

УДК 541(64+49): 539.199

А.В.Дудкина, А.А.Зайка (5 курс, каф. ЭФ),  
Р.Ю.Смыслов, к.ф.-м.н., н.с. (ИВС РАН)

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Методами современной химии можно синтезировать разнообразные пары комплементарных полимеров, т. е. таких, функциональные группы которых обладают сродством друг к другу, а геометрическое строение самих макромолекул не создает препятствий для образования достаточно большого числа межмолекулярных связей в расчете на цепь. Известно, что в растворах комплементарные макромолекулы склонны собираться в ассоциаты, которые характеризуются относительно высокой стабильностью даже в разбавленных растворах. Продукты подобных реакций между макромолекулами носят название интерполимерных комплексов (ИПК). В живой природе реакции между комплементарными макромолекулами и продукты этих реакций играют важную роль. В связи с этим изучение реакций между синтетическими комплементарными макромолекулами и их продуктов – ИПК представляется весьма важным; познание фундаментальных закономерностей подобных реакций и свойств их продуктов позволит управлять процессами комплексообразования между макромолекулами в живых организмах и направленного воздействия на их функционирование с помощью полимерных реагентов. В связи с этим значительный интерес представляет изучение стабильности ИПК в зависимости от изменений окружающей среды – таких, как изменение температуры, pH, ионной силы раствора.

Значительное влияние на комплексообразующую способность полимеров оказывает модификация их состава, а именно, введение сомономерных звеньев. Такие макромолекулы, состоящие из звеньев различной природы, могут приобрести принципиально новые функциональные характеристики. ИПК, сформированные на основании сополимеров, благодаря расширению диапазона своих полезных свойств, находят широкое применение в технологии и медицине.

Целью данной работы являлось изучение межмакромолекулярных взаимодействий поли-N-винилкапролактама (ПВК) и сополимеров на его основе с поликарбоновыми кислотами. ПВК обладает такими свойствами как хорошая растворимость, способность образовывать прочные комплексы с низко- и высокомолекулярными соединениями, термочувствительность, что делает его интересным объектом для исследования. Особый интерес вызывает изучение стабильности ИПК (со)полимеров ВК с поликарбоновыми кислотами при изменении pH раствора в зависимости от природы введенных в состав ПВК сомономерных звеньев. Данные, полученные в результате такого исследования, могут быть использованы для определения оптимальных условий функционирования рассматриваемых материалов, что весьма актуально как для развития фундаментальных представлений о свойствах полимерных систем, так и для их практического использования.

В данной работе исследовались водные растворы полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот, а также ПВК и его сополимеров с кротоновой кислотой (КК) и гидроксипропилметакриламидом (ГПМА). Изучалась внутримолекулярная подвижность макромолекул ПАК, ПМАК, ПВК и П[ВК-КК] в водном растворе при увеличении мольного соотношения ПВК/ПАК, ПВК/ПМАК, П[ВК-ГПМА]/ПАК, П[ВК-ГПМА]/ПМАК, П[ВК-КК]/ПАК, ПАК/П[ВК-КК] и ПАК/ПВК для определения условий формирования ИПК. Также изучалась стабильность ИПК (со)полимеров ВК с поликарбоновыми кислотами в зависимости от состава (со)полимера при изменении pH раствора.

Для изучения внутримолекулярной подвижности взаимодействующих полимерных цепей использовался метод поляризованной люминесценции. Для этого были изучены водные растворы полимеров, содержащих ковалентно присоединённые люминесцентные метки (ЛМ) антраценовой природы. (Люминесцентно меченый компонент обозначен символом \*.) Одним из преимуществ данного метода является то, что он позволяет выделить поочередно каждый из компонентов, составляющих многокомпонентную полимерную систему, с помощью ЛМ и исследовать его динамические характеристики.

Время релаксации, характеризующее внутримолекулярную подвижность полимерных цепей в растворе, определяется по формуле:

$$\tau_{\text{ВМП}} = (1/P_0' + 1/3)3\tau_{\text{ф}} / (1/P - 1/P_0'),$$

где  $1/P$  – обратная величина поляризации люминесценции,  $1/P_0'$  характеризует амплитуду высокочастотных крутильно-колебательных движений ЛМ,  $\tau_{\text{ф}}$  – длительность люминесценции.

Результаты, полученные в ходе работы, представлены ниже.

Таблица 1. Время  $\tau_{\text{ВМП}}$  индивидуальных макромолекул в водных растворах, нс

ПАК*	ПМАК*	ПВК*	П[ВК-КК(10%)]*
10	34	25	44

Таблица 2. Время  $\tau_{\text{ВМП}}$  макромолекул в ИПК, сформированных в водных растворах, нс

ПАК* ПВК	ПАК ПВК*	ПАК* П[ВК- КК(10%)]	ПАК П[ВК- КК(10%)]*	ПАК* П[ВК- ГПМА(10%)]	ПМАК* ПВК	ПМАК* П[ВК- ГПМА(10%)]
500	460	1000	260	1100	130	200

Сравнение данных, полученных для двухкомпонентной полимерной системы (табл. 2) и индивидуальных макромолекул (табл. 1), показывает значительное увеличение  $\tau_{\text{ВМП}}$  при взаимодействии поликарбоновых кислот с (со)полимерами на основе ВК по сравнению с  $\tau_{\text{ВМП}}$  для индивидуальных макромолекул. Это увеличение  $\tau_{\text{ВМП}}$  происходит для обоих компонентов в полимерной системе. Перечисленные факты свидетельствуют об образовании ИПК.

*Выводы.* Методом поляризованной люминесценции определены времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность макромолекул ПАК, ПВК и сополимеров на его основе в водных растворах. На основе анализа изменений времен релаксации показано, что макромолекулы ПВК и сополимеров на его основе образуют ИПК с поликарбоновыми кислотами в водном растворе. На компактизацию структуры также указывает появление второго релаксационного процесса (кроме внутримолекулярной подвижности) – вращения как целого для ИПК, образованного ПМАК малой молекулярной массы. Изучено влияние сомономерных звеньев, введенных в состав ПВК, на стабильность комплексов с молекулами поликарбоновой кислоты при ионизации карбоксильных групп поликислоты. Анализ обратной величины поляризации люминесценции показывает, что комплекс ПАК/ПВК должен быть более стабильным при изменении pH, в то время как наиболее компактным должен быть комплекс ПАК с сополимером П[ВК-КК]. Введение в состав ПВК сомономерных звеньев ГПМА не влияет на стабильность комплекса. Полученные данные могут иметь практическое значение, т. к. можно предположить, что звенья ГПМА могут служить для нековалентного присоединения каких-либо функциональных группировок (например, физиологически активных веществ, лекарственных препаратов), не нарушая при этом стабильность ИПК.

Смыслову Р.Ю. приятно выразить свою благодарность Фонду содействия отечественной науке.