

УДК 541.64:536.7

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ОКСИРАН- И КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ

В.Н. Кижняев, Ф.А. Покатилов, Е.В. Акамова

Иркутский государственный университет, г. Иркутск

Макромолекулярными реакциями полиакриловой и полиметакриловой кислот с полиметилметакрилатом и поли-N-винилкапролактамом, содержащими в структуре «якорные» оксирановые фрагменты, синтезированы амфифильные сетчатые парные полимеры, образующие в водных средах полиэлектrolитные гидрогели.

Ключевые слова: полиакриловая и полиметакриловая кислоты, оксирансодержащие полимеры, парные полимеры, гидрогели
DOI 10.26456/vtchem2019.1.5

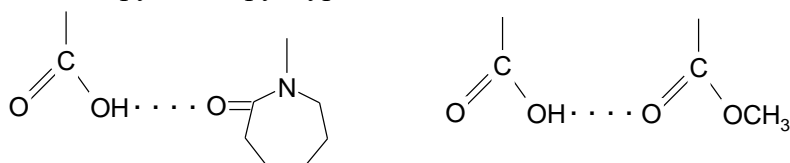
Одним из широко практикуемых подходов к созданию «умных» полимерных материалов, проявляющих способность к целенаправленному изменению свойств под воздействием внешних факторов, является синтез макромолекулярных структур с определенным гидрофильно-гидрофобным балансом [1-3]. Тип и выраженность чувствительности на изменения характеристик окружающей среды у амфифильных полимеров определяется природой и соотношением составляющих макромолекулы гидрофильных и гидрофобных структурных фрагментов. Так, фазовое состояние водных систем (растворов, гидрогелей) полимеров, содержащих мономерные звенья непредельных кислот (например, акриловой (АК) или метакриловой (МАК)), определяется значением рН среды [4, 5]. Присутствие же в макромолекулярной структуре звеньев N-винилкапролакта (ВКЛ) способствует проявлению подобными системами термочувствительных свойств [6, 7]. Структурное многообразие рН- и термочувствительных полимеров на основе АК, МАК и ВКЛ определяется не только их композиционным составом, но и топологией макромолекул. Наряду с линейными статистическими и блок-сополимерами соответствующую чувствительность к внешним воздействиям проявляют разветвленные привитые и сетчатые сополимеры [8-11], получаемые различными вариантами полимеризационного подхода синтеза высокомолекулярных соединений. Полимерные соединения на основе указанных мономеров получили широкое распространение в фармакологии для направленной доставки и контролируемого выделения лекарственных препаратов в живом организме [12, 13].

натрия; контроль за рН среды проводили с использованием иономера ЭВ–74.

Вискозиметрическое исследование реакции между полимерами осуществляли путем прерывания реакции в разные промежутки времени до момента начала гелеобразования, разбавления реакционной массы ДМФА до суммарной концентрации полимеров 1.0 г/дл и измерения вязкости раствора. Все вискозиметрические измерения, включая вискозиметрическое титрование растворов ПАК(ПМАК) растворами ПВКЛ и ПММА в ДМФА (концентрация полимеров 1 г/дл) проводили с помощью капиллярного вискозиметра с висязим уровнем при 25 °С. Расчет аддитивных значений приведенных вязкостей растворов смесей полимеров при их различном соотношении проводили в соответствии с методикой [17].

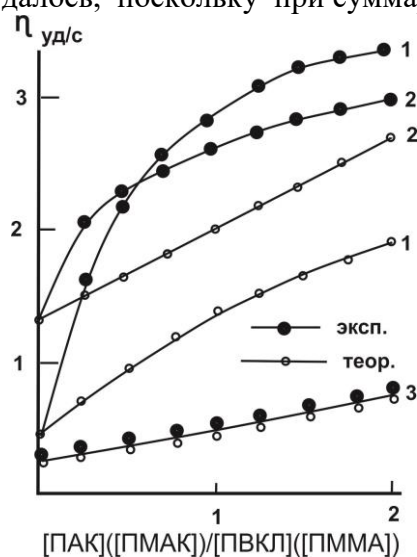
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В основе ковалентного связывания макромолекул в смесях ПАК(ПМАК) с модифицированными ПВКЛ(ПММА), как указано выше, лежит общая реакция между карбоксильными и оксиановыми функциональными группами. Однако в рассматриваемых системах реакции «якорных» фрагментов, протекающей с заметной скоростью при повышенных температурах, предшествует образование между полимерными реагентами интерполимерных комплексов (ИПК), стабилизированных водородными связями с участием протонодонорных карбоксильных групп полимерных кислот и протоноакцепторных карбонильных групп в структуре ПВКЛ и ПММА.



В то же время, авторами работы [18] было продемонстрировано, что в среде ДМФА процессы комплексообразования с участием ПАК и ПМАК имеют некоторые различия, и данные вискозиметрии настоящего исследования являются подтверждением этого. Так, смеси ПАК с ПВКЛ и ПММА в ДМФА при комнатной температуре образуют гомогенные системы, для которых значения экспериментально определяемых приведенных вязкостей превосходят расчетные аддитивные значения при любых соотношениях полимеров, что является свидетельством инерполимерного взаимодействия между компонентами (рис. 1). Причем, для системы ПАК–ПВКЛ проявляется наибольшая разница экспериментальных и расчетных величин, что указывает на более сильное взаимодействие между полимерными компонентами.

Для системы ПМАК–ПВКЛ измерить аналогичные вязкостные характеристики не удалось, поскольку при суммарных концентрациях

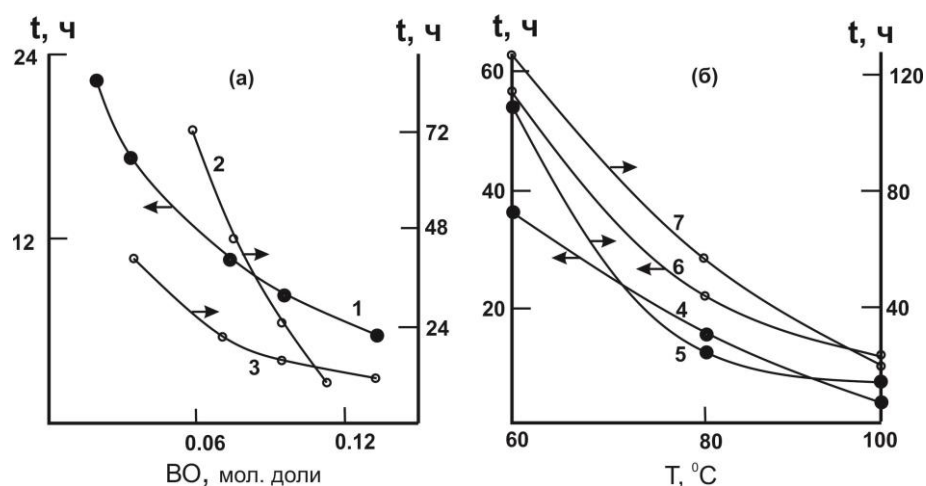


Р и с. 1. Зависимость приведенной вязкости растворов смесей ПАК с ПВКЛ (1), ПММА (2) и смеси ПМАК с ПММА (3) в ДМФА при 25 °С от массового соотношения компонентов

ПМАК с ПВКЛ в смеси ниже 5 г/дл образующийся ИПК выделяется в отдельную фазу в виде нерастворимого в ДМФА, даже при повышенных температурах, осадка. При более высоких концентрациях полимерных компонентов (10 г/дл и выше) формирование ИПК ПМАК–ПВКЛ визуально проявляется в образовании гомогенного геля в момент смешения растворов полимеров при комнатной температуре. При повышении температуры до 40-80 °С (температурный режим получения парных полимеров) вследствие разрушения системы водородных связей ИПК диссоциирует, и реакционная масса превращается в гомогенный вязкий раствор. Для системы ПМАК–ПММА результаты вискозиметрии продемонстрировали отсутствие интерполимерного взаимодействия между компонентами при комнатной температуре, на что указывает совпадение экспериментальных и расчетных значений приведенной вязкости при различных соотношениях полимеров (рис. 1, кривая 3).

Отмеченные закономерности, проявляющиеся при смешении полимерных реагентов, накладывают отпечаток и на процесс макромолекулярных реакций, протекающих при повышенных температурах с участием уже карбоксильных и оксирановых функциональных групп. Ковалентное связывание разнородных макромолекул, сопровождающееся формированием сетчатой структуры парных полимеров, визуально проявляется в гелеобразовании реакционной смеси. Причем, время потери текучести (t) реакционной

системой определяется природой, как полимерной кислоты, так и оксирансодержащего участника реакции. Так, если времена потери текучести реакционными системами ПАК–ПВКЛ и ПМАК–ПВКЛ при идентичных условиях осуществления реакций сопоставимы и измеряются часами, то продолжительность процесса формирования пространственной сетки парного полимера при взаимодействии ПАК или ПМАК с ПММА измеряется уже сутками (рис. 2). Причем, наиболее медленно сетчатая структура формируется в системах с участием ПМАК (t составляет 4-8 суток при одинаковом содержании «якорных» звеньев ВО в макромолекулах ПММА).

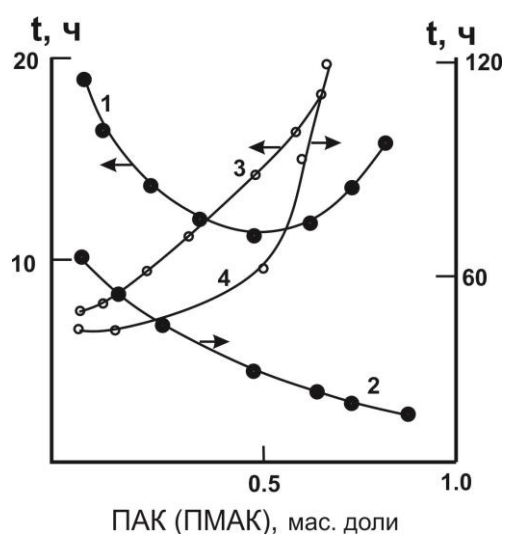


Р и с. 2. Зависимость времени потери текучести t реакционными системами ПМАК – ПВКЛ (1, 4), ПАК – ПММА (2, 5), ПМАК – ПВКЛ (3, 6) и ПМАК – ПММА (4, 7) в ДМФА от содержания звеньев ВО в модифицированных ПВКЛ и ПММА (1-3) (а) и от температуры реакции (4-7) (б)

Наблюдаемая тенденция изменения временных параметров макромолекулярных реакций может быть свидетельством того, что в смесях ПАК(ПМАК) с ПВКЛ и в существенно меньшей степени в смеси ПАК с ПММА, даже, при повышенных температурах, вероятно, сохраняется некое интерполимерное взаимодействие между разнородными макромолекулами, приводящее к их лучшей совместимости. Следствием этого является более глубокое взаимопроникновение разнородных полимерных клубков, участие большего числа «якорных» групп в образовании межмолекулярных ковалентных связей и меньшая продолжительность процесс формирования пространственной сетки образующегося парного полимера. Несмотря на различия в абсолютных величинах времен потери текучести реакционными системами для всех пар реагирующих

полимеров, вполне ожидаемо, проявляется обратная зависимость значений данного параметра от содержания «якорных» оксирановых циклов в макромолекулах модифицированных ПВКЛ и ПММА (рис. 2, кривые 1-3) и температуры проведения реакции (кривые 4-7).

Тенденции же в изменении временных характеристик гелеобразования при различном содержании ПАК и ПМАК в реакционной смеси отличаются. Специфическое взаимодействие между ПАК и ПВКЛ, вероятно, способствует более быстрому гелеобразованию в реакционной системе при соблюдении эквивалентности массовых соотношений макромолекулярных реагентов (рис. 3, кривая 1), в то время как для системы ПАК–ПММА значения времен потери текучести монотонно уменьшаются при увеличении доли ПАК в смеси полимеров (кривая 2).

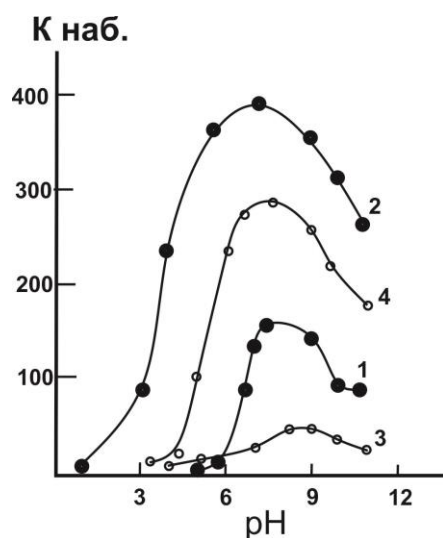


Р и с. 3. Зависимость времени потери текучести t реакционными системами ПМАК – ПВКЛ (1), ПАК – ПММА (2), ПМАК – ПВКЛ (3) и ПМАК – ПММА (4) в ДМФА при 80 °С от массовой доли ПМАК в исходной смеси полимеров

В реакциях же ПМАК, как с модифицированным ПВКЛ, так и ПММА, с увеличением содержания карбоксилсодержащей компоненты в смеси проявляется обратная картина (рис. 3, кривые 3, 4). Следует отметить, что при макромолекулярных реакциях процесс формирования парного полимера не заканчивается в момент гелеобразования в реакционной системе; взаимодействие «якорных» функциональных групп продолжается внутри пространственной сетки еще 5-10 суток в зависимости от пары реагирующих полимеров, способствуя увеличению степени сшивки между разнородными макромолекулами. Как и процесс образования первичной пространственной сетки, так и окончательное

формирование сетчатой структуры парных полимеров с наибольшей скоростью протекает в системе ПАК–ПВКЛ.

Таким образом, в результате реакции между полимерными карбоновыми кислотами и оксирансодержащими модифицированными ПВКЛ и ПММА получены сетчатые парные полимеры, склонные к ограниченному набуханию, в том числе и в водных средах. Однако образование гидрогелей с высокой степенью набухания характерно только для парных полимеров, в которых мономерные звенья кислотной компоненты находятся в ионизованном состоянии (т. е. при повышенных значениях рН водных сред) (рис. 4). В противном случае, образование межмолекулярных водородных связей между карбоксильными и карбонильными функциональными группами способствует формированию дополнительных узлов связывания макромолекул в сетчатой структуре и, как следствие, весьма ограниченному набуханию парных полимеров в воде (область коллапсирования гидрогелей при $\text{pH} < 5$).

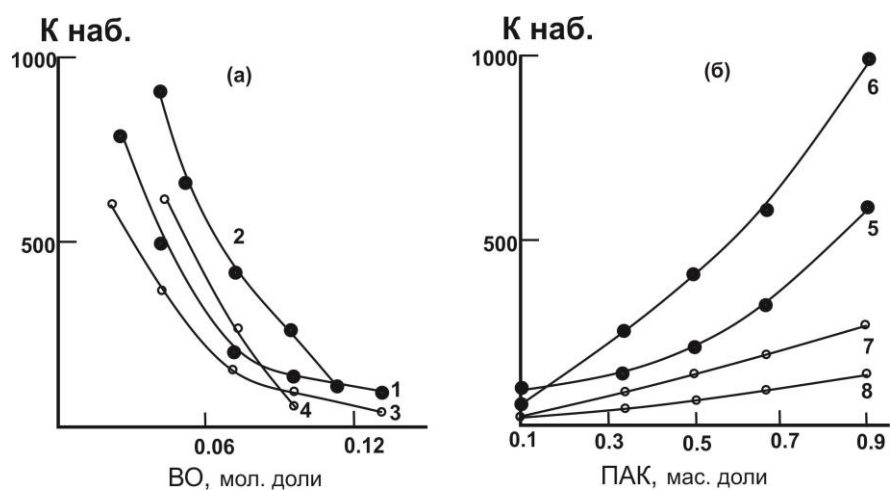


Р и с. 4. Зависимость степени набухания парных полимеров ПАК–ПВКЛ (1), ПАК–ПММА (2), ПМАК–ПВКЛ (3) и ПМАК–ПММА (4) в воде при 25 °С от рН среды

Исключение составляют парные полимеры ПАК–ПММА, гидрогели которых сохраняют высокую степень водопоглощения при более низких значениях рН (рис. 4, кривая 2). Следует отметить, что амплитуда изменения степени набухания гидрогелей при варьировании рН среды существенно выше для парных полимеров с участием ПММА, нежели ПВКЛ, независимо от природы кислотной компоненты. Вероятно, существующее более сильное межмолекулярное взаимодействие в исходных системах ПАК(ПМАК) – ПВКЛ приводит к

формированию более жесткой пространственной сетки. Кроме того, на амплитуду набухания гидрогелей парных полимеров в зависимости от pH среды оказывает влияние гидрофильно-гидрофобный баланс в структуре полимерной кислоты. Парные полимеры на основе более гидрофобной ПМАК характеризуются меньшей способностью к водопоглощению (рис. 4, кривые 3, 4).

Общей закономерностью для всех изученных систем является уменьшение степени набухания ионизованных парных полимеров в воде с увеличением содержания «якорных» оксиановых групп в структуре модифицированных ПВКЛ и ПММА и снижением доли полимерной кислоты в исходной реакционной системе (соответственно, и в структуре интерполимера) (рис. 5).



Р и с. 5. Зависимость степени набухания парных полимеров ПАК–ПВКЛ (1, 5), ПАК–ПММА (2, 6), ПМАК–ПВКЛ (3, 7) и ПМАК–ПММА (4, 8) в воде при 25 °С от мольного содержания звеньев ВО в модифицированных ПВКЛ и ПММА (1-4) (а) и массовой доли ПМАК в парном полимере (5-8) (б)

Обе тенденции в изменении сорбционных свойств парных полимеров вполне логичны, поскольку в первом случае обусловлены формированием более жесткой сетчатой структурой, а во втором – снижением доли гидрофильной компоненты в составе образующегося интерполимера.

К сожалению, предполагаемую для водных систем с участием ПВКЛ термочувствительность гидрогели на основе ионизованных парных полимеров не проявили, даже, при низком содержании (0.06-0.2 масс. долей) в их структуре макромолекул ПАК или ПМАК. Вероятно, повышенная гидрофильность звеньев полимерных кислот в солевой форме компенсирует гидрофобные взаимодействия капролактамных

циклов, возникающие при повышении температуры и приводящие к резкому коллапсированию гидрогелей на основе сетчатого ПВКЛ.

Таким образом, посредством реакционного смешения полимеров неионогенной и полиэлектролитной природы получены амфифильные сетчатые полимерные системы, отличительной особенностью структуры которых является то, что она сформирована из ковалентно связанных разных по природе макромолекул. Подобные пространственные сетчатые структуры получили название «conetworks» и представляют собой фактически сшитый блок-сополимер [19].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Иркутской области, проект № 17-43-380005/18.

Список литературы

1. Aseyev V.O., Tenhu H., Winnik F.M. // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 196. P. 1.
2. Galaev I.Yu., Mattiasson B. Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine. CRC Press, 2007.
3. Kumara A., Srivastava A., Galaev I.Yu., Mattiasson B. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1205.
4. Elliott J.E., Macdonald M., Nie J., Christopher N. Bowman C.N. // Polymer. 2004. V. 45. P. 1503.
5. Naficy S., Razal J.M., Whitten Ph.G., Wallace G.G, Spinks G.M. // J. Polym. Sci., Part B. 2012. V. 50. P. 423.
6. Imaz A., Forcada J. // J. Polym. Sci., Part A. 2008. V. 46. P. 2510.
7. Liu R., Fraylich M., Saunders B.R. // Colloid Polym. Sci. 2009. V. 287. P. 627.
8. Yang Y.Q., Zheng L.S., Guo X.D., Qian Y., Zhang L.J. // Biomacromolecules. 2011. V. 12. P. 116.
9. Ahmed A.F., Zakaria K.M. // Colloid. Polym. Sci. 2014. V. 292. P. 3301.
10. Peng D., Zhang X., Feng C., Lu G., Zhang S., Huang X. // Polymer. 2007. V. 48. P. 5250.
11. Jiang X., Lu G., Feng C., Li Y. Huang X. // Polym. Chem. 2013. V. 4. P. 3876.
12. Chen Q., Yang W.W., Shen P., Cao Q.R., Lee B. J., Cui J.H. // Arch. Pharm. Res. 2016. V. 39. P. 811.
13. Mundargi R.C., Rangaswamy V., Aminabhavi T.M. // J. Microencapsulat. 2011. V. 28. P. 384.
14. Аскадский А.А. // Успехи химии. 1999. Т. 68, №4. С. 349.
15. Reiss G. // Prog. Polym. Sci. 2003. V.28. № 7. P. 1107.
16. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Вильянен Д. В., Гросс В. И., Эдельштейн О. А. // Высокомолек. соед. Б. 2018. Т. 60, № 1. С. 72.
17. Бельникевич Н.Г., Будтова Т.В., Николаева О.В., Веснеболотская С.А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 2. С. 341.

18. Ануфриева Е.В., Рамазанова М.Р., Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Некрасова Т.Н., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. №6. С. 1186.
19. G. Erdodi, J. P. Kennedy, Progr. Polym. Sci. 31 (1) (2006) 1-18.

THE MACROMOLECULAR REACTIONS BETWEEN OXIRANE- AND CARBOXYLCONTAINING POLYMERS

V.N. Kizhnyaev, F.A. Pokatilov, E.V. Akamova

Irkutsk State University, Irkutsk

Macromolecular reactions of polyacrylic and polymethacrylic acids with polymethyl methacrylate and poly-N-vinylcaprolactam, containing anchor oxirane fragments in the structure, synthesized amphiphilic network paired polymers prone to limited swelling in aqueous media to form polyelectrolyte hydrogels.

Keywords: *polyacrylic and polymethacrylic acids, oxirane-containing polymers, paired polymers, hydrogels*

Об авторах:

КИЖНЯЕВ Валерий Николаевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией полимеризационных процессов Института нефте- и углехимического синтеза при Иркутском государственном университете, e-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru

ПОКАТИЛОВ Федор Анатольевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории полимеризационных процессов Института нефте- и углехимического синтеза при Иркутском государственном университете, e-mail: pfa72@rambler.ru

АКАМОВА Елена Владимировна – аспирант кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов Иркутского государственного университета, e-mail: ibm-95@mail.ru