific Center of the Russian Federation, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow 105064 Russia
e-mail: arrest@cc.nifhi.ac.ru*

Abstract—The effect of salts on the behavior of aqueous solutions of poly(N-vinylpyrrolidone), which is known to show no thermal sensitivity in the absence of additives, has been studied. The introduction of some salts, for example, KF, KH₂PO₄, K₂CO₃, and Na₂SO₄, leads to the occurrence of phase transitions. The corresponding phase transition temperatures depend on the nature and concentration of salts. Even moderate concentrations (0.3–0.6 mol/l) of the most active salts (K₂CO₃ and Na₂SO₄) are shown to reduce the phase transition temperature down to 10–20°C.

Сдано в набор 10.01.2007 г.

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Тираж 247 экз.

Подписано к печати 21.03.2007 г.

Усл. кр.-отт. 6.0 тыс.

Зак. 118

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}

Уч.-изд. л. 24.0

Бум. л. 12.0

Учредители: Российской академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерperiодика"

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6